

Вильгельмъ Оствальдъ.

ЭВОЛЮЦІЯ основныхъ проблемъ химіи.

ПЕРЕВОДЪ

М. И. Прозина. Е. В. Раковского и Е. И. Шпитальскаго.

ПОДЪ РЕДАКЦІЕЙ

Е. И. Шпитальскаго

съ измѣненіями и дополненіями, внесенными авторомъ во второе
нѣмецкое изданіе.



МОСКВА—1909.

Типо-литогр. „Русскаго Товарищества“ печ. и издат. дѣла.
Чистые пр., Мыльниковъ пер., соб. д. Телефоны: 18-35 и 53-95.

Предисловіе редакціи.

Главный интересъ при изученіи той или другой науки представляетъ ясное и реальное пониманіе законовъ, имѣющихъ мѣсто въ данной наукѣ, а также преемственной связи, объединяющей эти законы въ одно цѣлое. Въ большинствѣ случаевъ это пониманіе дается только послѣ детальнаго изученія сложнаго фактическаго матеріала, такъ что отъ людей, не занимающихся данной наукой специально, ускользаетъ наиболѣе интересное въ ней. Большую помощь можетъ оказать въ этомъ случаѣ книга, въ которой безъ особеннаго обремененія читателя отдѣльными фактами излагаются основные управляющіе ими законы. Особенно все это относится къ химіи, въ которой матеріалъ слишкомъ обширенъ, разнообразенъ и, большею частью, мало извѣстенъ изъ повседневной жизни.

Немалое вліяніе на ясность и простоту пониманія законовъ природы оказываетъ слишкомъ медленно обыкновенно вырабатывающееся сознаніе того, что эти законы не есть ничто апріорно-сановляющее, а представляютъ собой плодъ ассоціирующей и обобщающей дѣятельности человѣческаго же ума, изучающаго реальные факты. Въ этомъ отношеніи большимъ преимуществомъ обладаетъ историческій методъ изложенія той или другой науки, гдѣ читатель непосредственно видитъ, какіе именно факты и какими путями привели къ открытію данныхъ законовъ. То, что при этомъ читателю приходится знакомиться и со случавшимися отклоненіями отъ правильнаго пути въ развитіи той или другой идеи и даже заблужденіями, только помогаетъ ему еще лучше разобраться въ окончательныхъ выводахъ, укрѣпляетъ указанное выше сознаніе и пробуждаетъ самостоятельную мысль. Важно при этомъ, чтобы изли-

шніа историческіа деталі не заслоняли собою логическоі послѣдовательности въ развитіи идей.

Такое удачное изложеніе эволюціи основныхъ проблемъ химіи представляетъ собою книга Вильгельма Оствальда, отличающаяся отъ обыкновенной исторіи химіи тѣмъ, что, проводя читателя черезъ всѣ стадіи развитія даннаго понятія или закона отъ возникновенія его вплоть до современнаго состоянія, авторъ старается показать главнымъ образомъ преемственную связь между отдѣльными стадіями.

Еще однимъ очень важнымъ достоинствомъ обладаетъ книга Оствальда. Въ изученіи химическихъ явленій сыграла большую роль такъ называемая атомистическая гипотеза строенія веществъ. Насколько плодотворно вліяніе такой общей гипотезы въ рукахъ учонаго, когда онъ во всеоружіи фактическихъ, независимыхъ отъ гипотезы знаній пользуется помощью гипотетическихъ представленій, просто какъ болѣе образнымъ и легкимъ методомъ мышленія, настолько же вредно вліяніе гипотетическихъ представленій, когда они передъ ищущимъ знанія человекомъ заслоняютъ собою дѣйствительныя закономѣрныя соотношенія. Последнее относится главнымъ образомъ къ лицамъ, какъ приступающимъ только что къ спеціальному изученію химіи, такъ и интересующимся химіей болѣе или менѣе издали. Въ обоихъ случаяхъ бываетъ часто такъ, что послѣ знакомства съ атомистической гипотезой (выдвигаемой въ большинствѣ руководствъ почему-то еще на первый планъ) интересъ къ дальнѣйшему изученію самихъ химическихъ явленій ослабѣваетъ. Въмѣсто него остается впечатлѣніе, что, стоитъ только представить себѣ, какъ всевозможныя атомы вступаютъ между собою во всевозможныя соединенія, и вотъ — вся химія и, далѣе, что если когда-нибудь атомистическая гипотеза окажется невѣрной, то и отъ химіи, какъ науки, ничего не останется. Въ высшей степени заслуживаетъ поэтому вниманія проводимая Оствальдомъ вездѣ и всегда тенденція отдѣлать самыя явленія природы и управляющіе ими дѣйствительныя законы отъ того или другого толкованія ихъ съ помощью той или другой болѣе или менѣе ис-

куственной гипотезы. Та же тенденція проходитъ красной нитью черезъ все изложеніе эволюціи основныхъ проблемъ химіи въ предлагаемой книгѣ. Въ этомъ смыслѣ послѣдняя должна представлять большой интересъ для лицъ упомянутыхъ выше категорій.

Но не менѣе интересной, какъ въ связи съ изложеннымъ выше, такъ и сама по себѣ, должна быть предлагаемая книга и для людей, посвященныхъ въ научную химію. Являясь великимъ дополненіемъ къ существующимъ сочиненіямъ по исторіи химіи, книга Оствальда обладаетъ нѣкоторыми существенными преимуществами. Вслѣдствіе удобнаго подбора и группировки фактовъ она даетъ очень цѣльную и связанную картину развитія всѣхъ главныхъ законовъ химіи. Кратко, но очень рельефно, очерчены въ ней отдѣльныя историческія эпохи и личности. Волѣе подробно сравнительно съ другими сочиненіями ¹⁾ въ книгѣ Оствальда изложена исторія болѣе новыхъ главъ химіи, какъ электрохимія и химическая динамика.

Руководясь желаніемъ предупредить возможные недоразумѣнія, мы сочли необходимымъ отступить отъ точнаго перевода заглавія книги. Заглавіе ея въ первомъ нѣмецкомъ изданіи—*Leitlinien der Chemie* замѣнено самимъ авторомъ при второмъ изданіи на—*Der Werdegang einer Wissenschaft*. Помимо трудности точной и полной передачи на рускій языкъ слова *Werdegang*, послѣднее, слишкомъ ужъ общее заглавіе могло бы, быть можетъ, ввести читателя въ заблужденіе. Надѣмся, что заглавіе „Эволюція основныхъ проблемъ химіи“ точнѣе другихъ передаетъ содержаніе книги.

¹⁾ Исключая, конечно, спеціальныя не существующія въ русскомъ переводѣ сочиненія того же автора: *Geschichte der Elektrochemie* и отдѣлъ *Geschichte der Verwandtschaftslehre* во второй части второго тома *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*. См. также И. А. Каблуковъ *Очерки изъ исторіи электрохиміи за XIX вѣкъ*. Москва, 1901.

Предисловіе автора къ первому нѣмецкому изданію.

На слѣдующихъ страницахъ я попытался изложить исторію развитія главнѣйшихъ идей и понятій научной химіи, причемъ, насколько я могъ, я старался въ своемъ краткомъ изложеніи дать мѣсто только всему существенному и независимому отъ внѣшнихъ историческихъ случайностей. Избранная мною форма изложенія, въ видѣ ряда лекцій, явилась слѣдствіемъ того, что заключающееся въ этой книгѣ мнѣ и на самомъ дѣлѣ пришлось два раза читать передъ аудиторіей. Первый разъ это было осенью 1905-го года при Технологическомъ институтѣ въ Бостонѣ (Institute of Technology in Boston), второй разъ— въ январѣ 1906-го года въ Колумбійскомъ-Университетѣ въ Нью-Йоркѣ. Съ другой стороны, текстъ для настоящаго нѣмецкаго изданія обработанъ не непосредственно по стенограммамъ тѣхъ лекцій, а написанъ мною независимо отъ нихъ заново, такъ что это изданіе обладаетъ преимуществомъ въ смыслѣ многократнаго обдумыванія и группировки одного и того же матеріала.

Соотвѣтственно тому, какъ это было въ означенныхъ выше случаяхъ, когда лекціи предназначались для болѣе широкаго круга слушателей, причемъ

не у всѣхъ изъ нихъ предполагалось глубокое специальное образованіе, и эта нѣмецкая книга имѣетъ въ виду широкіе круги читателей образованныхъ естественно-исторически т. е. вообще образованныхъ, въ современномъ смыслѣ этого слова. Я надѣюсь также, что, благодаря моему способу общаго разсмотрѣнія и изложенія, въ которомъ на первый планъ гораздо болѣе, чѣмъ изслѣдованія отдѣльныхъ фактовъ и ихъ практическія примѣненія, выступаетъ постепенное формированіе и очищеніе общихъ понятій, мнѣ удастся внести посильный вкладъ не только въ исторію химіи, но и въ исторію науки вообще. Вѣдь оказалось же возможнымъ доказать, что повсюду при формированіи общихъ понятій независимо отъ того или другого особеннаго случая имѣетъ мѣсто одна и та же, въ высшей степени регулярно повторяющаяся послѣдовательность, а именно: вначалѣ понятіе неизбежно содержитъ въ себѣ элементы, которые для него не существенны, и даже не цѣлесообразны, а потому эти посторонніе элементы съ теченіемъ времени устраняются. Химику въ подобныхъ случаяхъ съ непреодолимой силой напрашивается картина постепеннаго очищенія какого-нибудь вещества посредствомъ повторной перекристаллизаціи. Посторонніе элементы протекаютъ въ обоихъ случаяхъ изъ окружающей среды, какою она была въ то время, когда данное понятіе или данное вещество впервые приняло „твердую“ форму.

И, какъ невозможно, согласно теоріи, приготовить абсолютно чистое вещество, точно такъ же, учить

насъ исторія науки, и достиженіе совершенной чистоты понятій представляетъ собою работу безграничнаго характера. Этотъ постоянно подтверждаемый опытомъ законъ недостижимости абсолютнаго въ конечномъ я считаю однимъ изъ самыхъ цѣнныхъ плодовъ современной, обоснованной исторически, теоріи познанія.

Что касается спеціально содержанія настоящей книги, то я долженъ замѣтить слѣдующее: Объемъ и форма, какими я ихъ избралъ, исключаютъ собою возможность *исчерпывающаго* изложенія исторіи химій. Но, чтобы достигнуть все-таки нѣкоторой закругленности и цѣльности, я прибѣгнулъ къ подражанію способу морфологовъ, которые при помощи ряда разрѣзовъ разлагаютъ изслѣдуемую систему на части и затѣмъ, сопоставляя эти разрѣзы другъ съ другомъ, дѣлаютъ такимъ образомъ обзоръ всей системы болѣе легкимъ и совершеннымъ. Каждая изъ семи главъ представляетъ собой такой разрѣзъ черезъ химическую науку и, я надѣюсь, эти разрѣзы проведены такъ, что ни одна изъ существенныхъ частей всего организма химіи не осталась незатронутой.

В. Оствальдь.

*Gross-Bothen, Landhaus Energie,
August 1906.*

Предисловіе автора ко второму нѣмецкому изданію.

Въ теченіе года, протекшаго между первымъ изданіемъ этой книги и настоящимъ, появились первыя публикаціи Рамсея относительно превращенія элементовъ подъ дѣйствіемъ эманации радія. Хотя сейчасъ далеко еще нельзя предусмотрѣть, въ какой степени это фундаментальное открытіе окажетъ свое вліяніе на наши общія воззрѣнія, я счелъ все-таки необходимымъ хотя бы указать въ соотвѣтствующемъ мѣстѣ на его значеніе.

Помимо этого въ настоящемъ изданіи устранены нѣкоторыя опечатки и ошибки. Мое вниманіе было обращено на нихъ отчасти со стороны критики, сочувственное отношеніе которой къ моей книгѣ доставило мнѣ чрезвычайную радость. Точно такъ же, благодаря соотвѣтствующимъ пожеланіямъ, къ этому изданію прибавлено оглавленіе содержанія и алфавитный указатель.

Измѣнивши сравнительно съ первымъ изданіемъ самое заглавіе книги, я имѣлъ въ виду еще рѣзче подчеркнуть выходящее за предѣлы спеціальной науки назначеніе ея. Изученіе психологіи изслѣдованія и изслѣдователей, которому я съ особеннымъ

усердіемъ посвятилъ себя въ послѣднее время, болѣе чѣмъ когда-либо укрѣпило во мнѣ убѣжденіе, что общія закономѣрности историческихъ явленій гораздо легче и опредѣленнѣе можно не только обнаружить, но и сдѣлать понятными для неспеціалистовъ, пользуясь для этого сравнительно болѣе простымъ матеріаломъ изъ исторіи развитія наукъ, чѣмъ сложной и запутанной тканью универсальной исторіи. Мнѣ очень хотѣлось бы, чтобы мой настоящій трудъ оказался полезнымъ и виѣ круга моихъ товарищей по специальности.

В. Оствальдъ.

Gross-Bothen, Landhaus Energie,

Oktober 1907.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

Первая лекція. ЭЛЕМЕНТЫ.

Стр. 1.

Греческая натурфилософія 1. Дуалистическія системы 2. Аристотель и перипатетическіе элементы 3. Элементы алхимиковъ 4. Реабилитация философскаго камня 5. Новое понятіе - элементъ Юнгуса и Бойла 6. Непрерывность элементовъ 7. Атомистическая гипотеза и неустраивенныя затрудненія въ ней 9. Вещества 10. Определенность свойствъ 12. Теорія флогистона. 13. Вѣсовыя отношенія, Лавуазье 14. Атавизмы 15. Понятіе-элементъ 17. Фаза 18. Чистыя вещества и растворы 19. Другое опредѣленіе понятія-элементъ 21 Превращеніе элементовъ въ связи съ радіемъ 23. Химическія міровыя часы 25.

Вторая лекція. СОЕДИНИТЕЛЬНЫЕ ВѢСА И АТОМЫ.

Стр. 26.

Законъ постоянныхъ отношеній 26. Бертолле 27. Проблема средства 28. Пру 29. Стась 30. Химическіе эквиваленты, Рихтеръ 31. Сохраненіе нейтральности и его слѣдствія 32. Сосдинительные вѣса 34. Послѣдній штрихъ 35. Судьба Рихтеровскаго закона. Дальтонъ 37. Атомные вѣса 38. Волластонъ 39. Берцеліусъ 40. Общій выводъ необходимости соединительныхъ вѣсовъ, Вальдъ 42. Предпосылка, доказательство 43. Основныя разсужденія 44. Кратныя отношенія 46. Соотношенія между числовыми значеніями соединительныхъ вѣсовъ, Рихтеръ 47. Дёберейперъ, Петтенкоферъ 48. Л. Мейеръ и Дж. Менделѣевъ 49. Періодическій законъ. Общій взглядъ 51.

Третья лекція. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ГИПОТЕЗА.

Стр. 53.

Анализъ воздуха 53. Законъ газовыхъ объемовъ 54. Дальтонъ и Берцеліусъ 55. Цѣльные и половинные атомы 56. Авогардо и Амперъ, атомъ и молекула 56. Берцеліусъ, вліаніе органической химіи 57. Вопросъ объ эфирѣ 59. Понятіе молекулы 60. Законъ величинъ ѣмкости 61. Аномальныя плотности пара 63. Ихъ объясненіе, экспериментальныя трудности 64. Катализъ 66. Точность закона, предѣльный законъ и испытаніе его 67. Формула ван-дер-Ваальса 70. Величина молекулъ жидкихъ и твердыхъ веществъ 71. Теорія разведенныхъ растворовъ ван'т Гоффа 71. Осмотическое давленіе 72. Молекулярныя величины растворенныхъ веществъ 74. Несостоятельность кинетической гипотезы 77. Законъ Эшессъ и Рамсея 78. Газовая инварианта, свободное отъ гипотезъ толкованіе газовыхъ законовъ 80.

Четвертая лекція. ИЗОМЕРІЯ И СТРОЕНІЕ.

Стр. 82.

Строеніе 82. Соли 83. Электрохимическая теорія 84. Вообще о химическихъ теоріяхъ 84. Рядъ напряженія 86. Либихъ и Вёлеръ 88. Полиморфія и изомерія 90. Необходимое допущеніе для опредѣленія константъ вещества 92. Замѣщеніе 94. Борьба противъ электрохимическаго дуализма 95. Характеры и судьба состарившихся изслѣдователей 97. Утрированное унитарное воззрѣніе 101. Теорія ядеръ Лорана 101. Тяны Жерара 102. Недостатокъ опредѣленности 103. Валентность элементовъ 104. Структурная теорія Кекуле 104. Лежащее въ основѣ ея допущеніе 107. Ненасыщенныя и молекулярныя соединенія 108. Пространственныя фор-

нумы 109. Заслуги стереохимии 110. Общая участь теорий 111. Вальденовское превращение 113. Вопрос о возможности свободного отъ гипотезъ изложенія проблемы конституции 114. Содержание энергии 115. Таутомеры 117. Функция существованія 117.

Пятая лекція. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.

Стр. 118.

Гальваническія явленія 118. Вольты 119. Основаніе электрохимии Рихтеромъ 119. Вольтонъ столбикъ 120. Химическое разложение посредствомъ тока 121. Три направленія въ развитіи электрохимии 122. Открытія Деви 123. Щелочные металлы 124. Берцелиусъ и Гизингеръ 125. Проводимость тока при разложеніи 127. Теорія Гротгуса 127. Законы Фарадея 119. Электролиты и іоны 131. Даниель 132. Движеніе іоновъ; Гитторфъ 133. Измѣренія электропроводности Кольтраушемъ 135. Независимыя скорости движенія іоновъ 135. Разсужденія Клаузіуса 137. Теорія свободныхъ іоновъ Аррениуса 138. Ея послѣдствія 140. Природа іоновъ 142. Электромоторныя силы 144. „Основной опытъ“ Вольты и его теорія 145. Химическая теорія 147. Борьба обѣихъ теорій 149. Разрѣшеніе спора, благодаря закону энергии 149. В. Томсонъ и Гельмгольцъ 151. Прииженіе іоновъ; В. Чернетъ 153. Общій обзоръ 155.

Шестая лекція. СРОДСТВО.

Стр. 156.

Избирательное средство 156. Послѣдовательность реакцій: Е. Сталь 157. Бергманъ, таблицы средства 157. Бертолле; неполныя реакціи 158. Законъ концентрацій; Венцель 159. Дальнѣйшая судьба вопроса 160. Выступленіе на сцену органическо-препаративной химии 162. Основаніе термохимии; Гессъ 163. Развѣтленіе ея; Томсенъ и Бертолле 164. Воскрешеніе ученія Бергмана 164. Основаніе правильнаго ученія; Гюльдбергъ и Вааге 166. Карно и второй главный законъ термодинамики 167. Законъ объ условіяхъ возможности всякаго процесса 171. Горизманъ; примѣненіе законовъ термодинамики къ химии 172. В. Джиббсъ 173. Энергетика 174. Основныя черты развитія науки 175. Законъ физъ 175. Законъ смѣшенія равновѣсія 179. Неустойчивое, устойчивое и безразличное равновѣсіе 181. Законъ дѣйствія массъ 184. Разрѣшеніе старой проблемы 186. Сила кислотъ 188. Борьба при развитіи современной физической химии 189. Ея ближайшее будущее 190.

Седьмая лекція. ХИМИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА.

Стр. 191.

Явленія во времени 191. Начало, положенное Венцелемъ 191. Пауза 192. Вильгельми 193. Его заслуги въ смыслѣ выработки понятій 194. Значеніе вопроса 198. Послѣдующіе исследователи 199. Этерификація 200. Новый исходный пунктъ 202. Примѣненіе энергетики 205. Каталитическіе процессы 207. Исторія 208. Понятія, созданныя Берцелиусомъ 211. Выступленіе Либиха 213. Проблема дрожжей 215. Застой вызванный гипотезой молекулярныхъ колебаній 216. Важность катализа 213. Освобожденіе, благодаря рациональной выработкѣ понятій 220. Опредѣленіе катализа 220. Устраненіе трудностей 224. Явленія разсѣиванія 225. Теорія ихъ 227. Промежуточные реакціи 228. Взглядъ на будущее 232.

Поправки, внесенныя авторомъ во второе иѣмедкое изданіе.

Стр. 233.

Алфавитный указатель.

Стр. 235.

Э л е м е н т ы .

Первая лекція.

Уже при первых попытках западно-европейскаго человечества охватить въ цѣломъ всю разносторонность жизненнаго опыта зародилась мысль объ *элементахъ*; мысль—занившая съ тѣхъ поръ доминирующее положеніе въ химіи и сохраняющая его до сихъ поръ. Родоначальникъ іонической натуръ-философіи, а отсюда и греческой, и европейской философіи вообще, *Талесъ*, общимъ принципомъ своего міропониманія выставилъ положеніе, что все должно происходить изъ воды. Тѣла природы не всегда были таковы, какими мы ихъ знаемъ теперь, и все ихъ разнообразіе можетъ быть сведено къ болѣе простымъ основамъ—вотъ двѣ мысли, заключающіяся въ его положеніи и ставшія съ тѣхъ поръ руководящими при послѣдующемъ формированіи науки.

Первая изъ нихъ играетъ теперь существенную роль въ биологіи, гдѣ понятіе *развитія* во времени оказалось въ высшей степени плодотворнымъ для пониманія существующихъ фактовъ. Вторая—понятіе объ *элементахъ* или *основахъ веществъ*—господствуетъ въ наукахъ о неорганической природѣ, т. е. физикѣ и химіи. Но, въ то время какъ въ химіи эта мысль уже болѣе ста лѣтъ тому назадъ развилась въ очень опредѣленное понятіе химическаго элемента—изученіемъ исторіи этого развитія мы прежде всего и займемся,—въ физикѣ выдвигается еще болѣе общій основной принципъ, не достигшій, правда, и до сихъ поръ еще полнаго признанія своего значенія. Это—понятіе *энергіи*, которое мы считаемъ болѣе общимъ и потому болѣе эле-

ментарнымъ и которое придаетъ физическимъ наукамъ ихъ характерныя черты. Конечно, энергія никоимъ образомъ не есть *въсьмоное* основное *вещество*, каковыми являются химическіе элементы, но за то она—*измѣримая* основная *величина*, для которой, какъ и для химическихъ элементовъ, имѣетъ силу законъ нетворимости и неуничтожаемости, т. е. *законъ сохраненія* и съ которой мы встрѣчались, какъ съ центральнымъ понятіемъ, въ каждомъ отдѣльномъ предметѣ физическихъ наукъ.

Когда въ какой-либо наукѣ уже есть установленное руководящее понятіе, то послѣдующая критика обыкновенно совершенно не занимается вопросомъ, является ли вообще-то правильной или цѣлесообразной эта первоначальная попытка создать самое понятіе. Наоборотъ, въ подобномъ первомъ созиданіи понятія лежитъ нѣчто, столь импонирующее творческое, что пресмички безъ всякихъ разсужденій сохраняютъ эту разъ достигнутую форму и направляютъ свою критику лишь на второстепенные вопросы. Такъ было и съ преэмиками и соперниками Фалеса: они отнюдь не задавались вопросомъ: возможно-ли вообще представить происхожденіе всего существующаго изъ одного единственнаго элемента; это они безъ всякихъ возраженій принимали вмѣстѣ съ Фалесомъ, а съ своей стороны старались только доказать, что нельзя признать такого преимущества за принятой имъ именно *водой*. Такимъ образомъ, въ качествѣ основного принципа одно за другимъ разсматривались: огонь, духъ, бытіе или происхожденіе и каждый философъ старался доказать, что его особое выраженіе основной идеи Фалеса является единственно возможнымъ.

Но затѣмъ пришли къ сознанію, что врядъ-ли какое-нибудь одно единственное начало можетъ развиться въ такое многообразіе, которое бы соответствовало разнообразію дѣйствительно существующаго. Это сознаніе взаимныъ унитарныхъ системъ вызвало появленіе *дуалистическихъ*, въ которыхъ два подобныхъ, но противоположныхъ; принципа, какъ добро и зло, любовь и ненависть, должны были своимъ взаимодействіемъ образовать вселенную. Но и эти системы оказались недостаточными, и вотъ мы видимъ, въ

концѣ концовъ, у Аристотеля съ одной стороны начинающееся уваженіе къ опыту, а съ другой—въ формѣ двойного дуализма—еще болѣе широкое разнообразіе основныхъ принциповъ. Такъ какъ эти взгляды сыграли очень важную роль въ поддѣйшемъ развитіи понятія объ элементахъ, то мы ознакомимся съ ними поближе.

Аристотель, обладавшій въ высшей степени разностороннимъ, реальнымъ знаніемъ природы, хотѣлъ прежде всего выразить, что въ качествѣ основаній или элементовъ природныхъ вещей слѣдуетъ разсматривать на первомъ мѣстѣ ихъ *общія свойства*, такъ какъ мы вѣдъ и познаемъ, и различаемъ вещи по ихъ свойствамъ. Онъ искалъ свойствъ, общихъ веѣмъ тѣламъ природы и думалъ, что нашелъ ихъ въ *теплотѣ* и *холодѣ*, *сухости* и *влажности*. Эти свойства попарно, противоположны другъ другу и удовлетворяли, такимъ образомъ, сильно развитой потребности въ симметріи, наблюдаемой почти у всѣхъ философовъ, отъ Аристотеля съ его элементами до Канта съ его таблицами категорій.

Если мы соединимъ эти свойства попарно, то получимъ, по теоріи соединеній, шесть паръ. Изъ нихъ двѣ отпадаютъ, такъ какъ представляютъ собой несомѣстимыя соединенія двухъ противоположныхъ свойствъ, и остаются четыре пары, соотвѣтственно слѣдующей таблицѣ:



Какъ типъ холоднаго и влажнаго Аристотель указалъ *воду*, холоднаго и сухого—*землю*, влажнаго и теплаго—*воздухъ*, и сухого и теплаго—*огонь*.

Вотъ теоретическое начало тѣхъ четырехъ элементовъ Аристотеля или перинатетиковъ, которые играли такую большую роль

въ натурфилософскихъ возрѣнiяхъ средневѣковья. Это, какъ легко видѣть, отнюдь не элементы въ современномъ смыслѣ, т. е. отнюдь не *вещества*, изъ которыхъ можно было бы пронавести или построить всѣ другія вещества; наоборотъ, въ качествѣ элементовъ разсматриваются здѣсь опредѣленные *свойства*, а четыре названныхъ тѣла только представители этихъ свойствъ въ ихъ простѣйшихъ комбинацiяхъ. Различныя вещи могутъ обладать каждымъ изъ этихъ свойствъ въ различной степени и, благодаря этому, являлась возможность представить хоть нѣкоторымъ образомъ картину дѣйствительнаго многообразiя природы; насколько полно, — должно было рѣшить позднѣйшее изслѣдованiе.

И это позднѣйшее изслѣдованiе, перешедшее послѣ паденiя греко-римской культуры непосредственно къ арабамъ, показало прежде всего, что выборъ элементарныхъ свойствъ, сдѣланный *Аристотелемъ*, былъ неудаченъ. На основанiи химическихъ опытовъ намѣчались совершенно другiе естественные классы; въ особенности *металлы*, благодаря своей технической и хозяйственной важности требовали себѣ особаго мѣста въ научной системѣ. Такимъ образомъ, арабскiе естествоиспытатели отказались отъ красивой Аристотелевой симметрiи и выборомъ другихъ типовъ искали лучшаго выраженiя для своихъ опытовъ. Представителемъ металлической сущности была выбрана *ртуть*, представителемъ другого очень важнаго свойства, *горючести* — *сѣра*. Земля была сохранена, какъ наиболѣе подходящiй типъ для неметаллическихъ минераловъ, а *соль* добавлена для выраженiя растворимости въ водѣ и дѣйствiя на вкусъ, а также и дѣйствiя на другія вещества. Но въ этой, какъ и въ другихъ подобныхъ системахъ, всегда подчеркивалось, что нужно строго различать названные элементы отъ дѣйствительныхъ тѣлъ того же названiя и что, напр., „философскую“ сѣру и ртуть никомъ образомъ не слѣдуетъ смѣшивать съ обыкновенной сѣрой и ртутью.

Эту научную точку зрѣнiя, согласно которой именно свойства разсматриваются, какъ нѣчто первоначальное, нужно имѣть въ виду, чтобы понять ходъ развитiя химiи того времени. Извѣстно, что все

вниманіе тогдашнихъ химиковъ поглощала идея искусственнаго полученія золота изъ неблагородныхъ и дешевыхъ металловъ. Мы привыкли теперь свысока и даже съ презрѣніемъ смотрѣть на экспериментальныя попытки средневѣковыхъ ученыхъ осуществить это превращеніе, какъ на какое-то невообразимое заблужденіе. Но на это мы имѣемъ такъ же мало права, какъ, напр., по отношенію къ современнымъ попыткамъ искусственнаго полученія бѣлковъ. Въдѣ теоретическая точка зрѣнія того времени была, именно, такова, что любому веществу подходящими операціями можно придать любое свойство, подобно тому какъ теперь мы считаемъ возможнымъ соединить каждый элементъ съ каждымъ изъ другихъ. Невыполнимость такого превращенія одного металла въ другой выяснилась только въ результатѣ опыта нѣсколькихъ столѣтій. Но эта невозможность—только опытный фактъ и, какъ таковая, не имѣетъ ничего общаго съ логическими, апіорными доводами. Искусственное полученіе золота для науки того времени было просто технической проблемой, какой для нашего времени является искусственное полученіе брилльянтовъ.

Поэтому философскій камень, средство, помощью котораго должно было осуществиться превращеніе неблагородныхъ металловъ въ золото, играть въ исторіи химіи совершенно такую же роль, какъ изобрѣтеніе *perpetuum mobile* въ исторіи физики. И какъ познаніе экспериментальной невыполнимости *perpetuum mobile* привело къ открытію закона сохраненія энергіи—важнѣйшему усилію физическихъ знаній XIX вѣка, такъ и сознаніе экспериментальной невозможности превращенія элементовъ привело къ закону непревращаемости элементовъ. Это основной законъ химіи и, какъ таковой, имѣетъ громадное значеніе для систематики химическихъ соединеній. Правда, этотъ законъ не приобрѣлъ еще такого общаго значенія, какъ законъ сохраненія энергіи, да врядъ ли онъ этого и достигнетъ.

Наряду съ безплодными попытками золотодѣлателей или алхимиковъ шли улучшенія въ металлургіи, стеклодѣліи и другихъ отрасляхъ промышленности, основанныхъ на примѣненіи химиче-

сихъ процессовъ; съ другой стороны, сильное дѣйствіе нѣкоторыхъ неорганическихъ препаратовъ, особенно ртутныхъ и сурьмяныхъ, привлекало вниманіе врачей; такимъ образомъ, быстрыми шагами и съ разныхъ сторонъ шло въ химіи накопленіе отдѣльныхъ знаній. Въ связи съ этимъ все болѣе и болѣе оказывалось непригоднымъ, хотя и улучшенное уже арабскими химиками, понятіе объ элементахъ. Попытки его дальнѣйшаго усовершенствованія шли сначала по тому же пути, что и раньше, т. е. самый характеръ понятія сохранялся и оно только нѣсколько лучше подгонялось къ фактамъ: такъ, напр., стали различать жирныя и стекловидныя земли отъ обыкновенныхъ. Но рядомъ съ этимъ подготовлялось другое пониманіе, къ которому велъ неуклонно опытъ. Все болѣе и болѣе знакомились съ группами однородныхъ веществъ, которыя можно произвести отъ одного какого-нибудь опредѣленнаго или въ него превратить. Въ этихъ группахъ стали признавать *естественныя семейства*. Этимъ самымъ давалось объясненіе тому факту, что не каждое тѣло можетъ быть надѣлено любыми свойствами, но что послѣднія вседѣло зависятъ отъ исходнаго вещества. Въ зависимости отъ этого уже нельзя было больше смотрѣть на *свойства*, какъ на элементы или начала, изъ которыхъ могутъ быть составлены вещества, а необходимо было въ *самихъ веществахъ* искать тѣ элементы или тѣ начала, отъ которыхъ зависитъ природа данныхъ веществъ.

Такимъ образомъ понятіе элемента все болѣе и болѣе отодвигалось отъ абстрактнаго, имѣвшаго въ виду свойства, къ конкретно вещественному. Въ исторіи химіи сохранилось имя *Роберта Бойля* (Robert Boyle, 1627—1691) какъ изслѣдователя, который въ пользовавшемся большимъ распространеніемъ и вліяніемъ сочиненіи „*Chymista scepticus*“ высказалъ и обосновалъ положеніе, что въ качествѣ элементовъ надо разсматривать не *свойства*, а *вещества*, и именно всѣ тѣ вещества, которыя сами не разлагаются, но изъ которыхъ могутъ быть составлены всѣ другія. Болѣе новыя историческія изслѣдованія показали однако, что подобныя

же идеи были высказаны еще за четверть вѣка до Бойля гѣмбургскимъ ректоромъ *Юнгкусомъ* (Jungius), хотя его вліяніе на современныхъ ему ученыхъ было много слабѣе.

Этотъ прогрессъ въ понятіи объ элементѣ заслуживаетъ очень высокой оцѣнки. Благодаря понятію сложности состава извѣстныхъ веществъ, въ силу котораго, напр., киноварь не только можетъ быть получена изъ сѣры и ртути, но и превращена или „разложена“ въ нихъ, получило выраженіе въ высшей степени важное *генетическое соотношеніе* между различными веществами и, кромѣ того, была подготовлена почва для *количественныхъ* расчетовъ, которымъ суждено было приобрести столь широкое вліяніе на дальнѣйшее развитіе химіи. Такимъ образомъ, если дѣлать исторію развитія химіи на періоды, то за потяжное начало новой химіи нужно считать совершенный Юнгкусомъ и Бойлемъ поворотъ.

Однако законъ, лежащій въ основѣ этихъ успѣховъ, только очень медленно получилъ свое полное выраженіе, несмотря на то, что онъ дѣлался постепенно практически все болѣе и болѣе извѣстнымъ. Впослѣдствіи этотъ законъ всегда какъ-то молчаливо признавался, не получая особой формулировки, и только въ новѣйшее время стали давать ему особенное выраженіе. Мы будемъ называть его закономъ *непревращаемости элементовъ*. Онъ гласитъ слѣдующее: если даны какія нибудь химическія вещества и разъ опредѣлены качество и количество составляющихъ ихъ элементовъ, то эти качество и количество элементовъ данныхъ веществъ не могутъ быть измѣнены никакими процессами. Другими словами, *элементарный* анализъ любой химической системы даетъ всегда одни и тѣ же результаты, какіе бы химическіе или физическіе процессы мы не произвели внутри этой системы.

Очевидно, это—очень сильное ограниченіе, сравнительно съ существовавшими раньше представленіями о природѣ тѣлъ.

Эти послѣднія покоились, какъ мы видѣли, на допущеніи, что каждому веществу можно сообщать подходящими операціями любое свойство. И вотъ, выяснившаяся, благодаря опыту алхимиковъ

непригодность этого взгляда въ вопросѣ о произвольномъ полученіи золота, помогла въ этомъ, много изучавшемуся пунктѣ, понять, что для полученія золота можно пользоваться только вполне опредѣленными веществами и никакими другими, а именно, только тѣми, которыя впоследствии оказались химическими соединеніями самого же золота. Медленное развитіе этого сознанія началось около середины XVII столѣтія и явилось непосредственнымъ слѣдствіемъ расширенія экспериментальнаго знанія химическихъ явленій. Возможность обратнаго полученія благородныхъ металловъ, напр., золота и серебра, изъ ихъ продуктовъ превращенія, напр. изъ ихъ растворовъ въ кислотахъ, особенно содѣйствовала успѣху этого взгляда, она же способствовала еще признанію того, что эти металлы, несмотря на ихъ кажущееся исчезновеніе, продолжаютъ въ извѣстномъ смыслѣ существовать въ продуктахъ превращенія Много подобныхъ мыслей находится у *ванъ-Гельмонта* (*van Helmont* 1577—1644) вмѣстѣ съ дальнѣйшимъ важнымъ фактомъ, что получаемыя затѣмъ обратно количества вещества равны взятымъ для опыта: такъ, онъ доказалъ, напр., что кремнеземъ можно сплавить съ поташемъ въ стекло, изъ котораго, разложеніемъ кислотами, можно получить обратно первоначальный вѣсъ кремнезема.

Въ томъ же духѣ работали *Глауберъ* (*Glauber*), *Сильвій де-ле-Воэ* (*Sylvius de le Voë*) и другіе; какъ уже упомянуто, общее выраженіе для этихъ результатовъ увеличивавшагося химическаго знанія далъ *Бойль*. Естественно, что съ этимъ развитіемъ связано и первое появленіе *аналитической химіи* въ современномъ смыслѣ, ибо только послѣ того, какъ выяснилось, что различныя вещества сообщаютъ полученнымъ изъ нихъ продуктамъ, (напр. растворамъ въ водѣ или кислотахъ) вполне опредѣленные свойства, зависящія отъ природы исходныхъ веществъ, могла быть рѣчь объ открытіи съ помощью наблюдающихся свойствъ присутствія тѣхъ или другихъ веществъ. Конечно, при вообще юномъ еще состояніи науки, нельзя было и ожидать, чтобы этотъ успѣхъ былъ сразу воспринятъ въ своей общей и чистой формѣ и дѣйствительно онъ вылился сейчасъ же въ нѣсколько произвольную форму атоми-

стической или корпускулярной гипотезы, сторонникомъ которой былъ и *Бойль*. Если допустить, что химическія соединенія получаются сложениемъ атомовъ элементовъ, при чемъ такъ, что отъ соединенія съ другими атомами элементы не измѣняютъ своей „природы“, то слѣдуетъ ожидать во-первыхъ, что сами элементы могутъ быть выдѣлены только изъ такихъ сложныхъ атомовъ, въ которыхъ содержатся атомы этихъ же элементовъ и что во-вторыхъ никакое, самое произвольное, измѣненіе во взаимномъ отношеніи элементарныхъ атомовъ не можетъ измѣнить ихъ природы и числа.

Здѣсь мы знакомимся съ первымъ влияніемъ, какое имѣли гипотетическія представленія о строеніи „матеріи“, т. е. о строеніи обладающихъ вѣсомъ и массой комплексовъ, на познаніе управляющихъ ими законовъ. Все позднѣйшее развитіе химической науки совершалось подъ знакомъ этихъ возрѣній и большинство работавшихъ здѣсь послѣдователей не въ состояніи были отказаться отъ помощи подобныхъ гипотетическихъ допущеній, настолько не возбуждало въ нихъ сомнѣній это, собственно, ненадежное средство мышленія. Какъ незамѣнаемое преимущество этихъ гипотезъ сторонниками ихъ постоянно выдвигалась *наглядность*, т. е. то, что гипотеза даетъ намъ возможность, основываясь на повседневныхъ геометрическихъ и механическихъ представленіяхъ, легче ориентироваться, чѣмъ свободное отъ гипотезъ, а потому и болѣе абстрактное, изложеніе тѣхъ же законовѣрностей. Но этотъ доводъ напоминаетъ развитіе, черезъ которое проходитъ каждый изъ насъ по отношенію, напр., къ счисленію. Ребенокъ думаетъ, что безъ наглядности при помощи пальцевъ невозможно и обойтись, а не ужѣющіе писать русскіе торговцы съ большою увѣренностью и быстротой производятъ довольно запутанныя вычисленія помощью своего нагляднаго вспомогательнаго средства-счетовъ; но тотъ, кто освоился съ болѣе абстрактными и общими способами счисленія, въ случаѣ болѣе трудныхъ задачъ и, въ особенности, новыхъ проблемъ, оказывается, въ концѣ концовъ, конечно, болѣе независимымъ и, слѣдов., болѣе продуктивнымъ работникомъ.

Отъ *Бойля* не ускользнуло все-таки существенное затрудне-

ніе, связанное съ атомистическимъ воззрѣніемъ и состоящее въ томъ, что если атомы въ своихъ соединеніяхъ продолжаютъ существовать сами по себѣ неизмѣненными, то мы вправѣ ожидать, что и свойства соединеній явятся суммой или, смотря по обстоятельствамъ, той или другой средней величиной изъ свойствъ элементовъ. То, что *Бойль* дѣлалъ этотъ выводъ изъ принятой имъ гипотезы, видно изъ неоднократно высказывавшагося имъ удивленію по поводу такой сильной разнородности дѣйствительныхъ химическихъ процессовъ; такъ, напр., онъ изумляется тому, что такіа, прямо-таки бросающіяся въ глаза свойства кислотъ и основаній исчезаютъ при соединеніи ихъ въ соль.

Это затрудненіе атомистической гипотезы не преодолено и до сихъ поръ, хотя мы уже настолько привыкли къ этому противорѣчію, что и не ощущаемъ его ужъ больше, какъ таковое. Мы довольствуемся общими разсужденіями, будто бы свойства вещества могутъ какимъ-то образомъ зависѣть отъ измѣняющихся отношеній въ движеніи или колебаніи атомовъ и что при соединеніи нѣсколькихъ атомовъ между собою эти движенія какъ-то измѣняются; но къ скольконибудь точнымъ или общимъ выводамъ эти соображенія до сихъ поръ не привели.

Одновременно съ выясненіемъ и установленіемъ понятія элементъ шло и выясненіе понятія *вещество*. Въ Аристотелевской философіи вещество или матерія являлось чѣмъ-то индифферентнымъ, что, смотря по обстоятельствамъ, могло быть надѣлено самыми различными, какими угодно, свойствами. Результатомъ окончательно установленной невозможности получить каждое любое вещество изъ каждаго другого оказалась гораздо болѣе тѣсная зависимость между веществомъ и свойствомъ: родъ вещества обуславливаетъ собою родъ свойствъ.

Нѣтъ никакого сомнѣнія, что химическіе виды, которые люди стали различать еще въ доисторическое время и различіе которыхъ закрѣплялось соответственно разными названіями, были такъ же неопредѣленны и некрѣпки, какъ и растительныя и животныя виды. Оттого такъ трудно точно установить въ старой литературѣ,

какія именно вещества нужно понимать подъ дошедшими до насъ названіями. Свинець и олово, напр., еще римлянами считались по существу одинаковыми и Плиній описывалъ ихъ, какъ „черный“ и „бѣлый“ свинець, т. е. какъ незначительныя видоизмѣненія одного и того же вещества.

На исторіи углекислыхъ щелочей можно видѣть, какъ трудно было установить различіе веществъ сходныхъ и тождество веществъ одинаковыхъ, но полученныхъ различными путемъ. Такъ, углекислый калий до начала XVIII в. обозначался различными именами, смотря по тому, получался ли онъ изъ золы, виннаго камня или селитры; наоборотъ, поташъ и сода, вълѣдствіе ихъ, болѣею частью, совпадающихъ реакцій, не считались до тѣхъ поръ существенно различными. Впервые *Сталь* (*Stahl*) при случаѣ замѣтилъ, что поваренная соль и поташъ содержатъ, повидимому, равныя основанія, такъ какъ полученные изъ нихъ соли одинаковыхъ кислотъ обладаютъ различной кристаллической формой и различной растворимостью въ водѣ. Итакъ, исторически здѣсь мы должны искать начало той общей мысли, что различныя вещества характеризуются различными свойствами и именно такимъ образомъ, что даннымъ веществамъ присущи опредѣленные значенія свойствъ въ одной и той же мѣрѣ и комбинаціи, независимо отъ способа полученія веществъ. Многого еще, правда, не хватало до познанія полной опредѣленности этихъ свойствъ. Наоборотъ, можно найти многочисленныя указанія на то, что, подобно тому какъ въ произвольно приготовляемыхъ продуктахъ—винѣ, хлѣбѣ и другихъ, такъ даже и въ элементарныхъ веществахъ, вроде золота, желѣза, олова, допускались качественныя различія, въ зависимости отъ способа ихъ полученія. Вопросъ о томъ, когда и какъ произошло затѣмъ общее признаніе того факта, что эти различія химическихъ веществъ зависятъ отъ присутствія въ нихъ незначительныхъ количествъ постороннихъ примѣсей и что свойства вещества становятся тѣмъ болѣе независимы отъ способа полученія, чѣмъ болѣе удалены подобныя примѣси, повидимому, и до сихъ поръ еще не былъ предметомъ детальнаго историческаго изслѣ-

дованія. Во всякомъ случаѣ, въ концѣ XVIII в. подобное сознание уже существовало: такъ комиссія мѣръ и вѣсовъ, учрежденная Французской республикой, опредѣлила въ это время граммъ, какъ вѣсъ одного кубическаго сантиметра чистой воды при $+ 4^{\circ}\text{C}$.; слѣдовательно, члены этой комиссіи не сомнѣвались въ томъ, что этотъ вѣсъ будетъ одинъ и тотъ же, какимъ бы путемъ не вздумали получить чистую воду.

Развитіе этого сознания было равносильно сознанию необходимости различать *растворъ* и *чистое вещество*. Правда, и теперь еще это различіе является большею частью полусознательнымъ атрибутомъ химической практики и окончательное обоснованіе этихъ понятій по существу относится къ самому новѣйшему времени. Вотъ ужъ болѣе полустолѣтія, какъ, напр., каждый органикъ считаетъ свой вновь открытый препаратъ до тѣхъ поръ „нечистымъ“, пока еще можно наблюдать измѣненіе температуры кипѣнія вещества при дробной перегонкѣ или температуры плавленія при дробной кристаллизаціи; но опредѣленное сознаніе того, что подобная измѣнчивость свойствъ является специфическимъ признакомъ растворовъ, а неизмѣнность ихъ—таковымъ чистаго вещества, встрѣчается гораздо рѣже, чѣмъ это, сообразно важности предмета, было бы необходимо. Это правило относится къ числу „само собой понятныхъ“, надъ которыми обыкновенно не задумываются особенно.

Однако, эти разсужденія привели насъ къ ходу мыслей, относящихся уже къ новѣйшему времени. Прежде чѣмъ углубиться въ нихъ, мы рассмотримъ еще нѣкоторыя другія линіи развитія, подготовившія современное понятіе объ элементахъ и соединеніяхъ,—это опыты, имѣвшіе цѣлью установить въ формѣ общихъ законовъ основную зависимость веществъ другъ отъ друга въ смыслѣ ихъ получения и превращенія.

Важнѣйшій шагъ впередъ въ познаніи взаимной связи между веществами былъ сдѣланъ созданіемъ *теоріи горѣнія*. Опытъ показали, что свойство горючести можетъ быть сообщено данной системѣ и отнято отъ нея помощью обыкновенныхъ реакцій; уголь,

который самъ горючь, сообщаетъ многимъ веществамъ, въ особен-ности, такъ называвшимся „металлическимъ известямъ“ свойство дѣлаться горючими, что сопряжено съ одновременнымъ появленіемъ металлическихъ свойствъ; самъ уголь при этомъ исчезаетъ или, по крайней мѣрѣ, убываетъ. По сохранившемуся обыкновенію искать для всякихъ опредѣленныхъ свойствъ ихъ матеріальнаго носителя, и здѣсь предположили существованіе такого и назвали его *флогистономъ*. Какъ извѣстно, это ученіе было подготовлено *Бехеромъ* (*J. I. Becher*) и развито *Сталемъ* (*G. E. Stahl*; 1660—1734) во всѣхъ деталяхъ, причемъ впервые была создана раціональная система, которая охватила и систематизировала большую часть важнѣйшихъ въ тѣ времена веществъ.

И теперь еще принято видѣть въ флогистонной теоріи какую-то непонятную бессмыслицу, хотя противъ такого догматическаго взгляда уже раздавались солидные голоса, указывающіе на громадное значеніе этой теоріи. Правда, отъ случайно высказанной какъ-то мысли, что въ флогистонѣ слѣдуетъ видѣть предшественника понятія энергии, нужно отказаться, какъ отъ слишкомъ далеко заходящей, но тѣмъ не менѣе эта теорія впервые выяснила и тѣмъ самымъ прочно завоевала для науки въ высшей степени важныя понятія *окисленія* и *возстановленія* въ ихъ взаимномъ отношеніи. Сравнительно мало значенія имѣло здѣсь то обстоятельство, что пониманіе, касающееся самого вещества, бывшее тогда вообще еще весьма неопредѣленнымъ, направилось въ ложную сторону. Представленіе, что *при горѣніи нѣчто уходитъ прочь*, и эмпирически являлось болѣе правдоподобнымъ, благодаря ежедневнымъ наблюденіямъ надъ исчезновеніемъ при горѣніи дерева, масла и т. п. Зато существеннымъ было сознаніе, что дѣло здѣсь въ общихъ взаимнопротивоположныхъ процессахъ: сгоранія и обратномъ полученіи или окисленія и возстановленія и, именно эта мысль получила очень удачное выраженіе въ флогистонной теоріи. Такъ понимали это и современники флогистонной теоріи. Это ясно изъ того, что отрывшіе кислородъ *Шееле* (*Scheele*) и *Пристлей* (*Priestley*), бывшіе оба всецѣло экспериментальными ученими, при-

держивались въ теченіе всей своей жизни флогистонной теоріи пахода, очевидно, въ ней вполне удовлетворительнаго руководителя для своихъ экспериментальныхъ работъ.

Серьезное затрудненіе для флогистонной теоріи возникло впервые лишь тогда, когда, при дальнѣйшемъ развитіи науки, стали изслѣдовать и *количественныя отношенія* взаимно превращающихся веществъ. Въ теоріи флогистона принималось, что металлическія извести являются болѣе простыми веществами, которыя, соединяясь съ флогистономъ, переходятъ въ металлы; если у послѣднихъ снова отнять флогистонъ, то они превращаются обратно въ извести; но теперь вдругъ оказалось, что металлическія извести вѣсятъ больше, чѣмъ металлы, изъ которыхъ онѣ получаются. Это было, собственно, еще до 1669 г. установлено *Майовымъ (Mayow)* и истолковано имъ въ смыслѣ соединенія металловъ со „*spiritus nitro-aereus*“ или газомъ, получающимся изъ селитры, но опыты и соображенія этого рано умершаго изслѣдователя остались незамѣченными. Послѣ того, какъ *Шееле* и *Пристлей* получили кислородъ и описали его свойства, *Лавуазье*, въ концѣ XVIII вѣка, могъ взяться за необходимый переворотъ въ основной мысли флогистонной теоріи и истолковать переходъ въ извести, какъ соединеніе съ кислородомъ, и обращеніе въ металлъ, какъ потерю кислорода. *Лавуазье* показалъ также, что увеличеніе вѣса имѣетъ мѣсто и при горѣніи неметаллическихъ веществъ, вродѣ сѣры или фосфора, и, такимъ образомъ, смогъ доказать всеобщность своей теоріи горѣнія.

Однако, насколько великъ этотъ успѣхъ, настолько же и преувеличиваютъ обычно его значеніе; вѣдь дѣйствительно существенное—систематика реакцій горѣнія—было уже сдѣлано флогистонной теоріей и оставалось только просто симметрически перевернуть то прежнее толкованіе реакцій соединенія и разложенія. Конечно, нужна значительная доля духовной свободы, чтобы притти къ сознанію возможности перевернуть такую вошедшую уже въ привычку теорію, и эту славу *Лавуазье* слишкомъ заслужилъ. Кроме того онъ, въ соотрудничествѣ съ нѣкоторыми современ-

ными ему учеными, сейчас же выработала соответствующую новым взглядам систематику и номенклатуру, и своим методологическим остроумием сильно способствовала их быстрому распространению.

Таблица химических элементов *Лавуазье* въ общемъ имѣетъ, собственно, очень много сходнаго съ современной системой (не принимая во вниманіе, конечно, открытыхъ за это время новыхъ элементовъ), но она содержитъ въ себѣ еще, какъ пережитокъ прежнихъ возрѣній, кромѣ вѣсомыхъ элементовъ, во главѣ ихъ,— еще и „невѣсомые элементы“: *тепловое вещество* и *свѣтовое вещество*; такъ, напр., кислородъ, какъ мы его знаемъ въ видѣ газа, *Лавуазье* считалъ не элементомъ собственно, а соединеніемъ элементарнаго кислорода съ тепловымъ веществомъ, да и на всѣ газы онъ смотрѣлъ, какъ на соединенія болѣе простыхъ субстанцій съ тепловымъ веществомъ.

Этотъ взглядъ былъ затѣмъ оставленъ, однако онъ заключалъ въ себѣ идею, заслуживающую большого вниманія и имѣющую совершенно современный намъ характеръ: собственно говоря, въ ней было принято во вниманіе существующее *соотношеніе энергій*. Такъ какъ всѣ вещества при переходѣ въ газообразное состояніе поглощаютъ значительное количество энергій, то вполне вѣлесообразно указать тѣмъ или другимъ способомъ на это постоянное обстоятельство; современная химія въ своихъ формульныхъ обозначеніяхъ не дала еще ни одного простого средства для этой цѣли.

Замѣчательно при этомъ одно психологическое явленіе, которое, какъ то можно доказать, несмотря на свой странный характеръ, является очень общей особенностью для всѣхъ причастныхъ къ крупнымъ успѣхамъ науки. *Лавуазье* пришелъ къ своей теоріи благодаря именно тому, что обратилъ вниманіе на *вѣсовыя соотношенія*; и если и не онъ первый установилъ законъ сохранения вѣса, согласно которому никакими физическими или химическими процессами нельзя измѣнить вѣсъ замкнутой системы, т. е. системы, защищенной, какъ отъ вступленія посторонняго, такъ и отъ

потери собственного вѣсимаго вещества, то во всякомъ случаѣ, именно онъ былъ тѣмъ, кто ясно созналъ чрезвычайное значеніе этого закона для сужденія о *химическихъ* отношеніяхъ; вѣдъ вся борьба его съ флогистонной теоріей основывалась на несо- вѣстности послѣдней съ этимъ закономъ; далѣе, его понятіе химическаго элемента покоится всецѣло на приѣненіи того же закона; элементъ—это вещество, которое нельзя разложить на болѣе простыя вещества. Но какъ же узнать, будетъ ли веще- ство *B*, полученное путемъ химическихъ реакцій изъ вещества *A*, проще или сложнѣе его по своему составу? Исключительно, ко- нечно, по тому, что простое вещество можетъ дать только такіе продукты, которые вѣсятъ больше, чѣмъ оно само, между тѣмъ какъ каждый изъ продуктовъ сложнаго вещества вѣситъ меньше послѣднѣго, если онъ проще его по составу. Если вещество *A* при всѣхъ измѣненіяхъ увеличивается въ своемъ вѣсѣ, то оно— элементъ. Слѣдовательно, вѣсъ уже во всякомъ случаѣ входитъ въ понятіе элементъ; и вотъ творецъ этого понятія вводитъ, наряду съ вѣсомыми, *невѣсомые* элементы и, такимъ образомъ, самъ же себя приводитъ къ непосредственному противорѣчію съ теченіемъ своихъ же собственныхъ мыслей!

Столь удивительнымъ, столь прямо невозможнымъ кажется нѣчто подобное и, тѣмъ не менѣе, это постоянно повторяющееся явле- ніе. Оно вновь и вновь имѣетъ мѣсто и позже намъ не разъ представится случай повторить наблюденіе, подтверждающее тотъ фактъ, что какъ разъ самый послѣдній шагъ, благодаря которому новая идея достигаетъ своей полной законченности и полнаго контраста со старой, творцомъ этой новой идеи, по большей части, либо забывается, либо упускается изъ виду, либо просто оставляется безъ вниманія. Получается впечатлѣніе, будто напря- женіе при первой выработкѣ новой идеи настолько велико, что у творца ея точно не остается больше силъ, чтобы устранить послѣднія шероховатости и несообразности. Въ результатъ, имен- но отъ тѣхъ идей, которыя новый успѣхъ должны были устра- нить, остаются еще какіе-то пережитки и вполнѣдствіи прямо-

таки не понятно, какъ это великій реформаторъ могъ ихъ проглядѣть!

Какъ подобный остатокъ устраненнаго Лавуазье исключительно качественного ученія объ элементахъ, надо разсматривать атомистическое появленіе въ его таблицѣ невѣсомыхъ элементовъ. Свое теоретическое существованіе эти элементы сохранили затѣмъ до XIX в., такъ, напр., они встрѣчаются еще въ первомъ изданіи руководства по химіи *Гмелина*. Устранены были эти остатки, правда, молча, но за то окончательно *Берцелиусомъ* (*J. I. Berzelius*), который въ своей системѣ не могъ найти имъ мѣста, какъ элементамъ не обладающимъ никакимъ, ни атомнымъ, ни соединительнымъ вѣсомъ. Однако, это насъ заводитъ въ кругъ идей, заняться которыми намъ предстоитъ, собственно, позже.

Въ остальномъ введенное *Лавуазье* понятіе химическаго элемента господствовало безъ измѣненій въ теченіе ста лѣтъ; если мы станемъ на чисто-эмпирическую точку зрѣнія, то, слѣдовательно, *элементомъ* будетъ *вещество, вѣсъ котораго при всякихъ, какимъ бы оно ни подвергалось, химическихъ измѣненіяхъ увеличивается* *).

Наиболѣе замѣчательная особенность этого опредѣленія въ томъ, что оно не заключаетъ въ себѣ для элемента никакого *абсолютнаго* признака, ибо, если для какого-нибудь вещества извѣстны до сихъ поръ только такія его превращенія, которыя связаны съ увеличеніемъ вѣса, т. е. реакціи *соединенія*, то этимъ еще вовсе не исключается возможность открыть помощью новыхъ вспомогательныхъ средствъ также и такія его превращенія, которыя будутъ связаны съ образованіемъ какого-нибудь продукта (наряду съ однимъ или нѣсколькими другими) вѣсящаго меньше его самого, т. е. открыть для него какую-нибудь реакцію *разложенія*. Такъ наприимѣръ, и щелочи и металлы Лавуазье разсматривалъ въ ка-

*) Ради осторожности здѣсь можно добавить: или сохраняется неизмѣненнымъ. Тогда сюда войдутъ и аллотропическія измѣненія состоянія элемента, напр., превращеніе желтаго фосфора въ красный.

чествъ только временныхъ элементовъ и считать возможнымъ ихъ разложене въ будущемъ; для щелочей это предположеніе скоро подтвердилось, для металловъ же нѣтъ.

Можно подойти къ опредѣленію понятія элементъ съ другой стороны, если прослѣдить дальше прерванный нами немного выше ходъ разсужденій, покоящихся на различіи между чистымъ веществомъ и растворомъ. Здѣсь будутъ уже, главнымъ образомъ, результаты работъ болѣе новаго времени, работъ, установившихъ необходимыя понятія.

Главное играющее здѣсь роль понятіе, это—понятіе *фазы*. Подъ фазой разумѣютъ всякую такую часть состоящей изъ веществъ системы, которая во всѣхъ своихъ точкахъ имѣетъ одинаковыя специфическія свойства. Понятіе фазы охватываетъ, такимъ образомъ, понятія и чистаго вещества, и раствора. Насыщенный растворъ какой-нибудь соли, на днѣ котораго находится сама нерастворившаяся соль, будетъ, напримѣръ, состоящей изъ системой двухъ фазъ: одна фаза—растворъ, другая—твердая соль. При этомъ безразлично, образуетъ-ли фаза сплошную массу или состоитъ изъ сколькихъ угодно разрозненныхъ кусочковъ, зернышекъ или капель; каждая частица, которая имѣетъ одни и тѣ же свойства, относится къ одной и той же фазѣ; поэтому вода, въ которой плаваютъ куски льда состоитъ изъ *двухъ* фазъ; химикъ будетъ скорѣе склоненъ проглядѣть здѣсь различіе, такъ какъ вода и ледъ „одно и то же вещество“, но вѣдь ледъ обладаетъ иной плотностью сравнительно съ жидкой водой, иной формой состоянія, иной удѣльной теплотой и т. д., слѣдовательно его надо разсматривать, согласно данному выше опредѣленію, какъ другую фазу. Наоборотъ, стаканъ чая съ ромомъ, являющійся для химика очень сложной системой, представляетъ изъ себя только одну фазу, такъ какъ вся эта жидкость обладаетъ (предполагается, что она хорошо размѣшана) повсюду одинаковыми свойствами.

Понятіе фазы, введеніемъ котораго въ науку мы обязаны *Вилларду Джисббу* (*Willard Gibbs*, 1839—1902,) даетъ намъ средство опредѣлять различіе между чистымъ веществомъ и ра-

створомъ совершенно независимо отъ какихъ-либо представлений о химическихъ соединенiяхъ и распаденихъ.

Говоря вообще, мы можемъ, измѣняя давленiе и температуру, заставить данную фазу образовывать какую-нибудь новую. Такъ понижая температуру, мы можемъ заставить воду образовывать ледъ, уменьшая давленiе—вызвать въ ней образованiе пара т. е. въ обоихъ случаяхъ мы можемъ наблюдать появленiе новой фазы. Но теперь, та или другая вторая фаза можетъ существовать подлѣ первой только при вполне опредѣленной парѣ значенiй давленiя и температуры, какъ напр., при точкѣ замерзанiя или кипѣнiя воды при атмосферномъ давленiи. Собирая или отнимая теплоту, точно такъ же, какъ и измѣняя объемъ, мы можемъ первоначальную фазу заставить мало-по-малу перейти въ новую; при этомъ возможны два случая: или этотъ переходъ совершается до конца при неизмѣнномъ состоянiи давленiя и температуры или же мы должны какую-нибудь одну изъ этихъ величинъ непрерывно, пока совершается превращенiе, измѣнять. Въ первомъ случаѣ мы называемъ первоначальную фазу *чистымъ веществомъ*, во второмъ случаѣ—*растворомъ*.

Такъ, чистая вода переходитъ въ ледъ при постоянной температурѣ, именно при 0° , (при чемъ давленiе такъ же должно оставаться постояннымъ), между тѣмъ какъ морскую воду мы должны все болѣе и болѣе охлаждать, если хотимъ, чтобы изъ нея все дальше и дальше продолжалъ выдѣляться ледъ; точно такъ же точка кипѣнiя чистой воды (напр., при атмосферномъ давленiи) остается постоянной, пока не выкипитъ послѣдняя капля, между тѣмъ какъ для морской воды она тѣмъ болѣе повышается, чѣмъ болѣе воды уже выкипѣло *).

*) Если вести дальше раздѣленiе фазъ, то изъ морской воды въ обоихъ случаяхъ, въ концѣ концовъ, выдѣляется еще одна новая, третья фаза, именно, твердая соль. Это явленiе имѣетъ мѣсто только у растворовъ, но не у чистыхъ веществъ; но такъ какъ наступаетъ оно не всегда обязательно, то имъ нельзя воспользоваться для общаго опредѣленiя понятiя растворовъ. Фактически, опредѣленiе элемента, данное Лавуазье, сво-

Съ другой стороны известно изъ повседневнаго опыта, что каждый растворъ въ концѣ концовъ можно всегда превратить въ два, или болѣе, чистыхъ вещества. Для этого нужно перевести растворъ частью въ новыя фазы и, отдѣливъ эти послѣднія, поступать съ ними дальше такимъ же образомъ. Этотъ методъ, смотря по роду фазъ, которыя при этомъ получаются, носить названіе дробной перегонки или, соотвѣтственно, дробной кристаллизаціи и хорошо известно, что всѣ химическіе способы раздѣленія и очищенія веществъ сводятся къ подобному раздѣленію фазъ. Если мы представимъ себѣ, что всѣ, находящіяся въ природѣ, тѣла прежде всего раздѣлены, поскольку они являются механическими смѣсями, по своимъ свойствамъ на однородныя или гомогенныя фазы, а эти послѣднія, поскольку онѣ являются растворами, въ свою очередь разложены на соотвѣтственныя чистыя вещества (на свои „составныя части“), то мы, въ концѣ концовъ, будемъ имѣть предъ собою одни только чистыя вещества.

Чистое вещество не остается однако таковымъ при всѣхъ температурахъ и давленіяхъ; такъ, окись ртути, напр., обладаетъ, при обыкновенныхъ условіяхъ, всѣми свойствами чистаго вещества, при нагрѣваніи же до 400° превращается въ газъ, который ведетъ себя, какъ растворъ: при охлажденіи изъ него осаждается жидкая ртуть и въ немъ остается газообразный кислородъ; другими словами, изъ гомогенной газовой фазы получаютъ, при непрерывномъ замѣненіи газоваго остатка, двѣ фазы—жидкая и газообразная. Конечно, раздѣленіе это не абсолютно полное, такъ какъ въ кислородѣ остаются слѣды газообразно-растворенной ртути, а жидкая ртуть заключаетъ въ себѣ слѣды раствореннаго кислорода въ жидкомъ состояніи; но соотвѣтствующими измѣненіями давленія и температуры можно сдѣлать это отдѣленіе, насколько угодно, полнымъ. Окись ртути, слѣдовательно, является тѣломъ, которое, смотря по температурѣ и давленію, ведетъ себя то какъ чистое вещество именно на это явленіе, такъ какъ узнать, получается-ли какое-нибудь новое вещество, возможно только изъ образованія какой-нибудь новой (по большей части, твердой) фазы при химическихъ процессахъ.

вещество, то какъ растворъ. Такъ какъ каждый растворъ можетъ быть всегда разложенъ, по меньшей мѣрѣ, на двѣ составныя части, то такое чистое вещество, которое, при нѣкоторыхъ определенныхъ условіяхъ, превращается въ растворъ, нѣсколько условно называютъ *сложнымъ веществомъ*.

Съ полученными *составными частями*, ртутью и кислородомъ, мы можемъ также продѣлать опыты и попробовать, нельзя ли какими-нибудь подходящими измѣненіями давленія и температуры превратить каждое изъ этихъ чистыхъ веществъ въ растворъ? Ни съ однимъ изъ нихъ этого достигнуть нельзя, поэтому ихъ называютъ элементами. Итакъ мы подошли къ новому опредѣленію *элементовъ: это такія вещества, которыя не превращаются въ растворы или смѣси ни при какихъ измѣненіяхъ температуры и давленія*.

Но кромѣ температуры и давленія существуютъ вѣдъ и другіе факторы, которыми вызываются химическіе процессы. Въ самомъ общемъ случаѣ подобнаго рода превращенія чистыхъ веществъ въ растворы или смѣси могутъ быть вызваны всякимъ сообщеніемъ имъ или отнятіемъ отъ нихъ энергій въ какой-угодно ея формѣ. Намъ слѣдуетъ, такимъ образомъ, расширить наше опредѣленіе въ этомъ смыслѣ: *элементы—это такія чистыя вещества, которыя не могутъ быть превращены въ растворы или смѣси никакими измѣненіями энергій.* *)

*) Это опредѣленіе годится только для системъ устойчивыхъ т. е. находящихся въ равновѣсіи. Напр., кислородъ можно превратить электрическими разрядами въ растворъ озона въ кислородѣ, а между тѣмъ никто же не станетъ оспаривать элементарной природы кислорода. По этому поводу можно однако сказать, что эти растворы вообще *непостоянны*, и при обыкновенныхъ условіяхъ вновь превращаются въ чистый кислородъ безъ озона. При очень высокихъ температурахъ наступаютъ, такъ называемыя, равновѣсія между кислородомъ и озономъ, которыя, при очень быстрыхъ измѣненіяхъ состоянія, ведутъ себя, какъ растворы. Но съ помощью процессовъ, въ которыхъ успѣвало бы устанавливаться всякое новое равновѣсіе, уже нельзя было бы наблюдать такого характера раство-

Какъ видно изъ вышеизложеннаго, практически оба опредѣленія приводятъ къ одному и тому же, но второе гораздо общѣе и независимѣе отъ какихъ-либо молча сдѣланныхъ предположѣнй. Ибо при первомъ опредѣленіи нужно отвѣтить на вопросъ, получилось ли какое-нибудь новое вещество изъ даннаго и безъ прочно установленнаго различія въ понятіяхъ между чистымъ веществомъ и растворомъ, дать яснаго отвѣта на этотъ вопросъ совершенно невозможно. Какъ во всякомъ развитіи въ исторіи науки, такъ и здѣсь, оправдывается все тотъ же общій опытный законъ: *къ простѣйшему всегда пригодно только послѣдокъ*.

Въ то время какъ разобранныя сейчасъ различія имѣютъ только формальный или методологическій характеръ и не требуютъ измѣненія понятія объ элементѣ по существу, въ новѣйшее время было сдѣлано открытіе, которое вызоветъ еще глубокой переверотъ въ этомъ, казалось бы, надежнѣйшемъ и спокойнѣйшемъ уголнѣ науки.

Переверотъ этотъ связанъ съ чудодѣйственнымъ веществомъ *радіемъ*, открытіе котораго супругами *Кюри (Curie)* стало исходнымъ пунктомъ совершенно новой главы науки. Радійэлементъ, подобный барію и дающій соединенія совершенно сходныя съ соединеніями послѣдняго. Онъ, какъ и всякій элементъ, противостоятъ всѣмъ попыткамъ разложить его и во всѣхъ своихъ обычныхъ свойствахъ настолько похожъ на всѣ другіе элементы вообще, что ему смогли найти въ таблицѣ химическихъ элементовъ вполне опредѣленное мѣсто, которое до его открытія было оставлено пустымъ, такъ какъ съ увѣренностью ожидали, что соответствующій элементъ рано или поздно будетъ открытъ. Только въ одномъ, но за то очень важномъ отношеніи радій во всѣхъ своихъ соединеніяхъ ведетъ себя существенно отлично отъ дру-

говъ этимъ системъ, потому что онъ вѣл бы себя совершенно такъ же, какъ чистыя вещества, хотя бы къ нимъ и не были бы применимы, напр., газовые законы. Такимъ образомъ, по существу возможно провести вышеприведенное опредѣленіе. Позже мы разберемъ съ общей точки зрѣнія также вопросы аллотропіи и изомеріи.

гихъ элементовъ. Онъ съ виду постоянно нарушаетъ законъ сохранения энергіи, такъ какъ онъ непрерывно выдѣляетъ различнаго рода энергію. Главнымъ образомъ, онъ испускаетъ какіе-то своеобразные лучи, которые дѣйствуютъ на фотографическую пластинку и сообщаютъ воздуху способность проводить электричество; кромѣ того, онъ постоянно развиваетъ теплоту, такъ что его температура всегда выше температуры окружающей среды. Такимъ образомъ, существованіе этого вещества грозило ниспровергнуть основной законъ естествознанія и можно уже было грезить о будущемъ, когда сдѣланныя изъ радіевыхъ кирпичей печи, не требуя топлива и не расходуясь сами, будутъ непрерывно согревать наши комнаты, а, быть можетъ, даже и приводить въ движеніе наши машины. То, что радій такъ рѣдковъ, и слѣдовательно, энергія, которую бы стали изъ него добывать, обошлась бы слишкомъ дорого, какъ современнаго техника не производитъ такого ужъ сильнаго впечатлѣнія—онъ ищетъ просто новыхъ источниковъ радія, которые бы сдѣлали болѣе дешевой его добычу.

Но загадка, въ концѣ концовъ, нашла себѣ отгадку или, точнѣе, начало отгадки, дающей возможность спасти фундаментальный законъ, правда, подъ условіемъ принесенія въ жертву другого закона почти такой же общности. Конечно, ясно, что законъ сохранения энергіи можно было бы оставить въ цѣлости, если бы доказать, что радій, вслѣдствіе постоянного образованія и излученія энергіи, самъ испытываетъ *пропорціональное* измѣненіе. Что измѣненіе состоянія сопряжено вообще съ измѣненіемъ энергіи—это повседневный опытъ. Но радій, несмотря на его постоянную дѣятельность, совершенно не тарахъ въ вѣсѣ и не измѣняетъ, хоть сколько-нибудь замѣтнымъ образомъ, своихъ свойствъ, въ особенностн своей способности излучать энергію.

Поэтому такой выходъ казался уже невозможнымъ. Въ это время *Вилльямъ Рамсей (William Ramsay)* открылъ, что въ запаянной стеклянной трубкѣ, въ которой находилось незначительное количество радіеваго соединенія, черезъ нѣкоторое время оказывались слѣды другого элемента—*гелія*. Гелій-то ему былъ

хорошо извѣстенъ, такъ какъ Рамсей же самъ за нѣсколько лѣтъ до этого открылъ и подробно изучилъ его. Къ счастью, гелій обладаетъ способностью давать подъ вліяніемъ электрическаго разряда характерный для него спектръ даже и тогда, если онъ находится въ совершенно незначительныхъ количествахъ, и такимъ образомъ, его уже можно было распознать, когда количество его было еще невѣсомо мало. Затѣмъ, всякій разъ какъ набравшійся въ трубкѣ гелій удаляли оттуда, черезъ нѣсколько времени въ ней опять появлялся гелій, такъ что не оставалось ничего другого, какъ заключить, что здѣсь радій превращается въ гелій, т. е. одинъ элементъ—въ другой.

Итакъ, въ данномъ случаѣ мы имѣемъ настоящее превращеніе совершенно того-же порядка, какое тщетно старались произвести алхимики. Законъ непревращаемости элементовъ примѣнимъ, слѣдовательно, не во всѣхъ случаяхъ и долженъ быть ограниченъ. Для тѣхъ, кто занимался общимъ систематизированіемъ и классификаціей законовъ естествознанія, этотъ выводъ не является, конечно, совершенно неожиданнымъ.

Въ ихъ глазахъ законъ сохраненія элементовъ относится къ той группѣ „законовъ сохраненія“, изъ которыхъ нѣкоторые оказались уже не непоколебимыми. Правда, въ большинствѣ процессовъ величины, которыхъ эти законы касаются, сохраняются обыкновенно постоянными *), но повсюду, частью уже доказаны, частью вѣроятны исключенія, которыя указываютъ на существованіе еще болѣе общаго закона превращенія этихъ величинъ. Пока такой законъ во всякомъ случаѣ еще не найденъ и не высказывался.

Итакъ, мы можемъ избѣжать того духовнаго потрясенія, которое было бы связано съ уничтоженіемъ закона сохраненія энергій; но далеко еще не всѣ вопросы, возникающіе въ связи съ этимъ изумительнымъ открытіемъ разрѣшены.

Будетъ-ли при этомъ превращеніи нарушенъ и законъ сохраненія вѣса или здѣсь, наряду съ геліемъ, получается еще столько

*) Это—величины емкости различныхъ родовъ энергій.

другого вещества что, общий вѣсъ остается неизмѣннымъ? И если да, то что это за вещество? Вотъ нѣкоторые изъ вопросовъ, на которые мы ждемъ отвѣта отъ многочисленныхъ изслѣдователей, работающихъ надъ этими явлениями.

Далѣе, здѣсь есть еще одна замѣчательная вещь. Въ настоящее время мы знакомы съ химическими превращеніями въ общемъ гораздо точнѣе, чѣмъ еще лѣтъ двадцать тому назадъ, въ особенности же хорошо изслѣдованы законы, касающіеся *скорости* этихъ процессовъ. И вотъ скорость, съ которой совершаются превращенія у радія, совершенно иного порядка, чѣмъ извѣстныя намъ до сихъ поръ. Въ то время какъ послѣднія въ высшей степени легко измѣняются, мы не знаемъ еще совершенно ни одного средства способнаго повліять на скорость превращенія радія. Величественно, какъ какое-то уединенное солнце, совершаетъ этотъ элементъ свое превращеніе. Безразлично, въ какое-бы соединеніе мы его ни перевели, при любыхъ измѣненіяхъ температуры и давленія, онъ даетъ намъ свою естественную или абсолютную константу времени, такъ что онъ могъ бы служить намъ въ качествѣ часовъ, не подверженныхъ никакимъ рѣшительно нарушеніямъ. Конечно, это еще только первый, грубый результатъ наблюдений, въ которыхъ ждутъ разъясненій безчисленныя еще странности. Изъ приведенныхъ соображеній видно все-же, какой фундаментальный переворотъ сравнительно со старымъ понятіемъ-элементъ предстоитъ вызвать этому прогрессу въ науки.

Такимъ образомъ, этотъ первый разрѣзъ черезъ исторію химіи связываетъ возникновеніе научныхъ идей въ древнѣйшія времена съ новѣйшими успѣхами нашей науки и даетъ намъ живую картину зависимости, которая соединяетъ всѣ части науки въ одно великое цѣлое.

Соединительные вѣса и атомы.

Вторая лекція.

Введенный *Лавуазье* количественный методъ изслѣдованія химическихъ явленій очень скоро послѣ своего возникновенія подвергся довольно серьезному испытанію, изъ котораго онъ побѣдно вышелъ. Пробнымъ камнемъ явился вопросъ о постоянствѣ состава химическихъ соединений относительно составляющихъ ихъ элементовъ.

Правда, исходя изъ понятія химическаго соединенія, какъ опредѣленнаго вещества съ опредѣленными свойствами, этотъ вопросъ, при желаніи, можно было заранее рѣшить въ томъ смыслѣ, что и составъ вещества необходимо долженъ быть опредѣленнымъ. Въдѣ въ общемъ всѣ свойства являются функціями состава и измѣняются вмѣстѣ съ послѣднимъ; въ самомъ дѣлѣ, мы не знаемъ ни одной пары такихъ веществъ различнаго состава, у которыхъ бы совпадало хотя бы очень незначительное количество свойствъ. Конечно, совпаденія въ какомъ-нибудь одномъ даже свойствѣ можно добиться: если, напр., выбрать два вещества съ близкими плотностями и нагревать болѣе плотное изъ нихъ до тѣхъ поръ, пока ихъ плотности не сравняются, то подобную задачу уже можно рѣшить съ любымъ приближеніемъ. Равенство плотностей здѣсь будетъ существовать при различныхъ температурахъ; можно достигнуть точно такъ же равенства ихъ при различныхъ давленіяхъ, но равенства свойствъ при *одинаковыхъ* внѣшнихъ условіяхъ нельзя произвольно осуществить и въ этомъ

смыслъ отдѣльныя свойства всѣхъ веществъ различны другъ отъ друга.

Если теперь, наоборотъ, мы имѣемъ два тѣла съ согласующимися свойствами, т. е. два тѣла, которыя въ химическомъ отношеніи мы должны считать одинаковыми, то и составъ ихъ не можетъ быть различенъ. Вѣдь если бы эти тѣла были не одинаковаго состава, то мы имѣли бы здѣсь какъ-разъ исключенный нами только что случай; т.-е., что свойства веществъ могутъ быть независимы отъ состава или, другими словами, что составъ можетъ измѣняться безъ соотвѣтствующаго измѣненія свойствъ.

То, что этотъ естественный выводъ не былъ сдѣланъ еще столько тому назадъ, указываетъ лишь, какъ мало еще проникъ тогда въ сознаніе химиковъ законъ опредѣленности свойствъ вещества.

Клодъ Луи Бертолле (Claude Louis Berthollet 1748—1822), одинъ изъ самыхъ выдающихся изслѣдователей того времени, человекъ, идеи котораго мы встрѣтимъ въ другихъ областяхъ въ качествѣ руководящихъ, оспаривать его еще самымъ рѣшительнымъ образомъ и считать измѣняемость въ извѣстныхъ предѣлахъ состава всеобщимъ свойствомъ химическихъ соединеній.

Бертолле пришелъ къ этому взгляду отчасти экспериментальнымъ, отчасти теоретическимъ путемъ; и мы бы не обидѣли его, предположивъ, что теоретическія основанія являлись для него гораздо болѣе важными. Позже мы подробнѣе и глубже ознакомимся съ его взглядами, здѣсь же уомянемъ о нихъ лишь постольку, поскольку это необходимо для пониманія занимающаго насъ вънастоящую минуту. Главной задачей Бертолле былъ вопросъ о химическомъ сродствѣ, т. е. вопросъ о законахъ, которыми управляются химическіе процессы. Фактъ „вытѣсненія“ одного вещества изъ его соединенія другимъ являлся для химиковъ обыденнымъ въ препаративной практикѣ; чтобы получить, напр., азотную кислоту, они должны были вытѣснить ее изъ ея соединенія, селитры, другой, „болѣе сильной“ кислотой—сѣрной. Вслѣдствіе этого они думали, что различнымъ веществамъ присуща различная сила, и когда они вступаютъ во взаимодѣйствіе, то болѣе сильныя берутъ

верхъ, а болѣе слабыя должны уступать имъ мѣсто. Эти воззрѣнія были въ послѣдней четверти XVIII ст. приведены въ систему шведскимъ химикомъ *Торберномъ Бергманомъ* (*Torbern Bergman*) и считались тогда общепринятыми.

Бертолле, въ противоположность этому, показалъ, что вещества отнюдь не ведутъ себя по этой простой схемѣ. Если *A* сильнѣе *B*, то *A* всегда должно было бы вытѣснять *B* изъ его соединений, наоборотъ, *B* не могло бы ничего причинить веществу *A* въ его соединеніи. Слѣдовательно, изъ двухъ противоположныхъ реакцій, *должна была бы быть* возможной всегда только одна, другая же нѣтъ; *Бертолле*, однако, доказалъ, что множество различныхъ реакцій мы можемъ обращать. Известь, напр., отнимаетъ изъ раствора углекислаго калия угольную кислоту и образуетъ ѣдкое кали и углекислый кальцій, слѣдов., известь по отношенію къ углекислотѣ является болѣе сильной, чѣмъ ѣдкое кали; если же кипятивъ углекислый кальцій съ очень концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали, то, наоборотъ, образуются ѣдкая известь и углекислый калий, слѣдов., здѣсь возможны обѣ противоположныя реакціи.

На основаніи этого и другихъ подобныхъ ему фактовъ *Бертолле* пришелъ ко взгляду, что при химическомъ состязаніи *все* участвующія вещества получаютъ возможность удовлетворить свое стремленіе къ соединенію, но всё—только отчасти, т. е. устанавливается всегда равновѣсіе, въ которомъ присутствуетъ каждое изъ всѣхъ возможныхъ веществъ, но только въ различныхъ количествахъ. Здѣсь я хотѣлъ бы упомянуть, что въ нѣкоторомъ смыслѣ это является выводомъ и современной науки и позже мы познакомимся съ этими воззрѣніями *Бертолле* детально. Тотъ взглядъ, что никакой химическій процессъ не доходитъ абсолютно до конца, необходимо приводитъ къ выводу, что чистыхъ веществъ, въ строгомъ смыслѣ слова, собственно, нѣтъ, такъ какъ при образованіи каждаго вещества вмѣстѣ съ нимъ должны получаться также и всѣ возможные другія и отъ условій полученія будетъ зависѣть только, въ какихъ относительныхъ количествахъ будутъ

находиться при этомъ другія возможныя вещества, а отсюда съ необходимостью слѣдуетъ, что все наши препараты представляютъ собою смѣси измѣнчиваго состава.

Я повторяю еще разъ, что съ современной точки зрѣнія *Бертолле* былъ совершенно правъ; онъ дѣлалъ только большую ошибку при примѣненіи своихъ правильныхъ мыслей. Онъ считалъ, что эта неопредѣленность состава всегда такъ велика, что ее можно доказать также и анализомъ. На это онъ не имѣлъ никакого права; ему бы слѣдовало скорѣе, наоборотъ, поставить практически вопросъ, въ какихъ предѣлахъ проявляется на дѣлѣ это общее непостоянство, и опыты бы ему отвѣтить, что препаративное искусство его времени давнымъ давно обладаетъ средствами готовить сложные вещества настолько постоянными, что современное ему *аналитическое* искусство совершенно недостаточно, чтобы доказать какія-либо различія.

Фактически *Бертолле* не зналъ этого обстоятельства и долженъ былъ выслушать о немъ отъ другого химика того времени, *Иосифа Луи Пру* (*Joseph Louis Proust*, 1755—1826). Последний, въ противоположность *Бертолле*, не находился подъ вліяніемъ какихъ-либо теоретическихъ представлений, а просто анализировалъ, какъ только могъ, различныя природныя и искусственныя вещества опредѣленныхъ свойствъ. Въ результатѣ онъ не могъ найти въ составѣ своихъ веществъ никакого различія, стоящаго въ связи съ ихъ мѣстомъ нахождения или способомъ колученія; всякій разъ, когда у него было „то же самое“ вещество, что устанавливалось одинаковостью физическихъ свойствъ, и изъ анализа получались тѣ же самые элементы, въ тѣхъ же самыхъ вѣсовыхыхъ отношеніяхъ.

Что же касается случаевъ, приводимыхъ *Бертолле*, напр., различнаго содержанія желѣза въ его окислахъ, то *Пру* доказалъ, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ произвольными смѣсями двухъ веществъ опредѣленнаго состава. Слѣдовательно, общимъ выводомъ было, что „чистыя“ вещества обладаютъ *постояннымъ* составомъ, препараты же съ непостояннымъ составомъ можно раз-

смагивать как *смѣси* различныхъ веществъ. Такимъ образомъ былъ установленъ „законъ постоянныхъ отношеній“; одновременно гораздо рѣзче обрисовалось и понятіе чистаго вещества или тѣла въ химическомъ смыслѣ, такъ какъ смѣси (къ которымъ причислялись и растворы), въ качествѣ произвольныхъ и случайныхъ продуктовъ, были исключены изъ химическаго изслѣдованія. Позже стали строже различать гетерогенныя или неоднородныя *механическія смѣси* отъ гомогенныхъ или однородныхъ *растворовъ*, которые, какъ это иногда приходится встрѣчать въ литературѣ, въ качествѣ химическихъ соединеній съ измѣнчивыми отношеніями противопоставляли соединеніямъ въ постоянныхъ отношеніяхъ т. е. собственно веществамъ. Лишь новѣйшему времени выпало на долю обратить болѣе тщательное вниманіе на растворы и тотчасъ же обнаружилось, что и изъ этого участка науки можно добыть богатыя сокровища.

Впослѣдствіи еще одинъ аналитическій геній *Стасъ* (I. S. Stas, 1813—1880), во всеоружіи новыхъ средствъ измѣрительнаго искусства, вновь предпринялъ провѣрку закона постоянныхъ отношеній, побуждаемый къ этому сомнѣніями, высказывавшимися относительно его точной приложимости. Своими изслѣдованіями онъ вновь подтвердилъ этотъ законъ. При этомъ Стасъ воспользовался хлористымъ аммоніемъ, какъ веществомъ, стоящимъ уже на границѣ устойчивыхъ соединеній. Очень точнымъ способомъ титрованія серебра онъ опредѣлялъ отношеніе между хлористымъ аммоніемъ и количествомъ серебра, необходимымъ для его полнаго осажденія. Различныя пробы хлористаго аммонія получались и затѣмъ обрабатывались всевозможнѣйшими способами и все же не удалось открыть какихъ-либо различій въ найденныхъ аналитическихъ отношеніяхъ. Такимъ образомъ, законъ постоянства химическаго состава даннаго вещества, независимо, такъ сказать, отъ „предшествующей исторіи“ вещества, подтвердился въ очень узкихъ предѣлахъ ошибокъ этихъ необычайно тщательно поставленныхъ измѣреній.

Другой рядъ открытій, давшихъ количественныя основы всей

научной химии, ведет свое начало во времена, лежащемъ болѣе своею частью позади только что описаннаго. Въ противоположность закону постоянныхъ отношеній, развитіе котораго шло настолько постепенно, что нельзя даже съ точностью указать его начала, здѣсь мы имѣемъ дѣло съ открытіемъ, очень опредѣленнымъ и по времени, и по личности. Оно испытало, собственно, судьбу всякой значительной новой идеи, въ томъ отношеніи, что не возбудило тотчасъ же всеобщаго вниманія и не получило того признанія, котораго заслуживало. Да, можно даже сказать, что лишь въ новѣйшее время выяснилось все значеніе этого новаго ряда разсужденій. Но теперь уже болѣе нѣтъ сомнѣній, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ работой гѣніальнаго и самобытнаго ума, который до удивительности былъ независимъ отъ предшествовавшихъ понятій и представленій.

Я имѣю въ виду открытіе *Гереміей Веньяминомъ Рихтеромъ* (*Geremiae Benjamin Richter, 1762—1807*) закона *эквивалентныхъ вѣсовъ*. Этотъ рано умершій изслѣдователь, который, между прочимъ, былъ по профессіи химикомъ-техникомъ и никогда не занималъ мѣста ученаго педагога, былъ однимъ изъ счастливыхъ людей, сразу ясно сознающихъ свое призваніе. Съ самаго начала Рихтеръ поставилъ своей жизненной задачей приложеніе математики къ химіи, и несмотря на всѣ отвлеченія и разочарованія, которыя ему пришлось испытать, упорно держался за эту работу. За то ему дѣйствительно удалось положить краеугольный камень въ фундаментъ математическаго изученія нашей науки. Его приемы мышленія были при этомъ настолько самостоятельны и необычны, что и до нашихъ дней они еще не поняты и не оценены такъ, какъ они того заслуживаютъ.

Рихтеръ исходилъ изъ факта, настолько давно уже извѣстнаго, что онъ казался каждому „само собой понятнымъ“ и не располагалъ поэтому въ дальнѣйшимъ размышленіямъ. Но само собой понятными называютъ, обыкновенно, какъ разъ такія вещи, въ которыя не вдумывались, какъ слѣдуетъ, и тотъ, кто умѣетъ такимъ вещамъ удивляться, можетъ дѣлать замѣчательныя от-

крытія. Для *Рихтера* такимъ фактомъ было то обстоятельство, что если смѣшать другъ съ другомъ два нейтральныхъ раствора солей, то получающійся смѣшанный растворъ остается точно такъ же нейтральнымъ.

Что можетъ быть болѣе само собою понятнымъ, чѣмъ эта простая истина? Не трудно было бы даже найти философа, который бы доказалъ, что поелику понятія кислый и основной—оба равно далеко и симметрически отстоятъ отъ нейтральности, по закону достаточнаго основанія, растворъ солей, получающійся изъ нейтральныхъ жидкостей обязательно можетъ быть только нейтральнымъ. Посмотримъ однако, что сумѣлъ сдѣлать изъ этого факта *Рихтеръ*! Мы воспользуемся здѣсь употреблявшимся *Рихтеромъ*, соответственно уровню знаній его времени, представленіемъ, что соли составлены изъ кислоты и основанія.

Мы приливаемъ, напр., въ растворѣ азотно-кислаго барія растворъ сѣрнокислаго калия до тѣхъ поръ, пока еще образуется осадокъ сѣрнокислаго барія; въ растворѣ тогда остается азотно-кислый калий и растворъ нейтральный. Это значить ни больше, ни меньше, какъ то, что азотная кислота, оставшаяся послѣ обмѣна отъ азотнокислаго барія, составляетъ какъ разъ такое количество, сколько ея необходимо, чтобы насытить ѣдкое кали, оставшееся послѣ обмѣна отъ сѣрнокислаго калия. Будь это отношеніе не вполне точно, то присутствіе избытка щелочи или избытка кислоты обнаружилось бы реакціей на лакмусъ. Слѣдовательно, если двѣ нейтральныя соли обмѣниваютъ взаимно свои кислоты или основанія, то эти послѣднія находятся тамъ всегда въ такомъ отношеніи, что вновь получающіяся соли могутъ образовываться, не оставляя избытка и не находя недостатка въ какой-либо составной части.

Можно однако возразить, что это, пока что, доказано только по отношенію къ такимъ солямъ, которыя вступаютъ между собой въ обмѣнное разложеніе съ образованіемъ твердаго осадка. Но и для случая, когда все остается въ растворѣ, можно доказать то же самое, только нѣсколько сложнее.

Смѣшаемъ, напр., растворы сѣрнокислаго калия и азотнокислаго натрія. Смѣсь остается нейтральной, но это можетъ происходить оттого, что обѣ соли оставляютъ другъ друга вообще неизмѣненными и тогда нейтральность ничего не доказываетъ. Но возьмемъ теперь, наоборотъ, азотновислый калий и сѣрновислый натръ. Всѣ измѣренія, которыя мы можемъ произвести съ этимъ смѣшаннымъ растворомъ, доказываютъ, что онъ обладаетъ совершенно такими же свойствами, какъ и первая смѣсь, слѣдовательно, онъ содержитъ въ себѣ такія же самыя соли и въ такихъ же отношеніяхъ. Значить, если въ первомъ случаѣ не было никакого взаимнаго обмѣна, то во второмъ онъ произошелъ нацѣло; если же въ первомъ случаѣ былъ частичный обмѣнъ, то таковой же былъ и во второмъ, только въ обратномъ направленіи. Итакъ, по крайней мѣрѣ въ одномъ изъ двухъ смѣшанныхъ растворовъ, вѣроятно же въ обоихъ, имѣетъ мѣсто обмѣнное разложение, но такъ какъ оба остаются нейтральными, то мы вновь приходимъ къ выводу, что освобождающіяся здѣсь кислоты и основанія находятся какъ разъ въ такомъ отношеніи, что они въ точности взаимно насыщаютъ другъ друга.

Уже одна обстоятельность, съ которой и долженъ быть изложенъ эти выводы, указываетъ, что они еще далеко не являются постояннымъ и привычнымъ достояніемъ въ мышленіи современнаго химика. Фактически эти и подобныя представленія теперь почти всеміи замѣняются соответствующими представленіями атомистической гипотезы, которой намъ скоро придется заняться. Но здѣсь важенъ тотъ фактъ, что это, опирающееся на опытъ, а потому и свободное отъ гипотезъ, основаніе закона химической эквивалентности и исторически предшествовало и что ея гипотетически-картинное представленіе развилось впервые почти на четверть столѣтія позже.

Если обобщить, какъ это сдѣлалъ *Ристеръ*, приведенныя разсужденія, то мы придемъ къ слѣдующимъ выводамъ. Обозначимъ рядъ кислотъ буквами A' , A'' , A''' , A'''' , и т. д. и рядъ основаній—буквами B' , B'' , B''' , B'''' , и т. д.; соединяя каждую

кислоту съ соответствующимъ количествомъ каждаго основанія, мы можемъ образовать столько солей, сколько возможно между взятыми нами кислотами и основными бинарными комбинаціи. Будемъ теперь исходить изъ опредѣленнаго вѣсового количества соли $A' B'$, которое примемъ за единицу. Тогда можно найти такое опредѣленное количество другой соли $A'' B''$, что содержащейся въ ней кислоты A'' будетъ какъ разъ достаточно, чтобы насытить основаніе B' первой соли. По положенному только что закону нейтрализаціи, и основаніе B'' во второй соли находится въ такомъ количествѣ, что оно точно насыщаетъ количество кислоты A' первой соли. Слѣдовательно, четыре количества A' , A'' , B' , и B'' другъ другу *эквивалентны* или *равноцѣпны*, а именно, оба основанія—потому что они насыщаютъ одинаковыя количества каждой изъ двухъ кислотъ, а оба количества кислотъ—потому что они обнаруживаютъ такую же эквивалентность по откошенію къ основаніямъ. Точно такъ же количество кислоты A' можно назвать эквивалентнымъ количествомъ основаній B' и B'' , такъ какъ его какъ разъ хватаетъ, чтобы насытить каждое изъ нихъ до нейтральной соли; то же самое, очевидно, приложимо и къ количеству кислоты A'' . Четыре количества A' , A'' , B' и B'' представляютъ собою, другими словами, количества кислотъ и основаній, которые во всѣхъ, возможныхъ между ними соединеніяхъ, могутъ насыщать или замѣщать другъ друга. Эти вѣсовые количества являются ихъ *эквивалентными* или *соединительными вѣсами*.

Ясно, что тѣ же разсужденія можно распространить и на третью соль $A''' B'''$ и получить, такимъ образомъ, соединительные вѣса A''' и B''' этихъ новыхъ кислоты и основанія. Такимъ образомъ, можно продолжать дальше, сколько угодно. Общій выводъ будетъ таковъ: Исходя изъ произвольно принятаго за единицу количества какой-нибудь кислоты (или основанія), можно опредѣлить для всѣхъ другихъ кислотъ и основаній вѣсовые количества, указывающія, въ какихъ отношеніяхъ всѣ они насыщаютъ другъ друга. Кроме того, оказывается, тѣ же числа слу-

жать для выраженія отношеній между кислотами и основаніями, содержащимися въ любой изъ всѣхъ возможныхъ солей. Эти числа и называются *соединительными вѣсами*, такъ что можно сказать и такъ: *всѣ кислоты и основанія соединяются въ нейтральныя соли только въ отношеніяхъ ихъ соединительныхъ вѣсовъ*.

И долженъ здѣсь оговориться, что самъ *Рихтеръ* не дошелъ до этого общаго выраженія своего закона; онъ высказалъ его въ слѣдующемъ, нѣсколько болѣе сложномъ видѣ. Если опредѣлить для единицы вѣса кислоты A' вѣсовыя количества различныхъ основаній, необходимыя для ея нейтрализаціи, и сдѣлать такія же опредѣленія для единицы вѣса другихъ кислотъ A'' , A''' , A'''' и др., то количества основаній, находящіяся въ таблицахъ, составленныхъ по отдѣльнымъ кислотамъ, будутъ пропорціональны другъ другу, т. е. числа второй таблицы получаются изъ чиселъ первой умноженіемъ ихъ на какой-нибудь постоянный факторъ, и точно такъ же числа каждой слѣдующей таблицы умноженіемъ чиселъ первой таблицы на какой-нибудь другой соотвѣтствующій факторъ. Каждый изъ этихъ факторовъ можно въ свою очередь точно установить однимъ единственнымъ опредѣленіемъ отношенія между кислотой и основаніемъ.

Здѣсь мы снова встрѣчаемся съ однимъ изъ многочисленныхъ и замѣчательныхъ случаевъ, когда человекъ, открывшій новую и большую истину, хотя и дѣлаетъ, собственно, самое главное для ея выясненія, но въ концѣ забываетъ почему-то про послѣдній сглаживающій мазокъ, благодаря которому его трудъ засіялъ бы въ полномъ блескѣ своей простоты и законченности. Такую дружескую услугу оказалъ *Рихтеру* одинъ ничѣмъ особенно не выдающійся физикъ, берлинскій профессоръ *Фишеръ*, (*F. D. Fischer*). Переводя съ французскаго знаменитыя изслѣдованія *Бертолле* о химическомъ средствѣ, *Фишеръ* упомянулъ въ примѣчаніи объ открытіи *Рихтера* и при этомъ добавилъ, что многочисленныя *Рихтеровскія* таблицы пропорціональныхъ чиселъ легко могутъ быть сведены къ одной таблицѣ, если выбрать основныя коли-

чества кислотъ, употреблявшихся въ различныхъ таблицахъ такъ, чтобы факторомъ пересчисления была повсюду единица. Но это вѣдь то же самое, что было изложено выше: вмѣсто того, чтобы относить количества основаній въ каждой таблицѣ всякій разъ къ другой единицѣ, именно, къ единицѣ вѣса новой кислоты, ихъ относятъ вездѣ къ одной и той же, и тогда для другихъ кислотъ остается ввести только эквивалентныя количества, чтобы получить однородную таблицу соединительныхъ вѣсовъ.

Важное открытiе *Рихтера* оставалось сначала безъ всякихъ послѣдствій. *Бертолле* помѣстилъ, правда, примѣчанiе *Финшера* въ своемъ знаменитомъ трудѣ: *Essai de statique chimique* и отмѣтилъ его громадное значенiе, но не сдѣлалъ изъ него необходимыхъ выводовъ, быть можетъ, потому, что они противорѣчали его собственнымъ теоретическимъ взглядамъ. Только много лѣтъ спустя, въ началѣ XIX ст., явился другой крупный изслѣдователь, который повялъ необычайно громадное значенiе воззрѣнiй *Рихтера*. Этотъ человекъ былъ *Берцелиусъ* (*J. J. Berzelius*, 1779—1848).

Берцелиусъ уже нѣсколько лѣтъ трудился надъ разработкой методовъ химическаго анализа и опредѣлялъ составъ дѣлаго ряда важныхъ солей. И вотъ, исходя изъ взглядовъ *Рихтера*, онъ пришелъ къ заключенiю, что составы различныхъ солей не являются независимыми другъ отъ друга и что составъ данной соли можно заранѣе вычислить, если соединительные вѣса участвующихъ въ ней кислоты и основанiя извѣстны изъ анализонъ какой-нибудь пары другихъ солей, соответствующихъ: одна—данной кислотѣ, другая—данному основанiю. Такимъ образомъ, онъ могъ одинъ анализъ контролировать другимъ. Тотчасъ же онъ принялся тогда за вычисления. Въ большинствѣ случаевъ оказалось согласiе съ закономъ *Рихтера*, въ нѣкоторыхъ же отдѣльныхъ—отклоненiя, но затѣмъ болѣе точное изслѣдованiе показало, что въ этихъ анализахъ онъ дѣлалъ ошибки. Окончательнымъ результатомъ было полное подтвержденiе закона *Рихтера*.

Но, къ сожалѣнiю, и въ этотъ разъ *Рихтеру* не суждено было вступить въ свои законныя права. У *Берцелиуса* въ то время

когда онъ былъ занятъ трудами *Рихтера*, на письменномъ столѣ лежали сочиненія другого химика—*Венцеля* (*C. F. Wenzel*). Такъ какъ для *Берцелиуса*, какъ и для его современниковъ, оба имени были одинаково неизвѣстны, то онъ по ошибкѣ смѣшалъ ихъ, и *Венцель* въ теченіе почти полу столѣтія пользовался незаслуженной славой автора закона эквивалентовъ. Только нѣ сороковыхъ годахъ прошлаго столѣтія эта ошибка была исправлена *Гессомъ* (*D. H. Hess*). Но того полнаго признанія, котораго достоинъ *Рихтеръ* за свои въ высшей степени самостоятельныя и плодотворныя идеи, онъ даже до сихъ поръ еще не получаетъ среди химиковъ и я считаю своимъ пріятнымъ долгомъ указать на духовный подвигъ этого великаго человѣка, слава котораго засіяетъ тѣмъ ярче, чѣмъ дальше отъ насъ уйдетъ въ вѣчность время его жизни.

Причина, отодвинувшая такъ сильно на задній планъ работы *Рихтера*, лежитъ въ одновременной разработкѣ *Джономъ Далтономъ* (*John Dalton*, 1766—1844) *атомистической гипотезы*. Правда, предположеніе, что всѣ вещества состоятъ изъ мельчайшихъ, невидимыхъ даже въ сильнѣйшіе микроскопы, частичекъ *атомовъ*, было сдѣлано еще въ древности и позже не разъ опять подновлялось, *Дальтонъ* же первый сдѣлалъ изъ этого предположенія опредѣленные количественные выводы, которые можно было испытать и провѣрить на опытѣ. *Дальтонъ* задакъ себѣ прежде всего вопросъ: всѣ-ли атомы какого-либо опредѣленнаго вещества, напр., сѣры, должны быть вполнѣ одинаковы другъ съ другомъ, или между ними могутъ существовать небольшія различія вродѣ того, какъ между зёрнышками пшеницы. На основаніи опытныхъ данныхъ, что свойства всѣхъ пробъ сѣры оказываются въ точности одинаковыми, независимо отъ ихъ происхожденія и ихъ предшествовавшей, такъ сказать, судьбы, онъ пришелъ къ заключенію, что *атомы всякаго даннаго вещества должны быть совершенно одинаковы между собою*. Въ противномъ случаѣ можно было бы перегонкой ли или чѣмъ-нибудь подобнымъ раздѣлить сѣру на различныя сорта съ различными свойствами, такъ чтобы, напр., одна проба заключала болѣе крупныя, другая—болѣе мелкія

атомы, т. е. вродѣ того, какъ песокъ можно разсортировать на болѣе грубый и болѣе тонкій.

Если далѣе принять, что атомы самихъ элементовъ просты, атомы же соединеній составлены изъ атомовъ элементовъ, входящихъ въ данное соединеніе, то придется заключить, что всѣ химическія соединенія могутъ образовываться только по опредѣленнымъ вѣсовымъ отношеніямъ, которыя соотвѣтствуютъ отношеніямъ вѣсовъ слагающихъ ихъ атомовъ. Вѣдь, такъ какъ атомы каждаго элемента совершенно одинаковы между собой, то ямъ свойственъ и вполнѣ опредѣленный, одинаковый вѣсъ и только въ отношеніи этого вѣса, *атомнаго вѣса*, возможны вообще химическія соединенія. Правда, вслѣдствіе ничтожной величины атомовъ невозможно опредѣлить вѣсъ каждаго изъ нихъ въ отдѣльности. Анализъ и не даетъ непосредственнаго вѣса *отдѣльных* атомовъ, изъ которыхъ состоитъ соединеніе, онъ даетъ *отношеніе* вѣса всѣхъ находящихся въ данномъ соединеніи атомовъ одного элемента къ вѣсу всѣхъ атомовъ другого. Если же, напр., въ соединеніи на каждый атомъ одного элемента приходится одинъ атомъ другого, то найденное отношеніе и будетъ равно отношенію вѣсовъ отдѣльныхъ атомовъ. Такимъ образомъ, если и невозможно опредѣлить абсолютный вѣсъ атомовъ, за то вполнѣ возможно найти ихъ *относительный вѣсъ*.

Эти разсужденія, несмотря на ихъ гипотетическій характеръ, гораздо ближе современнымъ химикамъ, чѣмъ выводы *Рихтера*. Они, какъ это легко видѣть, и ведутъ гораздо дальше, потому что, въ то время какъ идеи *Рихтера* обнимаютъ собою, пока что, составъ однихъ нейтральныхъ *солей* (позже онъ ихъ распространялъ и на вытѣсненіе металловъ другъ другомъ въ ихъ соединеніяхъ), воззрѣнія *Дальтона* даютъ схему для *всѣхъ* химическихъ соединеній, какого бы рода они ни были. Всѣ химическія соединенія должны быть составлены именно такъ, что вѣсовые количества составляющихъ ихъ элементовъ можно представить вполнѣ опредѣленными числами, свойственными каждому элементу, именно, относительными атомными вѣсами этихъ эле-

ментовъ. Ясно, что это—та же мысль *Рихтера*, только распространенная на всѣ возможные химическія соединенія.

Дальтона мало занималъ вопросъ, согласуются ли дѣйствительно съ опытомъ эти широкіе выводы, вытекающіе изъ его воззрѣній. Онъ былъ слишкомъ убѣжденъ на основаніи общихъ соображеній въ правильности своей гипотезы, чтобы считать такую повѣрку особенно необходимой или важной. Только одинъ особенный случай онъ выдвинулъ и подвергъ испытанію. Именно, если два элемента, напр., углеродъ и водородъ, соединяются между собой въ нѣсколькихъ отношеніяхъ, то количества одного, отнесенныя къ постоянному количеству другого, должны стоять другъ къ другу въ простомъ рациональномъ отношеніи, какъ 1:2, 1:3, 2:3, и т. д. Вѣдь, такъ какъ всегда цѣлое число атомовъ одного элемента вступаетъ въ соединеніе съ цѣлымъ же числомъ атомовъ другого, то и относительныя вѣсовыя количества каждаго изъ элементовъ должны показывать такое же, выражающееся цѣлыми числами, отношеніе. Въ то время были извѣстны два соединенія углерода съ водородомъ, болотный газъ и маслородный газъ*). *Дальтонъ* проанализировалъ оба газа и нашелъ въ дѣйствительности, что второй газъ содержитъ на то же количество водорода въ два раза больше углерода, чѣмъ первый. Но и этотъ „законъ кратныхъ отношеній“, какъ онъ впоследствии былъ названъ, опирался тогда уже не исключительно на руководимыя атомистическою гипотезой изслѣдованія *Дальтона*. Его существованіе въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ было найдено чисто экспериментальнымъ путемъ и характерно, что и въ данномъ случаѣ примѣрами послужили опять-таки *соли*.

Уже по поводу *Рихтеровскаго* закона для нейтральныхъ солей можно было поставить вопросъ, каково будетъ его отношеніе къ солямъ кислымъ и основнымъ. Англійскій физикъ и химикъ *Вильямъ Гидъ Воластонъ* (*William Hyde Wollaston*, 1766—1828) нашелъ для нихъ слѣдующій простой законъ: количество кислоты, соединенное съ даннымъ количествомъ основанія

*) Болотный газъ—метанъ CH_4 , маслородный газъ—этиленъ C_2H_4 .

въ кислой соли, превосходитъ количество кислоты, приходящееся на то же количество основанія въ нейтральной соли, въ два, три, четыре или большее число разъ. Очевидно, это тотъ же законъ кратныхъ отношеній, только въ примѣненіи къ солямъ.

Здѣсь стоить познакомиться съ простыми и наглядными опытами, приведенными *Воластономъ* въ подтвержденіе своего открытія. Отвѣшиваютъ двѣ равныя порціи двууглекислаго натрія и одну изъ нихъ накаливаніемъ переводятъ въ нейтральную соль. Затѣмъ каждую порцію заворачиваютъ въ кусочекъ бумажки и вводятъ въ содержащій немного крѣпкой соляной кислоты и находящійся надъ ртутью эвдіометръ; при этомъ выдѣляется углекислый газъ, котораго въ ненакаливавшейся порціи получается ровно вдвое больше, чѣмъ въ прокаленной. Или берутъ два равныя количества кисличной соли (кислаго щавелевокислаго калия) и одну изъ порцій превращаютъ накаливаніемъ въ углекислый калий. Если теперь обѣ пробы растворить въ водѣ, то въ растворѣ ненакаливавшейся соли окажется избытокъ кислоты и какъ разъ такой, чтобы образовать съ углекислымъ калиемъ среднюю соль. Если мы возьмемъ для того же опыта двойную кислую соль, то для конечной нейтрализаціи будетъ достаточно третьей части неразложившейся соли.

Опубликовывая эти опыты, *Воластонъ* замѣчаетъ, что ему извѣстенъ еще цѣлый рядъ подобныхъ случаевъ, но что онъ отказывается отъ дальнѣйшаго изслѣдованія этого вопроса, такъ какъ послѣдній обработанъ *Дальтоновскою* теоріей къ болѣе общей формѣ.

Въ концѣ концовъ, опять все тотъ же *Берцелиусъ* взялъ на себя трудъ точной провѣрки *приложимости* дальтоновой гипотезы къ количественнымъ отношеніямъ химическихъ соединеній. Результатъ былъ самый благоприятный: всѣ анализы могли быть выражены опредѣленными, свойственными элементамъ „атомными вѣсами“ и *Берцелиусъ*, относкащійся сначала въ высшей степени критически къ слишкомъ широкой гипотезѣ *Дальтона*, сталъ затѣмъ ея самымъ горячимъ приверженцемъ и наиболѣе усвѣпшимъ проповѣдникомъ.

Благодаря его авторитетному влиянію, атомистическое представленіе химическихъ соединеній получило всеобщее распространеніе. Изобрѣтенное *Верцелиусомъ* простое изображеніе состава веществъ, *химическими формулами*, въ которыхъ атомы элементовъ обозначаются начальными буквами ихъ латинскихъ названій съ добавленіемъ коэффиціентовъ, указывающихъ число атомовъ въ соединеніи, явилось дальнѣйшимъ непреодолимой силы средствомъ ко всеобщему приятію атомистическихъ представленій.

Съ тѣхъ поръ все развитіе химіи совершалось въ духѣ атомистической гипотезы и даваемая ею наглядныя представленія теперь настолько уже привычны каждому химику, что, по большей части, бываетъ очень трудно отдѣлать данныя эксперимента, для выраженія которыхъ и служитъ гипотеза, отъ образныхъ представленій, вызываемыхъ этимъ допущеніемъ мельчайшихъ, дальше недѣлимыхъ тѣлецъ. Нельзя, правда, не согласиться, что атомистическая гипотеза очень хорошо приравнивалась къ постепеннымъ успѣхамъ науки, такъ что кромѣ закона соединительныхъ вѣсовъ еще много и другихъ эмпирическихъ законовъ смогли найти въ ней свое наглядное выраженіе. Съ другой стороны надо принять во вниманіе, что нѣтъ почти ни одного химика, который бы не мыслялъ и не работалъ въ духѣ этой гипотезы, такъ что у химиковъ не только нѣтъ никакой склонности вскрывать въ ней возможныя затрудненія и противорѣчія, но скорѣе, наоборотъ, замѣчается какое-то желаніе отодвигать ихъ по возможности на задній планъ.

Если мы зададимъ себѣ вопросъ, возможно-ли аналогично тому, какъ это *Рихтеръ* сдѣлалъ для солей, обосновать законы соединительныхъ вѣсовъ въ общемъ видѣ на какомъ-либо общемъ экспериментальномъ фактѣ, то мы сможемъ отвѣтить на это утвердительно. Здѣсь прежде всего нужно вспомнить, что *Рихтеровскій* ходъ разсужденій далъ возможность вывести изъ *качественнаго* факта (сохраненіе нейтральной реакціи) *количественное* заключеніе (существованіе эквивалентныхъ вѣсовъ).

Но этиъ была доказана только необходимость *существованія* подобныхъ чиселъ, т. е. соединительныхъ вѣсовъ; средства же для ихъ опредѣленія этимъ еще не было дано. Здѣсь долженъ былъ выступить химическій анализъ со своими обычными методами.

Въ послѣднее десятилѣтїе того же восемнадцатаго вѣка *Вальдомъ* (*F. Wald*) былъ возбужденъ рядъ идей, при примѣненіи и развитіи которыхъ выяснилось существованіе одного очень общаго факта, изъ котораго законъ соединительныхъ вѣсовъ вытекаетъ съ такой же необходимостью, какъ законъ эквивалентовъ вѣсовъ изъ факта сохраненія нейтральности солей.

Общее значеніе этого обстоятельства было отмѣчено еще *Берцелиусомъ*, но имъ оно было истолковано въ духѣ атомистической гипотезы. Самый же фактъ состоитъ въ томъ, что, *если сложныя вещества образуютъ высшія соединенія, то они, точно такъ-же какъ элементы, вступаютъ для этого между собою въ соединеніе иъликомъ.*

Чтобы на примѣрѣ сдѣлать это положеніе болѣе нагляднымъ, мы рассмотримъ одинъ изъ первыхъ изслѣдованныхъ *Берцелиусомъ* случаевъ. Онъ бралъ сѣрнистый свинецъ и окислялъ его азотной кислотой въ сѣрнокислый свинецъ. Въ жидкости, находившейся надъ нерастворимымъ осадкомъ сѣрнокислаго свинца, онъ искалъ возможнаго избытка свинца или сѣры въ формѣ азотнокислаго свинца или сѣрной кислоты. Онъ не нашелъ однако никакихъ слѣдовъ подобнаго избытка; это доказывало, что *свинецъ и сѣра какъ разъ въ такомъ же отношеніи вступаютъ въ соединеніе съ кислородомъ для образованія сѣрнокислой соли, въ какомъ они образуютъ сѣрнистое соединеніе.*

Берцелиусъ показалъ общность этого факта еще на рядѣ другихъ случаевъ, которые онъ нарочно подобралъ такъ, чтобы къ нимъ можно было примѣнить извѣстныя въ то время наиболѣе чувствительныя реакціи. Онъ приходилъ все къ одному и тому же результату, что элементы соединяются для образованія болѣе простыхъ соединеній точно въ тѣхъ же самыхъ пропорціяхъ, какъ и для образованія болѣе сложныхъ соединеній, не

считая, конечно, тѣхъ случаевъ, когда, согласно закону кратныхъ отношеній, имѣютъ мѣсто совершенно новыя пропорціи.

Спусти почти полстолѣтія тотъ же самый вопросъ былъ экспериментально обработанъ *Стасомъ*, который, равнымъ образомъ, чувствовалъ его важность для закона соединительныхъ вѣсовъ, не дѣлая однако при этомъ изложенныхъ немного ниже выводовъ. Онъ работалъ съ хлорновато,—бромновато,—и іодноватокислымъ серебромъ, т. е. въ противоположность *Берцелиусу*, исходилъ изъ болѣе сложныхъ соединеній и превращалъ ихъ въ болѣе простыя—въ соответствующія галогидныя соединенія серебра. Но и въ этомъ случаѣ, когда аналитическія вспомогательныя средства были еще гораздо болѣе тонки и чувствительны, результатъ былъ тотъ же: при превращеніи одного соединенія въ другое не получается ни малѣйшаго избытка какого-либо изъ участвующихъ въ обоихъ соединеніяхъ элементовъ или, другими словами, эти послѣдніе въ трехчленныхъ соединеніяхъ $AgClO_3$, $AgBrO_3$, и $AgJO_3$ находятся точно въ тѣхъ же отношеніяхъ, какъ и въ двухчленныхъ $AgCl$, $AgBr$ и AgJ .

Результаты этихъ опытовъ, поставленныхъ специально для выясненія себѣ означеннаго вопроса, находятъ себѣ самое широкое подтвержденіе въ повседневныхъ анализахъ. Громадное число аналитическихъ вычисленій основано на принятіи подобнаго же положенія: полное совпаденіе такихъ вычисленій съ опытомъ указываетъ на то, что въ этомъ положеніи во всякомъ случаѣ нѣтъ никакой неправильности, превосходящей собою ошибку анализа. Процессомъ неполной индукціи, которымъ мы получаемъ всѣ наши научные законы (такъ какъ нѣтъ никакой возможности, продѣлать относительно какого либо вопроса *всѣ* опыты, необходимыя для построенія *полной* индукціи), мы обобщаемъ эти наблюденія и принимаемъ вообще, что во всѣхъ случаяхъ сложное вещество, какъ цѣлое, вступаетъ въ какія угодно химическія реакціи.

Если мы согласны съ этимъ, то уже не трудно вывести законъ соединительныхъ вѣсовъ, какъ необходимое слѣдствіе этого предварительнаго положенія. Возьмемъ три исходныхъ элемента *A*, *B* и *C*

и предположимъ пока, простоты ради, что эти элементы только въ *одномъ* отношеніи могутъ соединяться другъ съ другомъ въ двучленные, или въ трехчленные соединенія; теперь мы можемъ, исходя сначала изъ единицы вѣса A , опредѣлить, какое количество B соединяется съ нямъ въ AB . Это количество B мы называемъ *соединительнымъ вѣсомъ B относительно A* ; точно такъ же сумма вѣсовой единицы A и соединительнаго вѣса B , составляющая вѣсъ AB , называется *соединительнымъ вѣсомъ AB относительно A* . Соединимъ теперь C съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ AB въ трехчленный продуктъ ABC ; необходимое для этого количество C мы опять такъ называемъ *соединительнымъ вѣсомъ C относительно AB* .

Если мы, поступая такимъ же образомъ, соединимъ сначала C съ A и установимъ его соединительный вѣсъ относительно A , затѣмъ AC соединимъ съ B въ трехчленное соединеніе ABC , то получимъ соединительный вѣсъ B относительно AC . Положеніе, которое надо теперь доказать, состоитъ въ томъ, что соединительный вѣсъ C относительно A равенъ соединительному вѣсу C относительно AB , и что соединительные вѣса B относительно A и AC точно такъ же равны.

Доказательство основывается на томъ, что соединенія ABC и ACB должны быть признаны идентичными, такъ какъ природа вещества, будь оно простое или сложное, не зависитъ отъ пути, которымъ оно было получено, а только отъ его элементовъ *). Слѣдовательно, если сначала A соединяется съ B и затѣмъ AB съ C , то соединеніе AB , какъ цѣлое, соединяется съ C въ ABC и такимъ образомъ, отношеніе между A и B остается въ ABC такимъ же, каковымъ оно было и въ AB . Точно такъ же въ AC должно быть то же отношеніе между A и C , что и въ ACB или въ идентичномъ съ нимъ ABC . Если, слѣдовательно, мы опредѣлимъ въ трехчленномъ соединеніи ABC или ACB ко-

*) Факты аллотропіи и изомеріи, противорѣчающіе, повидимому, этому положенію, будутъ разобраны въ одной изъ позднѣйшихъ лекцій.

личества B и C , которые находятся тамъ вмѣстѣ съ единицей количества A , то эти числа будутъ выражать отношеніе элементовъ не только въ трехчленномъ соединеніи, но и въ трехъ возможныхъ двухчленныхъ соединеніяхъ AB , AC и BC . Вѣдь, каждое изъ этихъ двухчленныхъ соединеній, какъ цѣлое вступаетъ въ соединеніе съ третьимъ элементомъ, образуя ABC , и, следовательно, ни въ одномъ изъ нихъ элементы не могутъ быть въ какомъ-нибудь иномъ отношеніи, чѣмъ въ какомъ они находятся въ трехчленномъ соединеніи.

Эти соображенія, какъ можно видѣть, сильно напоминаютъ тѣ, которые привелъ *Ризтера* къ его закону эквивалентности вѣсовъ при соединеніяхъ между кислотами и основаніями; подобно тѣмъ, эти разсужденія опираются на фактъ, который необходимо сначала установить *качественно*, и приводить къ познанію существующихъ *количественныхъ* законовъ, не давая при этомъ самихъ чиселъ. Здѣсь, какъ и тамъ, необходимы далѣе количественныя анализы, но и здѣсь и тамъ достаточно одного единственнаго анализа, чтобы точно установить руководящее число для всѣхъ возможныхъ соединеній даннаго вещества.

Далѣе, оба разсужденія заключаютъ одинъ очень важный общій пунктъ, который необходимо особенно отмѣтить. [Соображенія *Ризтера* исходятъ изъ предположенія, что свойства раствора, получающагося изъ солей AB и $A'B'$, взятыхъ въ эквивалентныхъ отношеніяхъ, вполне совпадаютъ со свойствами раствора, получающагося изъ соответственныхъ количествъ солей AB' и $A'B$, что, следовательно, путь полученія даннаго раствора не оказываетъ никакого вліянія на его свойства. Совершенно такое-же предположеніе было сдѣлано и для вывода закона соединятельныхъ вѣсовъ въ случаѣ трехчленнаго соединенія. Оба допущенія заключаютъ въ себѣ одну еще болѣе общую предпосылку, именно, что *разсматриваемыя состоянія являются состояніями химическаго равновѣсія*, или другими словами, что эти системы не измѣняются, какъ бы долго (конечно, при равныхъ условіяхъ) мы ихъ не наблюдали.

Изъ того, что къ *одинаковымъ* системамъ можно притти *различными* путями, вытекаетъ, что эти различные возможные пути подчиняются известнымъ соотношеніямъ (да иначе и невозможна была бы одинаковость системы независимо отъ пути), и общимъ выраженіемъ этихъ соотношеній въ данномъ случаѣ является фактъ существованія эквивалентныхъ или соединительныхъ вѣсовъ. Основной фактъ *Рихтера*, сохраненіе нейтральности, относится, по существу, только къ *солямъ*, поэтому и Рихтеровскій выводъ солями и ограничивается. Основное же явленіе, служащее исходнымъ пунктомъ послѣдующихъ воззрѣній, именно, что и сложные вещества вступаютъ въ химическія реакціи, какъ цѣлое, относится къ химическимъ явленіямъ всякаго рода и дѣлаемые отсюда выводы имѣютъ, поэтому, такое же общее значеніе *).

Предыдущія разсужденія нужно еще пополнить въ одномъ пунктѣ, о которомъ мы упомянули, какъ объ исходномъ пунктѣ *Дальтоновскихъ* воззрѣній, именно въ смыслѣ закона *кратныхъ* отношеній. Согласно этому закону, если два элемента

*) Въ естествознаніи имѣетъ громаднѣйшее значеніе этотъ методъ заключеній, по которому сначала доказывается общее положеніе, что известный результатъ не зависитъ отъ пути или, общѣе, отъ тѣхъ или иныхъ условій, которыми онъ былъ полученъ и затѣмъ уже въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, такъ или иначе устанавливаются эти условія. Такъ, изъ того факта, что правильно сосчитанная сумма энергій въ замкнутой системѣ не можетъ быть измѣнена никакимъ процессомъ, и что эту сумму для какихъ-либо двухъ установившихся состояній системы можно считать одинаковой и, такимъ образомъ, притти къ равенству постоянныхъ величинъ, характерныхъ для этихъ состояній, вытекаетъ въ высшей степени важное значеніе и примѣнимость закона сохраненія энергіи. Точно такъ же и для свободной энергіи и нѣкоторыхъ другихъ функцій можно найти подобнаго же характера величины, примѣненіе которыхъ равнымъ образомъ приводитъ различными, но равнодѣйственными, путями къ многообразнымъ слѣдствіямъ второго закона термодинамики. Подобныя функціи, которыя, при сопряженномъ измѣненіи своихъ переменныхъ, сами не измѣняются, называются *интегралами* и предыдущія разсужденія объясняютъ фундаментальную важность подобныхъ инвариантъ для познанія естественныхъ явленій.

даютъ нѣсколько соединеній, то различныя количества одного элемента, отнесенныя къ какому-нибудь количеству другого элемента, какъ къ единицѣ, будутъ находиться между собой въ простыхъ рациональныхъ отношеніяхъ. Естественно, здѣсь безразлично, количество котораго изъ элементовъ мы примемъ за постоянную величину, котораго—за переменную. Въ примѣрѣ *Дальтона* можно, если угодно, принять за единицу сравненія содержаніе углерода въ болотномъ и маслородномъ газахъ, тогда содержаніе водорода выразится отношеніемъ 2:1; или же можно разсматривать, какъ постоянное, содержаніе водорода, тогда для углерода отношеніе будетъ 1:2. Можно-ли теперь и этотъ законъ вывести изъ приведенныхъ выше общихъ соображеній?

Да, можно, и именно, на томъ основаніи, что, какъ это слѣдуетъ изъ предыдущихъ соображеній, соединительный вѣсъ сложнаго вещества необходимо равенъ суммѣ соединительныхъ вѣсовъ его элементовъ (стр. 44). Поэтому, если сложное вещество AB соединяется съ элементомъ B , то оно вступаетъ въ новое соединеніе, какъ цѣлое, и одинокъ соединительный вѣсъ его долженъ соединиться съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ элемента B . Отсюда слѣдуетъ, что въ получающемся веществѣ элементъ B долженъ находиться въ двойномъ, по сравненію съ соединеніемъ AB , количествѣ, такъ какъ въ одномъ соединительномъ вѣсѣ AB уже найдется одинокъ соединительный вѣсъ B и какъ разъ это же количество вещества AB соединяется съ слѣдующимъ соединительнымъ вѣсомъ B въ новое вещество. Такъ какъ къ этому соединенію AB , примѣнимы далѣе тѣ же разсужденія, то оно можетъ съ слѣдующимъ соединительнымъ вѣсомъ B дать вещество AB_2 . Какъ можно перенести подобный способъ заключенія на сколь угодно сложныя тѣла, ясно само собой и не требуетъ детального изложенія.

Насъ не можетъ здѣсь занимать исторія отдѣльныхъ опредѣленій атомныхъ вѣсовъ; точно такъ же и судьба давно уже всплывшей идеи, что всѣ элементы въ свою очередь являются соединеніями какого-нибудь первичнаго элемента. Эта идея до

сихъ поръ не привела къ какимъ-либо реальнымъ результатамъ. За то вполнѣ спокойно это можно утверждать про другую идею, первые слѣды которой мы, равнымъ образомъ, находимъ уже у *Рихтера*. *Рихтеръ* задался вопросомъ, нѣтъ ли какой-либо связи между числовыми значеніями эквивалентныхъ вѣсовъ различныхъ кислотъ и основаній и пришелъ къ тому выводу, что таковая, дѣйствительно, существуетъ: именно, если расположить эти числовые значенія по ихъ величинѣ, то они окажутся членами опредѣленнаго математическаго ряда. У него была уже даже та мысль, что если въ этой предполагаемой закономерности обнаруживаются пробѣлы, то они проистекаютъ, вѣроятно, оттого, что соотвѣтствующія вещества еще не были открыты; такъ онъ заранѣе вычислялъ эквивалентные вѣса неизвѣстныхъ кислотъ и основній. На его современниковъ, однако, эти разсужденія не производили выгоднаго впечатлѣнія, а даже скорѣе отталкивающее. Къ этому еще присоединилось то несчастье, что въ это время *Троммсдорфъ* (*Trommsdorff*) опубликовалъ объ открытіи имъ новаго, основнаго характера вещества, которое, благодаря отсутствію вкуса, было названо *Agusterde* (безвкусной землей). *Рихтеръ* на основаніи анализовъ *Троммсдорфа* вывелъ, что эта новая земля какъ разъ приходится въ одинъ изъ существующихъ пробѣловъ и считалъ это открытіе даже особенно счастливымъ случаемъ. Къ несчастью, скоро было установлено, что *Agusterde* была фосфорнокислымъ кальціемъ т. е. не тѣмъ, что думалъ *Рихтеръ* и, такимъ образомъ, то, что должно было послужить подтвержденіемъ теоріи *Рихтера*, было ей поставлено въ упрекъ.

Когда впоследствии были опредѣлены въ нѣсколько большемъ количествѣ соединительные вѣса элементовъ или ихъ атомные вѣса, то тотчасъ же вновь всплыло и обсужденіе взаимнаго отношенія между этими числами. *Добереймеръ* (*Dobereiner*) уже въ двадцатыхъ годахъ показалъ, что родственные элементы часто встрѣчаются *тріадами*, и что атомный вѣсъ средняго въ тріадѣ элемента очень близокъ къ арифметическому среднему изъ атомныхъ вѣсовъ крайнихъ элементовъ. Позднѣй-

ними исследователями эти выводы были расширены; особенно *Петтенкоферъ (Pettenkofer)*, воскресил *Рихтеровскую* идею математического ряда, однако, какой-либо общей правильности найдено не было. Таковая обнаружилась впервые только тогда, когда стали безъ особыхъ разсуждений все элементы располагать въ одинъ рядъ исключительно на основаніи числовыхъ значеній ихъ атомныхъ вѣсовъ и исследовать получающіяся при этомъ соотношенія. Первыми, выступившими съ этимъ гласно, были французъ *де Шанкуртуа (de Chancourtois)* и англичанинъ *Ньюлэндсъ (Newlands)*. Последний въ засѣданіи общества английскихъ естествоиспытателей въ 1864 г. сообщилъ слѣдующее. Если расположить все элементы изложеннымъ выше способомъ въ одинъ рядъ по возрастающимъ атомнымъ вѣсамъ, то этотъ рядъ будетъ обладать тѣмъ свойствомъ, что для всякаго элемента въ немъ можно найти наиболѣе ему родственный, отсчитавъ дальше по ряду семь членовъ. Онъ назвалъ это закономъ октавъ. Подобный способъ разсмотрѣнія являлся тогда настолько чуждымъ, что предсѣдатель спросилъ автора, не достигъ-ли бы онъ подобной же правильности, расположивъ элементы въ алфавитномъ порядкѣ по начальнымъ буквамъ ихъ латинскихъ названій. *Ньюлэндсу* такъ и не удалось привлечь вниманія къ своимъ исследованиямъ и ихъ плодотворность обнаружилась лишь много позднее, когда подобный же способъ разсмотрѣнія былъ независимо проведенъ другими, болѣе известными химиками.

Этими химиками были *Лотаръ Мейеръ (Lothar Meyer; 1830—1895)* и *Д. Менделѣевъ (род. 1834 г.)* *), которые оба въ 1869 г., независимо другъ отъ друга, опубликовали свои результаты. Оба они нашли, что рядъ элементовъ, расположенныхъ по числовому значенію ихъ атомныхъ вѣсовъ, можно разложить на части и при томъ такъ, что соответствующіе другъ другу элементы будутъ занимать внутри этихъ частей соответственныя мѣста. Для этого въ принявшемся до тѣхъ поръ порядкѣ потребовались кое-гдѣ перестановки, причемъ пришлось ввести

*) Умеръ въ 1907 г.

иногда другія кратныя вмѣсто бывшихъ тогда въ употребленіи эквивалентныхъ вѣсовъ. Въ этомъ отношеніи особенно счастливая и смѣлая рука была у *Менделѣева*. Далѣе, на основаніи существующихъ аналогій онъ предсказалъ свойства многихъ, тогда еще неизвѣстныхъ элементовъ, о существованіи которыхъ онъ, совершенно подобно *Рихтеру*, заключалъ на основаніи находящихся въ таблицѣ пробѣловъ. Онъ дожилъ и до триумфа, когда его предсказанія въ нѣсколькихъ случаяхъ получили блестящее подтвержденіе. Вслѣдствіе этого теперь эта идея встрѣтила гораздо болѣе горячій пріемъ и получила дальнѣйшее развитіе. Оказалось, что въ дѣйствительности почти рѣшительно всѣ свойства и соотношенія не только элементовъ, но также и ихъ сравнимыхъ между собою соединеній можно такимъ же образомъ хорошо представить вндѣ періодической функціи атомныхъ вѣсовъ.

Въ то же время, правда, выяснилось, что здѣсь дѣло идетъ собственно не столько о законѣ, который можно изложить въ опредѣленныхъ выраженіяхъ, сколько о приблизительномъ правилѣ, которое, въ силу извѣстной неопредѣленности, можно сравнить прежде всего съ естественнo-историческими классификаціями. Отдѣльные элементы распределены отнюдь не единообразно или по какой-либо простой законности въ смыслѣ ихъ атомныхъ вѣсовъ; разности между атомными вѣсами не являются постоянными и по измѣняются какъ-либо закономерно, а распредѣляются, повидимому, совершенно неправильно. Еще болѣе того,—оказалось, что въ отдѣльныхъ случаяхъ (теллуръ—іодъ, аргонъ—калій) несомнѣнная естественная родственность элементовъ приводитъ въ необходимости помѣстить элементъ съ болѣе большимъ атомнымъ вѣсомъ *передъ* элементомъ съ меньшимъ атомнымъ вѣсомъ, т. е. сдѣлать брешь въ самомъ основномъ принципѣ. Приходится также сознаться, что при расположеніи по періодической системѣ въ отдѣльныхъ случаяхъ оказываются обойденными дѣйствительно существующія аналогіи, какъ напр., между баріемъ и свинцомъ или мѣдью и ртутью, тогда какъ вмѣстѣ поставлены элементы (золото и щелочные металлы), между которыми даже при доб-

ромъ желаніи, можно найти только очень слабое сходство. Но въ противовѣсъ такимъ неблагоприятнымъ фактамъ оказывается столько благоприятныхъ, что не можетъ быть никакого сомнѣнія въ томъ, что мы здѣсь имѣемъ дѣло съ очень важнымъ соотношеніемъ, для котораго не достаетъ еще только вполне удовлетворительнаго выраженія.

Если мы будемъ разсматривать всю періодическую таблицу возможно общѣе, то получимъ впечатлѣніе, будто элементы распределены по опредѣленной схемѣ, но не вполне правильно, а нѣсколько небрежно, такъ что каждый изъ нихъ получилъ свое не точное систематическое мѣсто, а лишь приблизительное. Иногда подобные случаи бываютъ и въ другихъ областяхъ, но тогда, въ большинствѣ случаевъ, можно сказать, что рѣчь идетъ о величинахъ, измѣняющихся съ извѣстными условіями, и что неправильность проистекаетъ отъ того, что для этихъ величинъ не найдены или не соблюдены сравнимыя условія. Но вѣдь здѣсь мы имѣемъ дѣло съ атомными вѣсами, самой характерной особенностью которыхъ является именно то, что ихъ числовыя значенія не могутъ испытывать ни малѣйшаго измѣненія ни при одномъ изъ извѣстныхъ условій. Такимъ образомъ, согласно современнымъ даннымъ нѣтъ никакого основанія искать подобнаго объясненія существующихъ здѣсь неправильностей.

Къ этому присоединяется еще другое обстоятельство, которое имѣетъ ту же тенденцію и наталкивается на то же затрудненіе. Всѣ свойства элементовъ и ихъ соединеній являются функціями атомныхъ вѣсовъ, т. е. можно себѣ представить такое математическое выраженіе (и подобныя выраженія въ свое время были предложены), въ которое достаточно было бы подставить величину атомнаго вѣса элемента, чтобы опредѣлить отсюда значеніе его того или другого свойства. Подобныя выраженія имѣютъ всегда характеръ *непрерывныхъ* функцій, т. е. даютъ для каждаго любого значенія одной переменной соответствующее значеніе другой и позволяютъ, слѣдовательно, по закону непрерывности *интерполировать* неизвѣстное значеніе, если только оно лежитъ достаточ-

но близко между двумя известными значениями. Предсказания *Менделѣева*, которые въ свое время такъ блестяще показали полезность периодической системы, были ничѣмъ инымъ, какъ подобными интерполяціями, произведенными въ предположеніи закона непрерывности; тотъ фактъ, что они дали правильные результаты, доказываетъ, что это предположеніе, въ известномъ смыслѣ, имѣло основаніе. Всѣ эти соображенія указываютъ въ свою очередь на то, что, можетъ быть, есть или были условія, при которыхъ атомные вѣса являются или являлись непрерывными; несомнѣнно, что подобныя отношенія не существуютъ въ условіяхъ нашихъ современныхъ опытовъ; въ этихъ условіяхъ величины атомныхъ вѣсовъ точно застыли въ полной неподвижности. Но, по крайней мѣрѣ, формально можно думать, что подобная фиксація произошла при такихъ обстоятельствахъ, когда общее состояніе не допускало чистаго и безупречно правильнаго распределенія, и что атомные вѣса и до нашихъ дней сохранили слѣды того полухаоса.

При подобныхъ разсужденіяхъ, естественно, сейчасъ же приходитъ на умъ упомянутое въ концѣ прошлой главы превращеніе радія въ гелій и возможность общей трансмутации элементовъ. Однако, при этомъ не слѣдуетъ забывать, что и радій и гелій въ смыслѣ непревращаемости ихъ атомныхъ вѣсовъ ведутъ себя совершенно такъ же, какъ и всѣ остальные элементы; они подчиняются, слѣдовательно, существующимъ условіямъ и въ свою очередь указываютъ на неизмѣнимость соединительныхъ вѣсовъ отъ элемента къ элементу скачками, а не непрерывно. Съ этой стороны, слѣдовательно, нельзя ждать непосредственнаго объясненія. Вытъ можетъ, при болѣе точномъ изслѣдованіи явленій трансмутации и обнаружатся еще какія-нибудь новыя; до сихъ поръ не наблюдавшіяся условія, которые прольютъ свѣтъ на возможную непрерывность измѣненія атомнаго вѣса, но научная объективность требуетъ признать, что въ настоящее время мы еще подобнаго свѣта не замѣчаемъ.

Третья лекція.

Газовые законы и молекулярная гипотеза.

Когда въ 1804 г. *Александръ фонъ Гумбольдтъ* (*Alexander von Humboldt*) готовился въ Парижъ къ своему столь знаменитому впоследствии путешествію въ Южную Америку, онъ предполагалъ между прочимъ разработать вопросъ о томъ, одинаковъ ли составъ воздуха въ различныхъ мѣстахъ на земной поверхности или различенъ. Объ этомъ въ то время не было известно ничего опредѣленнаго, тѣмъ болѣе, что тогда еще и не существовало ни одного признававшася всѣми надежнымъ метода для точнаго опредѣленія этого состава. Онъ обратился поэтому къ *Бертолле* (*C. L. Berthollet*), который являлся тогда въ Парижѣ своего рода средоточіемъ научныхъ стремленій въ химіи, съ тѣмъ, чтобы тотъ поручилъ кому-либо изъ своихъ болѣе молодыхъ сотрудниковъ изслѣдовать существующіе методы и установить уже какой-нибудь надежный. *Бертолле* рекомендовалъ для этой цѣли еще совершенно юнаго химика, по имени *Гэй-Люссакъ* (*Gay-Lussac*; 1778—1850), вмѣстѣ съ которымъ *Гумбольдтъ* и выполнилъ эту работу. Въ результатѣ изъ всѣхъ методовъ самымъ надежнымъ оказался, данный *Александромъ Вольта* (*Alessandro Volta*). Методъ этотъ состоитъ въ томъ, что воздухъ смѣшиваютъ съ отмѣреннымъ количествомъ водорода, полученный такимъ образомъ гремучій газъ затѣмъ взрываютъ и изъ наблюдаемаго при этомъ уменьшенія общаго объема заключаютъ о содержаніи кислорода, такъ какъ это уменьшеніе состоитъ изъ объема перешедшаго въ воду кислорода и объема соединившагося съ нимъ при этомъ водорода. Если известно отношеніе, въ которомъ оба газа

соединяются въ воду, то можно легко вычислить долю объема, приходящуюся на кислородъ и, такимъ образомъ, опредѣлить содержаніе кислорода въ воздухѣ. Примѣненіе этого способа основывалось, слѣдовательно, на точномъ знаніи этого отношенія и вотъ Гей-Люссака приложилъ все свое стараніе къ тому, чтобы опредѣлить его. Особенное вниманіе онъ обратилъ на то, не зависитъ ли это отношеніе отъ того, который изъ газовъ находится въ избыткѣ, кислородъ или водородъ.

Результатъ былъ таковъ, что въ предѣлахъ точности измереній одинъ объемъ кислорода соединяется какъ разъ съ двумя объемами водорода и притомъ независимо отъ всѣхъ остальныхъ условій опыта, (предполагается, конечно, что оба газа измерены при однихъ и тѣхъ же условіяхъ).

Главная задача была, такимъ образомъ, разрѣшена. Но въ душѣ Гей-Люссака засѣла эта замѣчательная простота соотношенія. Была ли она случайностью, или въ основѣ ея лежитъ болѣе общій законъ?

Общій законъ могъ имѣть мѣсто только въ томъ случаѣ, если это простое отношеніе не ограничивается условіями давленія и температуры, при которыхъ газы были въ данномъ случаѣ измерены. Что касается давленія, то еще со времени *Бойля* было извѣстно, что всѣ газы, независимо отъ ихъ химическаго характера, измѣняютъ съ давленіемъ свой объемъ одинаково; такъ, если два объема при какомъ-либо давленіи находятся въ отношеніи 1:2, то это же отношеніе будетъ сохраняться и при каждомъ иномъ давленіи. Относительно же температуры самъ *Гей-Люссакъ*, еще въ своей вообще первой работѣ, за нѣсколько лѣтъ до этого показалъ, что здѣсь имѣеть мѣсто вполне аналогичный законъ: всѣ газы измѣняютъ свое давленіе или свой объемъ при одинаковыхъ измѣненіяхъ температуры въ одномъ и томъ же отношеніи. Согласно этимъ законамъ, простое отношеніе объемовъ газообразныхъ элементовъ воды совершенно не зависитъ, слѣдовательно, отъ давленія и температуры; оно остается одинаковымъ при всѣхъ условіяхъ и, благодаря этому, становится очень вѣроятнымъ существованіе здѣсь общаго закона.

И действительно, нѣсколько лѣтъ спустя, *Гей-Люссака* показали, что во всѣхъ извѣстныхъ или доступныхъ въ то время случаяхъ, когда два или болѣе газа соединяются между собою химически или вообще какъ-либо участвуютъ въ химической реакціи, всегда въ простыхъ объемныхъ отношеніяхъ. Онъ не замедлил поэтому установить соответствующій общій законъ, который съ тѣхъ поръ, подъ именемъ *закона Гей-Люссака* (или, лучше сказать, одного изъ законовъ *Гей-Люссака*, такъ какъ онъ открылъ еще нѣсколько законовъ), сталъ играть основную роль въ теоретической химіи.

Нужно вспомнить, что тогда, въ первое десятилѣтіе XIX в., открытія *Ристера* хотя и были уже сдѣланы, но не пользовались еще должнымъ вниманіемъ, тогда какъ атомистическая гипотеза *Дальтона* съ ея количественными слѣдствіями относительно соединительныхъ вѣсовъ начала какъ разъ привлекать вниманіе химиковъ. Казалось бы поэтому, что *Дальтонъ* долженъ былъ особенно привѣтствовать открытіе *Гей-Люссака*, какъ въ высшей степени желательное подтвержденіе своихъ взглядовъ, такъ какъ это открытіе давало возможность подмѣнить особенно простое отношеніе между числомъ атомовъ и объемомъ газа. Однако *Дальтонъ*, ни тогда, ни впоследствии не хотѣлъ убѣдиться въ правильности *Гей-Люссаковскаго* закона: поучительный примѣръ психологіи ученыхъ.

Другой человекъ, для котораго это открытіе имѣло громадное значеніе, былъ *Берцелиусъ*, который только что съ большимъ рвеніемъ принялся за проверку количественныхъ слѣдствій *Дальтоновой* гипотезы и потому готовъ былъ ухватиться за каждое средство, могущее способствовать опредѣленію атомныхъ вѣсовъ. *Берцелиусъ* сейчасъ же увидѣлъ, какое важное значеніе для вопроса имѣетъ законъ *Гей-Люссака* и непосредственно же попытался его соответствующимъ образомъ примѣнить.

Стоитъ сопоставить вмѣстѣ оба факта: во-первыхъ, что газы соединяются между собою только въ отношеніи ихъ соединительныхъ вѣсовъ и, во-вторыхъ, что они соединяются только въ про-

стныхъ объемныхъ отношенійхъ, чтобы немедленно притти къ выводу, что вѣса равныхъ объемовъ газовъ можно положить просто пропорціональными ихъ атомнымъ вѣсамъ. Этимъ было бы дано вполне опредѣленное средство выбрать истинный „атомный вѣсъ“ между возможнымъ кратными эквивалентнаго вѣса. Атомные вѣса должны согласно съ этимъ относиться, просто какъ вѣса равныхъ объемовъ газовъ или какъ ихъ плотности, и въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ должно находиться одинаковое количество атомовъ.

Такъ какъ, напр., кислородъ, въ 16 разъ плотнѣе водорода, то надо заключить, что атомъ кислорода въ 16 разъ тяжелѣе атома водорода. Атомъ воды состоялъ бы поэтому изъ двухъ атомовъ водорода и одного атома кислорода.

До сихъ поръ все было очень хорошо, но съ водянымъ паромъ оказалось затрудненіе. Изъ одного атома кислорода и двухъ—водорода можетъ получиться только *одинъ* атомъ воды; поданой паръ долженъ былъ бы занимать такое же пространство, какъ кислородъ, изъ котораго онъ получился, въ дѣйствительности же онъ занимаетъ пространство равное объему водорода, т. е. вдвое большее.

Допущеніе, что атомъ воды состоитъ изъ одного атома водорода и *половины* атома кислорода, устранило бы это затрудненіе, но никто не отваживался его сдѣлать, т. е. вѣдѣ въ самомъ понятіи атомъ уже предполагалась *недѣлимость*. И вотъ *Берцелиусъ* немедленно же отказался отъ „теоріи объемовъ“, такъ какъ-де съ фактами ничего не подѣлаешь.

Очень скоро послѣ обнаруженія этого затрудненія былъ однако указанъ путь, какъ его избѣгнуть, не вступая въ противорѣчіе съ понятіемъ атомъ. Два физика *Амедей Авогадро* (*Amadeo Avogadro*; 1776 — 1850) и *Андре-Мари Амперъ* (*André Marie Ampère*; 1755—1836), независимо другъ отъ друга, развили одинаковую мысль. Если, оставаясь при томъ же примѣрѣ, изъ одного объема кислорода получается два объема водяного пара, а признать въ водѣ половину атома кислорода не желательно, то нужно только принять двойной атомъ въ кислородѣ—газѣ и тогда на одинъ

атомъ парообразной воды придется одинъ атомъ кислорода. Если изслѣдовать въ этомъ смыслѣ другіе существующіе случаи, то окажется, что нѣтъ необходимости допускать еще болѣе сложные отношенія; простого удвоенія, какъ въ случаѣ съ водой, достаточно, чтобы и все другія газовыя реакціи изобразить такъ, что не придется прибѣгать къ дробнымъ количествамъ атомовъ и въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ можно будетъ все-таки признать равное число мельчайшихъ частичекъ. Конечно, эти мельчайшія частички газовъ теперь уже нельзя больше считать идентичными съ атомами, а нужно признать ихъ въ случаѣ элементарныхъ газовъ составленными изъ паръ одинаковыхъ атомовъ.

Развитіе этой мысли совершалось не такъ, собственно, просто, какъ ради браткости я это изобразилъ. Особенно *Амперъ* имѣлъ въ виду болѣе сложные отношенія, именно, кристаллографическаго характера и, чтобы выразить ихъ, онъ принималъ въ мельчайшей газовой частичкѣ не по два, а по четыре атома. Названія, предлагавшіяся для этихъ частичекъ въ отличіе ихъ отъ атомовъ, и тѣ сильно измѣнялись. Въ настоящее время эти мельчайшія газовыя частички называютъ *частицами* или *молекулами*, между тѣмъ какъ мельчайшія элементарныя частички — *атомами*. Какъ тѣ, такъ и другія, естественно, одинаково гипотетичны.

Надо было бы думать, что *Берцелиусъ* съ радостью долженъ былъ встрѣтить это освобожденіе отъ затрудненія, мѣшавшаго ему удержать „теорію объемовъ“. Однако это было не такъ. *Берцелиусъ* призналъ правда, что, введеніемъ этого различія между атомомъ и молекулой можно устранить затрудненіе, но подчеркивалъ, что нѣтъ никакого другаго основанія дѣлать это различіе. Другими словами, гипотезу, которая въ своей первоначальной формѣ согласуется съ какими-нибудь фактами, почти всегда очень легко передѣлать подходящими побочными допущеніями такъ, что согласіе будетъ вновь достигнуто. Но подобныя передѣлки сами по себѣ не имѣютъ никакого дальнѣйшаго значенія, кромѣ того, что онѣ даютъ возможность выразить изслѣдуемое явленіе въ наглядной формѣ; какихъ же нибудь новыхъ закон-

ностей онъ во всякомъ случаѣ не даютъ. Такимъ образомъ, инвентаря самой науки подобныя, сдѣланныя *ad hoc*, усовершенствованія гипотезъ не обогащаютъ

Дѣйствительно, Берцелиусъ и практически оказался правъ, т. е. въ теченіе почти полу столѣтія выходъ, указанный *Авогадро* и *Ампера*, оставался неиспользованнымъ. И только впервые, когда выступила на свѣтъ одна упущенная Берцелиусомъ зависимость совершенно иного характера, была вновь извлечена и эта старая идея, и тогда же обнаружилась вся ея польза, а вліяніе ея распространилось и до настоящаго времени.

Область, въ которой мысль *Авогадро* и *Ампера* оказалась столь плодотворной, была—*органическая химія*. Вслѣдъ за тѣмъ, какъ въ оба первыхъ десятилѣтія XIX в. неорганическая химія всецѣло заполнила собой всѣ научные интересы, съ необычайной быстротой, подъ воодушевляющимъ вліяніемъ *Юстуса Либиха* (*Justus Liebig* 1803—1873), стала развиваться органическая химія и вскорѣ потребовала къ себѣ предпочтительнаго вниманія. Ежедневно открывались въ этой области новыя вещества и быстро увеличивающееся, такимъ образомъ, богатство дѣлало настоятельную необходимость хорошее распредѣленіе его. Важнѣйшими вопросамъ времени сдѣлались вопросы наилучшаго пониманія и расположенія органическихъ соединеній.

Самой естественной мыслью, за которую *Берцелиусъ* съ упорной энергіей держался въ теченіе всей своей дѣятельности, было—приложить къ этому новому царству понятія, выработанныя въ неорганической области. Тогда это значило—примѣнить къ органическимъ соединеніямъ *электрохимическій дуализмъ*, т. е. представленіе, по которому каждое соединеніе построено бинарно, изъ одной положительной и одной отрицательной составной части.

Это представленіе явилось съ изученіемъ *солей*, съ основнымъ значеніемъ которыхъ для развитія химическихъ воззрѣній мы уже познакомились изъ открытій *Рихтера* и въ дальнѣйшемъ изложеніи еще не разъ встрѣтимся. Нѣтъ нужды указывать, что дуалистически можно прежде всего разсматривать соли, состав-

вленные только изъ *двухъ* элементовъ. При кислородныхъ соляхъ, содержащихъ, по крайней мѣрѣ, три элемента, уже начинаются затрудненія. *Верцелиусъ* считалъ эти соли, состоящими изъ основного и кислотнаго окисла (ангидрида кислоты) и, такимъ образомъ, создалъ понятіе *радикала*, т.-е. сложнаго комплекса, обладающаго формально свойствами элемента, т. к. онъ можетъ переходить изъ одного соединенія въ другое, не измѣняя своего состава.

Этимъ-то понятіемъ радикала и воспользовались прежде всего, какъ основаніемъ для систематики въ органической химіи, вещества которой большею частью состоятъ, по крайней мѣрѣ, изъ трехъ элементовъ; органическая химія тогда даже опредѣлялась, какъ химія сложныхъ радикаловъ. *Цианъ*, детальнымъ и мастерскимъ изслѣдованіемъ *Гей-Люссака*, былъ еще раньше отмѣченъ, какъ радикалъ, обнаруживающій громадное сходство съ галоидами *) и имѣющій при этомъ связь съ органической областью.

Въ этомъ же смѣслѣ *спиртъ* разсматривался, какъ гидратъ углеводороднаго радикала. Здѣсь возникъ вопросъ, въ какомъ отношеніи спиртъ стоитъ къ *эфиру*. Такъ какъ послѣдній можно было получить изъ спирта отнятіемъ воды, то наиболѣе естественнымъ было считать эфиръ первымъ, а спиртъ вторымъ гидратомъ углеводорода C_4H_8 , какъ это можно пояснить обѣими формулами C_4H_8 , (H_2O) и $C_4H_8 \cdot (H_2O)_2$ (въ современномъ способѣ написанія **).

На это возражали, что если формулы обоихъ веществъ отнести къ одинаковымъ объемамъ паровъ, то въ спиртѣ окажется углеродныхъ атомовъ вдвое меньше, чѣмъ въ эфирѣ, а потому допущенная между ними связь не можетъ быть правильной. Приверженцы же теоріи радикаловъ, наоборотъ, заявляли, что это го-

*) Цианъ CN—радикалъ, образующій съ водородомъ циановодородную кислоту HCN, а съ металлами соли, напр., KCN.

Прим. перев.

**) На самомъ дѣлѣ формула спирта C_2H_5OH , а эфира $C_2H_5OC_2H_5$.

Прим. перев.

ворить-мочь только противъ вычисленія формулъ отнесеніемъ ихъ къ одинаковымъ объемамъ паровъ.

Въ это время появилась знаменитая работа *Вилльямсона* (*Williamson* 1824—1904), реализировавшая слѣдующій ходъ мыслей. Если эфиръ, соотвѣтственно отношенію плотностей пара, надо принять удвоенную сравнительно со спиртомъ формулу, то онъ долженъ содержать *два* углеродныхъ радикала, если спиртъ содержитъ только одинъ. Но въ такомъ случаѣ должно быть возможнымъ получить эфиръ, содержащій *два различныхъ* радикала. Благодаря замѣчательному экспериментальному изслѣдованію процессовъ, имѣющихъ мѣсто въ этой давно, собственно, извѣстной реакціи образованія эфира изъ спирта и сѣрной кислоты, *Вилльямсонъ* вполне овладѣлъ соотвѣтствующими методами и сумѣлъ, дѣйствительно, доказать, что подобные эфиры съ двумя радикалами могутъ быть получены.

Отсюда явился болѣе общій выводъ что *химическія формулы, отнесенныя къ равнымъ объемамъ паровъ*, лучше выражаютъ взаимныя отношенія и превращенія органическихъ соединений, чѣмъ другія формулы и что, слѣдовательно, онѣ обладаютъ опредѣленнымъ методологическимъ значеніемъ. Это былъ моментъ, когда вновь всплыли старыя понятія (стр. 56), тѣмъ болѣе, что случай съ эфиромъ не остался единственнымъ, и было приведено еще много другихъ примѣровъ, доказывавшихъ то же самое. Понятіе *молекулы* или *молекулярнаго вѣса* совершило такимъ образомъ свое вступленіе въ науку и сохранило съ тѣхъ поръ свое значеніе и по сегодня.

Прежде всего это понятіе отлилось всецѣло въ наглядно-атомистическую форму и до сихъ поръ еще молекула опредѣляется въ учебникахъ, какъ малѣйшее количество вещества, могущее существовать самостоятельно, само по себѣ. Очевидно, это опредѣленіе можетъ ввести въ заблужденіе, если его словесный смыслъ истолковать въ экспериментальномъ смыслѣ. Опытовъ съ малѣйшими количествами вещества, могущими существовать самостоятельно, никогда не ставилось и совершенно нельзя ска-

зять, будетъ ли достигать это малѣйшее количество вещества миллионной или квадриллионной части миллиграмма. Вся исторія образованія понятія молекулы указываетъ, что здѣсь рѣчь идетъ вовсе не объ абсолютныхъ, а только объ относительныхъ числахъ. Въ этомъ смыслѣ молекулярные вѣса находятся совершенно въ томъ же положеніи, что и атомные вѣса. Мы должны, слѣдовательно, задать вопросъ: какое значеніе имѣетъ понятіе молекулярнаго вѣса независимо отъ содѣствующихъ ему гипотетическихъ представленій?

Отвѣтъ, соотвѣтственно изложеннымъ выше отношеніямъ, гласитъ: количества вещества, которыя въ газообразномъ состояніи при равныхъ условіяхъ занимаютъ равныя пространства, находятся въ особенно простыхъ химическихъ отношеніяхъ. При помощи извѣстнаго газоваго уравненія $\frac{pv}{T} = r$, гдѣ p обозначаетъ давленіе, v —объемъ, T —абсолютную температуру, а r —величину, постоянную для даннаго количества газа, а вообще—пропорціональную этому количеству, можно это явленіе выразить еще рѣзче. *Количества различныхъ газовъ, для которыхъ r имѣетъ одинаковую величину, находятся между собою въ отношеніи молекулярныхъ вѣсовъ.* Опредѣливъ напр., величину r для $2 \times 16 = 32$ гр. кислорода, гдѣ 32—произвольно взятый молекулярный вѣсъ (равный удвоенному атомному) кислорода, мы получимъ молекулярный вѣсъ каждаго другого газа, если возьмемъ такое вѣсовое количество его, для котораго r имѣетъ ту же величину, что и для 32 гр. кислорода. Эту величину обозначаютъ обыкновенно R . Естественно, конечно, спросить, почему же константа R обладаетъ свойствомъ обнаруживать эту замѣчательную связь съ соединительнымъ вѣсомъ? Отвѣтомъ будетъ то, что здѣсь мы имѣемъ только частный случай болѣе общаго закона. Если, напр., при электролизѣ опредѣлить такія количества различныхъ веществъ, которыя переносятся одинаковыми количествами электричества, то получатся, какъ мы это позже подробно разберемъ, какъ разъ химически сравнимыя, именно, согласно закону Фара-

дея (Faraday), химически эквивалентныя количества. Если мы опредѣлимъ далѣе такія количества различныхъ элементовъ, которыя обладаютъ одинаковою *теплоёмкостью*, то получимъ опять-таки химически сравнимыя количества, именно, *атомные вѣса*. Точно также существуютъ еще и другіе законы, которые гласятъ, что, если отыскать такія количества различныхъ веществъ, чтобы извѣстныя величины (величины ёмкости различныхъ видовъ энергій) были для нихъ одинаковыми, то соответствующія количества вещества окажутся всегда химически сравнимыми. Да вѣдь соединительные вѣса—то и сами являются ничѣмъ инымъ, какъ величинами ёмкости химической энергій; слѣдовательно, мы имѣемъ дѣло здѣсь съ общей зависимостью величинъ ёмкости различныхъ видовъ энергій въ различныхъ веществахъ, т. е., собственно говоря, въ различныхъ комплексахъ энергій.

Подобныхъ разсужденій, конечно, не припято дѣлать въ современныхъ учебникахъ. Вслѣдствіе дальнѣйшаго развитія атомистическихъ представлений, использованныхъ такъ же и для нагляднаго выраженія отношеній изомеріи, о чемъ будетъ рѣчь въ ближайшей лекціи, химики все болѣе и болѣе привыкали видѣть въ атомахъ какія-то реальныя частички и соответственно этому употребляютъ атомистически-наглядное понятіе молекулы, какъ наилучшее понятіе для выраженія химическихъ опытовъ и теорій.

Итакъ, въ то время какъ по смыслу атомистической гипотезы молекулярныя формулы *необходимо* писать такъ, чтобы не получалось дробныхъ чиселъ атомовъ, потому что по гипотезѣ таковыхъ не существуетъ, въ свободномъ отъ гипотезы видѣ это условіе будетъ выражаться въ томъ, что при написаніи молекулярныхъ формулъ просто слѣдовало бы избѣгать дробныхъ чиселъ соединительныхъ вѣсовъ. Это, конечно, совершенно произвольное условіе и мы могли бы, съ общей точки зрѣнія, прекрасно писать молекулярныя или, чтобы лучше отгѣнить различіе, *молярныя* формулы кислорода и водорода: *O* и *H*. Последнее имѣло бы только то слѣдствіе, что молярную формулу воды пришлось бы писать $HO\frac{1}{2}$, чтобы отнести ее къ тому же объему, и противъ этого нельзя

ничего и возразить, если мы въ O и H будемъ видѣть только обозначенія соединительныхъ вѣсовъ данныхъ элементовъ. Это даже имѣло бы то преимущество, что соединительный и молярный вѣсъ нашихъ типическихъ элементовъ, какъ кислорода, водорода и др., имѣли бы одинаковую величину. Каждый педагогъ знаетъ, какія трудности готовить опыты обыкновенно для начинающаго, когда опыты должны его научить, что атомные вѣса надо относить къ $O=16$, а молекулярные къ $O=32$. Но страхъ передъ дробными частями атомовъ у насъ слишкомъ великъ и вообще, чтобы я смѣлъ думать не только сдѣлать подобное предложеніе, но и надѣяться еще провести его.

Какъ уже было упомянуто, оказывается достаточнымъ простого удвоенія соединительныхъ вѣсовъ элементовъ кислорода, водорода и т. д., чтобы получать молекулярныя формулы, отнесенныя къ одинаковымъ объемамъ въ газообразномъ состояніи и не требующія при этомъ дробныхъ чиселъ атомовъ. Этому выводу, угрожала нѣкоторое время опасность, но противорѣчіе было удовлетворительно разрѣшено и этотъ успѣхъ въ свою очередь немало способствовалъ распространенію молекулярной гипотезы.

Именно, когда имѣвшіяся измѣренія плотностей пара были обработаны въ смыслѣ молекулярной гипотезы, то оказалось, что одна, вполне опредѣленная группа веществъ, именно аммонійныя соли, не подчиняется ей. Для хлористаго аммонія, напр., была найдена плотность пара, приводившая къ молекулярному вѣсу не 53,5, соответственно формулѣ NH_4Cl , а къ величинѣ вдвое меньшей. Но едва еще только противники молекулярной гипотезы сослались на это противорѣчіе, какъ уже съ различныхъ сторонъ появились указанія на возможное устраненіе его. Оказывается, нужно было только принять, что въ парахъ хлористаго аммонія находится не само это соединеніе, а смѣсь газообразныхъ хлористаго водорода и амміака, чтобы объяснить наблюдаемое явленіе. Такъ какъ при этомъ распадѣніи NH_4Cl одна молекула переходитъ въ двѣ, то объемъ увеличивается вдвое, а плотность вдвое уменьшается. Противники соглашались съ воз-

возможностью этого, но указывали справедливо на то, что доказательство-то еще впереди и должно быть приведено теми, кто утверждает о существовании этого, до сих пор не предполагавшегося, разложения.

Здесь возникло однако затруднение и именно, как в однородном газе доказать, является ли он однородным или смесью, точнее *раствором*. Обыкновенно, подобное исследование производится так, что газ переводят в жидкое или твердое состояние и наблюдают, протекает-ли этот переход при постоянном давлении и температурѣ или нѣтъ; въ первомъ случаѣ имѣютъ дѣло съ однороднымъ газомъ, во второмъ—съ растворомъ. Въ данномъ случаѣ было извѣстно, что пары нашатыря сгущаются при постоянномъ давлении въ однородный твердый нашатырь; но это могло происходить также и оттого (и этотъ взглядъ тотчасъ-же былъ высказанъ), что въ моментъ сгущенія оба газа (HCl и NH_3) вновь соединяются. Такимъ образомъ, единственно, что оставалось—это, не нарушая газоваго состоянія, доказать растворный характеръ наследуемыхъ паровъ. Эта проблема была разрѣшена *Пибалемъ* (*Pebal*), который воспользовался для этой цѣли неодинаковой скоростью *диффузии* различныхъ газовъ. Если паръ нашатыря состоитъ изъ амміака и хлористаго водорода, то, согласно экспериментальному закону, болѣе легкой амміакъ долженъ быстрее проходить черезъ пористую перегородку, чѣмъ болѣе тяжелый хлористый водородъ и, слѣдовательно, паръ нашатыря долженъ измѣнять свой составъ, тогда какъ въ противномъ случаѣ его составъ долженъ сохраняться неизмѣннымъ. *Пибаль* показалъ, что при диффузии черезъ пористую перегородку изъ азбеста, дѣйствительно, остатокъ пара нашатыря обладаетъ кислой реакціей, а эффузатъ щелочной, т. е. совершенно согласно ожиданіямъ.

На это вновь возразили, что перегородка изъ азбеста могла дѣйствовать *разлагающе* на паръ нашатыря, тогда *Пибаль* повторилъ опытъ съ перегородкой изъ самого нашатыря, про которую уже нельзя было этого сказать,—результатъ былъ тотъ же. Кромѣ

того, другими еще было показано, что при *свободной* диффузии т. е. безъ всякой перегородки получается совершенно то же самое. Противники, однако, не давались такъ легко въ руки; они снова возразили, что диффузия сама можетъ *быть* *причиной* разложѣнія. На это имъ резонно отвѣтили, что раздѣленіе посредствомъ диффузии основывается на томъ, что оба *находящіяся* *уже* *въ* *наличности* газа обладаютъ различною скоростью диффузій; слѣдовательно, пока не произошло химическаго разложѣнія, не могутъ обнаружиться и свойства веществъ, получающихся отъ этого разложѣнія. Противники же объявили, что они готовы допустить *совершенно незначительное* распадѣніе,—и, такъ какъ, благодаря диффузій, находящіяся въ наличности компоненты распавшагося газа постоянно удаляются, то, въ концѣ-то концовъ, можетъ быть и можно обнаружить значительный эффектъ распада, какъ онъ и *былъ* *доказанъ* *на* *опытѣ*.

Тутъ защитники молекулярной гипотезы сначала задолжали было отвѣтомъ, такъ какъ у нихъ не было подъ руками средства измѣрить на мѣстѣ степень распада. Однако, въ другомъ примѣрѣ, именно съ *хлоральгидратомъ*^{*)}, оказалось возможнымъ произвести нѣчто вроде такого измѣренія. Хлоральгидратъ точно такъ же обнаруживаетъ слишкомъ маленькую плотность пара и въ немъ было предположено распадѣніе на воду и хлораль. Если паръ хлоральгидрата состоитъ наполовину изъ водяного пара, то какая-нибудь содержащая воду соль не должна въ немъ вывѣтриваться (предполагая, что упругость ея паровъ воды меньше половины упругости паровъ чистой воды), тогда какъ въ случаѣ неразложѣнія хлоральгидрата его паръ является *сухимъ* паромъ, который долженъ вызывать вывѣтриваніе соли.

Это было вполне *правильное* соображеніе, сильно опередившее свое время (дѣло идетъ о шестидесятыхъ годахъ прошлаго столѣтія). Къ сожалѣнію, оно не вошло тогда настолько въ силу,

^{*)} Ограниченное соединеніе $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, которое легко распадается на хлораль CCl_3CHO и воду H_2O .

насколько оно заслуживало бы этого. Въ то время, какъ *Вюрцъ (Wurtz)*, высказавшій эту мысль, нашелъ при соответственномъ опытѣ, что паръ хлоральгидрата относится къ насльдующей соли, какъ влажный паръ, противники утверждали, что наблюдается обратное. Такимъ образомъ, съ виду вопросъ остался тогда нерѣшеннымъ; между тѣмъ лагерь противниковъ постепенно свелся къ одной незначительной группѣ химиковъ, такъ что ужъ не было такой настоятельной необходимости употреблять всѣ усилія для ихъ обращенія (да оно казалось къ тому же и безнадежнымъ).

Въ болѣе новое время этотъ пробѣлъ былъ все-таки очень удачно заполненъ, причемъ здѣсь оказали помощь совершенно, казалось бы, отдаленные факты. Оказалось, что многіе газы, способность которыхъ реагировать другъ съ другомъ была хорошо извѣстна изъ повседневной лабораторной практики, теряли эту способность, если предварительно были очень тщательно освобождены отъ водяныхъ паровъ. Это могло быть приписано тому, что водяной паръ въ этихъ условіяхъ дѣйствуетъ, какъ *катализаторъ*, т. е. значительно ускоряетъ взаимодѣйствіе, протекающее въ сухихъ газахъ въ высшей степени медленно. Если нашатырь передъ превращеніемъ его въ паръ, насколько возможно, совершенно освободить отъ воды (аппараты, само собой разумѣется, должны быть такъ же съ величайшей тщательностью высушены), то онъ при испареніи разлагается такъ медленно, что можно удобно наблюдать его нормальную плотность. Точно такъ-же и хлористый водородъ съ амміакомъ соединяются въ сухомъ состояніи почти до незамѣтности медленно, соответственно тому требованію теоріи, что при каталитическомъ дѣйствіи оба процесса, какъ соединеніе, такъ и разложеніе, ускоряются или замедляются въ одинаковомъ смыслѣ.

Еще одинъ вопросъ, который здѣсь непосредственно дальше возникаетъ, это вопросъ о точности закона *Гей-Люссака*. Въ то время какъ законъ соединительныхъ вѣсовъ (и точно такъ же законъ *Фарадея*) оказался настолько точнымъ, что отклоненія отъ

него до сихъ поръ вообще не могли быть съ достовѣрностью доказаны, законъ, напр., *Дюлонга и Пти (Dulong, Petit)*—только грубое приближеніе; да и вообще оказалось, что различные законы сохраненія величинъ ёмкости представляютъ изъ себя совершенно различными приближенія къ опыту. Извѣстно, что общій газовый законъ примѣнимъ въ реальнымъ газамъ не точно, именно, всѣ они обнаруживаютъ тѣ или другія индивидуальныя отклоненія отъ простыхъ стношеній, выражаемыхъ уравненіемъ $pV = RT$. Это уравненіе отвѣчаетъ, слѣдовательно, не *дѣйствительному*, а только *идеальному* газу и этимъ рѣшается, повидимому, и участь закона *Гей-Люссака*: для дѣйствительныхъ газовъ онъ является приближительнымъ или, какъ говорятъ, предѣльнымъ закономъ.

Между тѣмъ дѣло еще не совсѣмъ безнадежно, а послѣднее названіе: *предѣльный законъ*, и указываетъ какъ разъ пунктъ, гдѣ еще есть надежда на реабилитированіе точности закона. „Предѣльный законъ“ обозначаетъ, что дѣйствіе закона тѣмъ точнѣе, чѣмъ болѣе мы приближаемся къ извѣстной границѣ, и что при достиженіи ея законъ будетъ вполнѣ точно примѣнимъ. Правда, изъ математики намъ извѣстно одно очень непріятное свойство подобныхъ границъ: онѣ обыкновенно лежать въ безконечности, а потому и не достижимы. Въ нашемъ случаѣ дѣло обстоитъ совершенно такъ же: мы знаемъ, именно, что газы тѣмъ точнѣе слѣдуютъ простому газовому закону, чѣмъ меньше ихъ давленіе и чѣмъ больше поэтому ихъ объемъ. При безконечно маломъ давленіи каждый газъ сталъ бы вести себя, какъ идеальный. Температура сама по себѣ не оказываетъ при этомъ никакого значительнаго, тѣмъ болѣе никакого односторонняго вліянія на примѣнимость газоваго закона, поэтому мы ее оставимъ въ сторонѣ.

Отнюдь не слѣдуетъ, однако, чтобы физическая безконечность совпадала съ математической. Математическое вычисленіе можно произвести съ любой степенью приближенія и потому всегда, когда мы останавливаемся въ предѣлахъ конечныхъ величинъ

остается еще конечная же величина ошибки. Какую бы маленькой мы ни сдѣлали ее еще дальше, она все-таки останется конечной, т. е. такою, которую можно такъ или иначе выразить. При физическихъ же измѣреніяхъ существуетъ *предѣлъ ошибки*; всякая величина меньшая, чѣмъ самая маленькая разница, которую мы можемъ еще наблюдать, является для насъ практически равной нулю, т. е. мы не знаемъ, существуетъ ли она, и если да, то, какъ она велика; мы знаемъ только, что она, во всякомъ случаѣ, меньше какой-либо известной намъ величины. Въ связи съ этимъ нашъ вопросъ видоизмѣнится такъ: существуютъ-ли экспериментально достижимыя состоянія газовъ, при которыхъ отклоненія отъ газоваго закона были бы меньше, чѣмъ ошибки измѣренія?

Отвѣтъ здѣсь несомнѣнно положительный, однако онъ сопровождается такимъ „но“, которое, повидимому, отнимаетъ у него значительную долю его цѣны. Именно, чѣмъ меньше давленіе и чѣмъ больше, слѣдовательно, газъ приближается къ идеальному предѣльному состоянію, тѣмъ меньше становится и *точность* нашихъ измѣреній давленія и мы не знаемъ теперь навѣрное, происходитъ-ли исчезновеніе отклоненія при малыхъ давленіяхъ оттого, что эти отклоненія достаточно малы или оттого, что ошибки въ нашихъ опытахъ достаточно велики.

Но есть еще другой путь, ведущій ближе къ нашей цѣли. Дѣйствительные газы обнаруживаютъ отклоненія отъ простаго газоваго закона, но именно только отклоненія, а въ общемъ ихъ отношеніе все же соответствуетъ этому закону. Ихъ дѣйствительное отношеніе можно поэтому вполне удовлетворительно представить, если ввести въ выраженіе простаго газоваго закона еще дополнительные члены, которые бы соответствовали этимъ отклоненіямъ и, сообразно съ этимъ, обладали бы свойствомъ при безконечно малыхъ давленіяхъ и безконечно большихъ объемахъ переходить постепенно въ нуль. Если мы подберемъ такое уравненіе, передающее отношеніе дѣйствительнаго газа и предоставимъ давленію и объему измѣняться

до нуля, соотв. — до безконечности, то остающееся выражение будет представлять собою не только отношеніе *общаго* идеальнаго газа, но и таковое — *дѣйствительнаго* газа въ предѣльныхъ случаяхъ наименьшаго давления и наибольшаго объема. Вопросъ, слѣдовательно, гласить: подчиняются-ли отдѣльные реальные газы закону *Гей-Люссака* въ предѣлахъ возможнаго измѣренія или нѣтъ? Самыя измѣренія можно производить въ благоприятнѣйшихъ условіяхъ и довести поэтому ихъ точность до предѣловъ, допускаемыхъ современными техническими средствами, а, слѣдов., и пригодность *Гей-Люссаковскаго* закона можно подвергнуть очень широкому испытанію.

Чтобы имѣть представленіе о томъ, какъ производится подобное испытаніе, вспомнимъ формулу для закона *Гей-Люссака*, и именно, что константа R газоваго уравненія $R = \frac{pv}{T}$ для химически сравнимыхъ количествъ различныхъ газовъ принимаетъ одинаковое значеніе. Практически это значеніе для различныхъ газовъ нѣсколько различно, смотря по тому, болѣе или менѣе данный газъ отступаетъ отъ газоваго закона; да и для одного и того же газа значеніе R различно, смотря по давленію, подъ которымъ газъ находится, потому что, какъ извѣстно, съ повышеніемъ давленія увеличивается отклоненіе отъ газоваго закона. Но мы можемъ теперь ввести въ формулу газоваго закона упомянутыя выше улучшенія и вычислить константу R , освобожденную такимъ образомъ отъ вліянія давленія и объема; эта послѣдняя должна тогда, если законъ *Гей-Люссака* строго приложимъ, оказаться одинаковой для различныхъ газовъ, если мы отнесемъ ее къ химически сравнимымъ количествамъ этихъ газовъ, такъ какъ эти количества соотвѣтствуютъ *соединительнымъ* *вѣсамъ* или ихъ кратнымъ независимо отъ какихъ бы то ни было условій при измѣреніи газовъ.

Изъ всѣхъ формулъ, долженствовавшихъ выразить отношеніе дѣйствительныхъ газовъ, самой извѣстной и успѣшной была формула *ван-дер-Ваальса* (*van der Waals*). Она основывается на томъ, что, какъ для объема, такъ и для давленія газа, измѣрен-

ныхъ экспериментально, вводятся известныя поправки. Именно, съ одной стороны, что особенно замѣтно при сильномъ давленіи, газы относятся такъ, какъ если бы закону *Бойля* подчинялся не весь измѣряемый ихъ объемъ, а только часть его, въ то время какъ другая часть практически не сжимася. Поэтому, если v будетъ обозначать, какъ до сихъ поръ, весь объемъ, то часть, подчиняющаяся закону *Бойля*, выразится разностью $v - b$, гдѣ b —только что упомянутая, несжимаемая часть объема. Съ другой стороны, газы относятся такъ, какъ если бы на нихъ наряду съ вѣшнимъ давленіемъ, измѣряемыхъ посредствомъ манометра, дѣйствовало еще какое-то другое, неотдѣлимое отъ ихъ природы давленіе, которое присоединяется къ этому вѣшному въ качествѣ „внутренняго давленія.“ Это послѣднее оказывается въ высшей степени зависящимъ отъ общаго объема и именно такъ, что оно очень быстро возрастаетъ, когда объемъ уменьшается. Допущеніе, что это внутреннее давленіе обратно пропорціоноально квадрату объема, оказалось для многихъ случаевъ достаточнымъ приближеніемъ къ истинѣ. Поэтому мы можемъ ввести въ газовое уравненіе вмѣсто вѣшняго давленія p сумму изъ этого давленія и внутренняго давленія т. е. $p + \frac{a}{v^2}$, гдѣ a есть константа и именно, величина внутренняго давленія при объемѣ равномъ единицѣ.

Если мы введемъ теперь эти обѣ исправленныя величины въ газовое уравненіе, то оно приметъ слѣдующій видъ:

$$\left\{ p + \frac{a}{v^2} \right\} \cdot \{ v - b \} = RT. \text{ Съ помощью измѣреній газа при различныхъ давленіяхъ и объемахъ мы получимъ данныя для вычисленій обѣихъ константъ } a \text{ и } b; \text{ а, введя ихъ значенія въ вышенанписанное уравненіе, мы сможемъ вычислить } R, \text{ отнесенное къ „молекулярному вѣсу“ (т. е. соединительному вѣсу или его кратному) различныхъ газовъ, и посмотрѣть, получается-ли теперь въ предѣлахъ погрѣшностей величина } R \text{ постоянной для различныхъ газовъ.}$$

Съ помощью измѣреній газа при различныхъ давленіяхъ и объемахъ мы получимъ данныя для вычисленій обѣихъ константъ a и b ; а, введя ихъ значенія въ вышенанписанное уравненіе, мы сможемъ вычислить R , отнесенное къ „молекулярному вѣсу“ (т. е. соединительному вѣсу или его кратному) различныхъ газовъ, и посмотрѣть, получается-ли теперь въ предѣлахъ погрѣшностей величина R постоянной для различныхъ газовъ.

Вычисленія подобнаго рода многократно производились въ новейшее время и привели къ тому выводу, что законъ *Гей-Люссака* для газовъ, отнесенныхъ къ идеальному предѣльному состоянию, дѣйствительно, насколько это возможно проверить въ настоящее время, точенъ.

Это насъ приводитъ къ общему выводу, что и другіе подобныя законы, поскольку они до сихъ поръ не оказались точными, соотвѣтственной обработкой, которая должна обособить измѣняющуюся часть наследуемой величины отъ неизмѣняющейся, равнымъ образомъ могутъ быть переведены въ точные законы. Объ этомъ предстоитъ еще будущему сказать то или другое рѣшающее слово.

Нигдѣ обычное механически-атомистическое предствленіе молекулярнаго понятія не проявлялось замѣтнѣе, чѣмъ въ поднимавшемся постоянно вопросѣ о *молекулярныхъ величинахъ жидкихъ и твердыхъ веществъ*. Если не удалаться отъ чисто экспериментальной связи между понятіемъ молекулы и Гей-Люссаковскимъ закономъ газовыхъ объемовъ при химическихъ соединеніяхъ, то, естественно, не можетъ быть вообще и рѣчи о молекулярномъ *вѣсѣ не газообразныхъ веществъ*, такъ какъ для нихъ закона подобнаго Гей-Люссаковскому не существовало. Несмотря на это, химическая литература со времени возникновенія молекулярнаго понятія наполнена спекуляціями, которыя дѣлали якобы возможнымъ подобное распространеніе этого понятія; всѣ онѣ остались, конечно, сами по себѣ безрезультатными, какъ это, согласно съ болѣе широкимъ пониманіемъ, и не могло быть иначе.

Только въ предпоследнее десятилѣтіе XIX в. явилась возможность опредѣлять рациональнымъ путемъ молекулярныя или молярныя величины въ жидкостяхъ,—правда, не для *чистыхъ жидкостей*, а для *растворенныхъ въ нихъ веществъ*. Это произошло, благодаря открытію *ван'т Гофа* (*J. N. van't Hoff*), что *въ разведенныхъ растворахъ для растворенныхъ веществъ имѣютъ силу тѣ же законы, что и для газовъ*. А именно, подобно тому, какъ каждый газъ стремится равномерно заполнить всякое

предоставленное ему пространство и не перестаетъ передвигаться, пока не наступитъ подобное равномерное распредѣленіе, точно такъ же и каждое растворенное вещество стремится распространяться въ своемъ растворителѣ до тѣхъ поръ, пока не наступитъ повсюду одинаковая концентрація. Газъ проявляетъ свое стремленіе къ дальнѣйшему расширенію за предѣлы занятого пространства *давленіемъ*. *Ванъ-т Гоффъ* доказалъ, что и для раствореннаго вещества существуетъ вполне аналогичное давленіе, которое только при обыкновенныхъ условіяхъ не такъ легко обнаруживается. Чтобы представить себѣ это давленіе, необходимо предположить, что растворъ отдѣленъ отъ остальнаго растворителя перегородкой, которая, пропуская черезъ себя растворитель, не пропускаетъ раствореннаго вещества, такъ какъ растворитель по отношенію къ растворенному веществу играетъ совершенно ту же роль, какъ *пространство* по отношенію къ газамъ. У послѣднихъ давленіе проявляется въ томъ случаѣ, если газъ отдѣленъ отъ остальнаго пространства перегородкой, которая, не пропуская газа, пропускаетъ пространство, т. е. которая *подвижна*. *Вильгельмъ Пфэфферъ* (*Wilhelm Pfeffer*) еще задолго до этого показалъ, что и въ дѣйствительности могутъ быть созданы условія, необходимыя, какъ мы только что указали, для того, чтобы можно было наблюдать давленіе раствореннаго вещества. Онъ наблюдалъ на растительныхъ клѣткахъ возникновеніе въ извѣстныхъ случаяхъ очень сильнаго давленія отъ дѣйствія чистой воды, и постарался изучить природу этого давленія т. е. наблюдать его въ условіяхъ, когда наступленіе его зависитъ отъ желанія экспериментатора. На основаніи болѣе старыхъ, предпринятыхъ точно такъ же для разъясненія біологическихъ явленій опытовъ *Морица Траубе* (*Moritz Traube*) надъ *осадочными порепонками* (*Niederschlagsmembranen*) ему удалось построить искусственныя клѣтки, которыя давали возможность измѣрять величины подобнаго рода *осмотическихъ давленій*, и ему удалось установить руководящіе здѣсь законы.

Если растворъ одного какого-нибудь вещества, могущаго дать

осадокъ съ растворомъ другого, внести съ осторожностью въ послѣдній такъ, чтобы обѣ жидкости не смѣшались, то осадокъ образуется только на поверхности ихъ соприкосновенія и внутренняя жидкость обволакивается состоящимъ изъ осадка мѣшочкомъ. Этотъ мѣшочекъ уже болѣе не пропускаетъ черезъ себя ни одного изъ обихъ веществъ, такъ какъ каждое отверстіе, черезъ которое пожелало бы то или другое изъ нихъ пройти, будетъ тотчасъ же закупорено осадкомъ, который тамъ образуется. Смотря по характеру осадка, получается грубая стѣнка или тонкая кожица. Въ послѣднемъ случаѣ осадочная перепонка сравнительно легко еще пропускаетъ воду, тогда какъ не только вещества образующія перепонку, но и многія другія вещества, не могутъ черезъ нее проходить.

Осадочная перепонка подобнаго рода выполняетъ, какъ это видно, поставленное выше условіе. Только, приготовленная по способу *Граубе*, она оказывается крайне нѣжной, легко прорывается, а потому и не пригодна для измѣренія давленій, т. е. она не выдерживаетъ никакого давленія. *Пфефферз* преодолѣлъ это затрудненіе тѣмъ, что онъ заставлялъ такую перепонку образоваться внутри поръ глиняной ячейки; глиняная опора препятствовала тогда разрыву перепонки. Такимъ образомъ онъ нашелъ, что давленіе, образуемое въ подобной ячейкѣ, если ее наполнить опредѣленнымъ растворомъ и помѣстить въ чистую воду пропорціонально концентрации раствора и въ остальномъ сильно зависитъ отъ химическаго характера раствореннаго вещества, — кристаллоиды даютъ высокое, коллоиды незначительное давленіе. Давленіе возрастало также съ температурой.

Эти факты оставались сначала погребенными въ литературѣ по физиологій растений. Хотя *Пфефферз* и пытался заинтересовать этимъ явленіемъ своихъ коллегъ, физиковъ въ Боннѣ и химиковъ въ Тюбингенѣ, но безуспѣшно. Физикъ не желалъ этому вѣрить, а когда ему показали опытъ, онъ реагировалъ на это молчаливымъ покачиваніемъ головой. Почему этого факта не воспринялъ химикъ, я не знаю. Случайно, на прогулкѣ со своимъ

коллегой ботаникомъ узналъ объ этомъ замѣчательномъ явленіи *ван'т Гоффа* и въ его душѣ тотчасъ же встали тщетно размысливавшіяся имъ раньше зависимости.

И вотъ, *ван'т Гоффа* на измѣреніяхъ *Пфеффера* показалъ, что зависимость осмотического давленія отъ температуры и объема формально совершенно совпадаетъ съ соответствующей зависимостью обыкновеннаго давленія у газовъ. Слѣдовательно, законъ давленія *Бойля* и законъ расширенія *Гей-Люссака* существуютъ и для раствореннаго вещества. Но затѣмъ онъ доказалъ, что осмотическое давленіе, которое обнаруживаетъ, напр., опредѣленный растворъ сахара по отношенію къ чистой водѣ, и численно совпадаетъ съ тѣмъ давленіемъ, которое обнаружило бы одинаковое количество сахара, если бы оно въ видѣ газа или пара при той же температурѣ занимало бы тотъ же объемъ. Другими словами, для раствореннаго сахара годится газовый законъ $pV = RT$ и именно даже такъ, что для химически сравнимыхъ количествъ константа R имѣетъ тоже самое значеніе, какъ и въ газахъ. Этотъ выводъ, основанный первоначально на немногочисленныхъ измѣреніяхъ *Пфеффера*, *ван'т Гоффа* сумѣлъ широко подтвердить, послѣ того какъ онъ доказалъ, что для опредѣленія константы R можно воспользоваться каждой операцией, съ помощью которой изъ раствора тѣмъ или другимъ, поддающимся учету способомъ извлекается растворитель. Сюда относятся, въ особенности, измѣненія точекъ замерзанія и кипѣнія растворовъ. Относительно послѣднихъ незадолго до этого *Рауль* (*F M Raoult*) вывелъ изъ своихъ многочисленныхъ опытовъ цѣлый рядъ законовъ; *ван'т Гоффа* могъ показать, что эти законы (за исключеніемъ одного, оказавшагося впоследствии ошибочнымъ) могутъ быть выведены изъ его основного закона. Такимъ образомъ, всѣ многочисленныя измѣренія *Рауля* послужили столь же многочисленными подтвержденіями теоріи *ван'т Гоффа*.

Отсюда ясно, что мы имѣемъ здѣсь передъ собою вполне законное распространеніе понятія моля, т. е. для величины моля раствореннаго вещества можно теперь дать совершенно такое же

свободное отъ гипотезъ опредѣленіе, какъ и для величины моля газообразнаго вещества. Это будетъ опять-таки количество вещества, которое въ растворенномъ состояніи даетъ опредѣленное значеніе константы *R*. Въ самомъ дѣлѣ, тотчасъ же было доказано, что (за известными исключеніями, которыя затѣмъ всѣ нашли себѣ объясненія) величина моля, опредѣленная изъ растворовъ, совпадаетъ въ величинѣ его, опредѣленной изъ парообразнаго состоянія, поскольку последнее для тѣхъ или другихъ веществъ достижимо. Въмѣстѣ съ тѣмъ чрезвычайно расширилась, конечно, возможность опредѣлять молярные или молекулярные вѣса, т. е. почти каждое вещество можно растворить въ какомъ-либо растворителѣ, между тѣмъ какъ сравнительно небольшое число веществъ способно превращаться въ паръ, не разлагаясь. Полученные такимъ путемъ новые молекулярные вѣса оказались совершенно такъ же пригодными для химической систематики, какъ и выведенные изъ плотностей пара и, такимъ образомъ, выводы изъ теоріи осмотическаго давленія естественнымъ образомъ вошли въ составъ уже существующихъ соотношеній.

Ванъ т Гоффъ сумѣлъ распространить свои воззрѣнія и на твердое состояніе, такъ что можно и такимъ веществамъ, которыя въ формѣ разведеннаго раствора распределены въ твердой системѣ, приписывать опредѣленные величины молей. Правда, здѣсь очень трудно достигнуть точныхъ измѣреній и потому количество полученныхъ такого рода результатовъ еще совершенно мало; но, поскольку это можно видѣть, молярныя величины въ твердыхъ растворахъ не отличаются отъ таковыхъ въ газахъ и жидкостяхъ. Въ особенностъ, не получилъ никакого подтвержденія бывшій раньше почти общепринятымъ взглядъ (который, конечно, не могъ опереться ни на одинъ болѣе или менѣе опредѣленный фактъ), что въ твердомъ состояніи атомы образуютъ будто многократно сложныя молекулы.

Всѣ перечисленные опредѣленія молярныхъ величинъ относятся къ такимъ состояніямъ вещества, при которыхъ сравнительно небольшое количество вѣсомой матеріи соединено съ большимъ об-

ежомъ. Въ газахъ это видно непосредственно. Въ растворахъ законы осмотическаго давленія согласуются съ опытомъ тѣмъ точнѣе, чѣмъ разведеннѣе растворъ, чѣмъ большій, другими словами, объемъ занимаетъ растворенное вещество. О молекулярныхъ величинахъ болѣе концентрированныхъ растворовъ или, тѣмъ болѣе, самого растворителя всѣ эти измѣренія ничего не говорятъ. Однимъ словомъ, газовые законы имѣютъ силу, начиная съ известной плотности вещества и именно, въ сторону меньшихъ, а не большихъ плотностей. Для послѣднихъ вліяніе внутренняго давленія (стр. 70) возрастаетъ настолько сильно, — оно растетъ вѣдь пропорціонально квадрату давленія, — что скоро становится и невозможнымъ говорить о примѣнимости газоваго закона.

Здѣсь напрашивается теперь тотъ же путь, которымъ мы шли при газахъ для рѣшенія вопроса, строго ли примѣнимъ законъ *Гей-Люссака* самъ по себѣ: можно попытаться также и при концентрированныхъ растворахъ уложить возможнымъ отклоненія въ соответствующее выраженіе и ввести слѣдующія отсюда поправки въ наблюдаемыя величины. Этотъ путь не разъ уже и пробами испытать, но до сихъ поръ однако безъ какого либо значительнаго успѣха. Проблема здѣсь, дѣйствительно, много сложнѣе, чѣмъ при газахъ, т. е. здѣсь приходится имѣть дѣло со специфическими свойствами *двухъ* различныхъ веществъ, раствореннаго вещества и растворителя, отчего сильно должно увеличиться число необходимыхъ коэффициентовъ въ соответственно усложняющемся уравненіи. При растворахъ скоро достигаются еще такія концентрации, что соответствующія осмотическія давленія должны считаться тысячами атмосферъ — область, доступная при газахъ лишь въ незначительной мѣрѣ, а потому и рѣдко изслѣдуемая.

Этотъ рядъ идей оказался въ примѣненіи къ многочисленнымъ областямъ химіи такимъ блестящимъ и богатымъ послѣдствіями, но въ одножъ отношеніи онъ принесть только разочарованія. Въ послѣдней трети XIX ст. свойства газовъ получили себѣ выраженіе въ гипотезѣ, приобрѣвшей тогда столь всеобщее и безповоротное признаніе, что многими она и до сихъ поръ еще практически

разсматривается и излагается, как сама действительность, хотя съ развитіемъ руководимой теоріей познанія критики официально, такъ сказать, эта гипотеза разсматривается, просто какъ иллюстрація или схема действительности. Это—*кинетическая гипотеза*, согласно которой считаютъ, что газы состоятъ изъ маленькихъ эластическихъ частичекъ, которыя въ очень быстромъ прямолинейномъ движеніи летаютъ во всѣхъ направленіяхъ. Такимъ допущеніемъ, съ одной стороны, объяснялось давленіе газовъ, какъ слѣдствіе ударовъ, которые оказываютъ эти частички на стѣнки, съ другой стороны, давалось хорошее наглядное представленіе диффузіи. Естественно, само собой напрашивалось отождествленіе этихъ частичекъ съ молекулами и, действительно, путемъ очень правдоподобныхъ допущеній, исходя изъ кинетической гипотезы, можно притти къ тому выводу, что въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ находится одинаковое количество подобныхъ частичекъ или молекулъ, (предполагается—при одинаковыхъ температурѣ и давленіи), какъ этого требуетъ и молекулярная гипотеза.

Я не буду здѣсь входить въ разсмотрѣніе того, какое значеніе кинетическая гипотеза имѣла для физики; для химіи же она, кромѣ болѣе нагляднаго выраженія молекулярной гипотезы, не дала ничего. Хотя она часто и применяется въ томъ смыслѣ, что люди говорятъ о движеніи молекулъ, какъ объ известномъ фактѣ, но какихъ-либо новыхъ закономерностей между измѣримыми величинами отъ этого не появилось *).

При томъ большомъ расположеніи, которымъ пользуется ки-

*) Чтобы избѣжать и тѣмъ несправедливости, я хочу еще упомянуть, что законъ химическаго дѣйствія массъ можетъ быть съ одинаковымъ успѣхомъ выведенъ и изъ кинетическихъ воззрѣній, какъ онъ выводится изъ наблюденія или изъ данныхъ эвргетики. Хотя, съ другой стороны, этотъ результатъ заранѣе обусловленъ уже тѣмъ, что кинетическая гипотеза является выраженіемъ *газового закона*, отвѣчающаго опыту. Законъ дѣйствія массъ можно разсматривать, какъ непосредственное слѣдствіе этого обстоятельства.

нетическая гипотеза, произведенное *ван'т Гоффомъ* расширение газового закона было встрѣчено, какъ желанное расширеніе области примѣненія кинетической гипотезы, и осмотическое давленіе не замедлили использовать, какъ слѣдствіе ударовъ раствореннаго вещества о полупроницаемую перегородку. Между тѣмъ каждая болѣе серьезная попытка подчинить это гипотетическое представленіе законамъ механики приводила къ неразрѣшимымъ противорѣчіямъ, такъ что самъ авторъ осмотического закона былъ вынужденъ въ концѣ концовъ объявить, что онъ совершенно не заботится о томъ, что представляетъ собой осмотическое давленіе въ смыслѣ кинетической гипотезы, а о томъ лишь, насколько оно велико и какимъ законамъ слѣдуетъ.

Только въ болѣе новое время стало появляться кое-что и о молекулярныхъ вѣсахъ однородныхъ жидкихъ веществъ. Такъ *Эшеръ* (*Escher*) и *Рамсей* (*Ramsay*) разработали способъ опредѣленія молекулярнаго вѣса чистыхъ жидкостей измѣреніемъ ихъ *поверхностнаго натяженія*. Точно такъ же оказалось возможнымъ воспользоваться измѣреніями теплоты испаренія и ван-дер-Ваальсовскими константами (стр. 70). Что означаютъ эти методы въ смыслѣ нашихъ, свободныхъ отъ гипотезъ, представлений?

Отвѣтъ на это явствуется изъ изложенныхъ ранѣе (стр. 62) разсужденій. Тамъ было уже указано на то, что цѣлый рядъ разнообразныхъ свойствъ обнаруживаетъ съ соединительнымъ вѣсомъ веществъ непосредственную связь и именно такого рода, что для полученія одинаковыхъ значеній этихъ свойствъ нужно разсматривать химически сравнимыя количества различныхъ веществъ. Такимъ путемъ можно, слѣдов., подойти, либо къ соединительнымъ вѣсамъ, либо къ ихъ раціональнымъ кратнымъ или дробнымъ. И вотъ, при болѣе точномъ разсмотрѣніи оказывается, что упомянутые выше методы опредѣленія молекулярнаго вѣса чистыхъ жидкостей основываются на опредѣленіи подобныхъ свойствъ; получающіяся при этомъ величины вовсе не являются повтому молекулярными вѣсами въ строгомъ смыслѣ, такъ какъ онѣ не покоятся на газовомъ законѣ. Это—иные стехіометрическія величины, которыя

только въ каждомъ случаѣ обнаруживаютъ простое отношеніе къ соединительнымъ вѣсамъ. Такъ какъ мы склонны, смотря по надобности, принимать въ чистыхъ жидкостяхъ полимеризацію, то эти числа можно легко разсматривать и какъ молекулярныя вѣса. Для этого нужно только съ помощью тѣхъ или другихъ соответственныхъ допущеній установить требуемое соотношеніе, совершенно такъ же, какъ было произвольно установлено необходимое соотношеніе между плотностью газа и соединительнымъ вѣсомъ.

Чтобы слѣдять это нагляднымъ, мы рассмотримъ опредѣленіе молекулярнаго вѣса на основаніи *поверхностнаго натяженія*. Экспериментальный законъ гласитъ слѣдующее: когда изъ различныхъ жидкостей получаютъ шарики, то образованіе ихъ *поверхности* требуетъ затраты извѣстной работы. Если сдѣлать эти шарики такой величины, чтобы при сравнимыхъ температурахъ *) работа для образованія соответствующихъ поверхностей была одинакова, то вѣса различныхъ шариковъ будутъ находиться между собою въ отношеніи соединительныхъ вѣсовъ данныхъ жидкостей или ихъ простыхъ кратныхъ.

Легко видѣть большую аналогію между этимъ закономъ и закономъ *Гей-Люссака*, такъ какъ его, равнымъ образомъ, можно выразить въ такой формѣ: если дать возможность получиться при сравнимыхъ температурахъ такимъ количествамъ различныхъ газовъ, чтобы соответствующія объемныя работы для всѣхъ нихъ были одинаковы, то количества газовъ будутъ находиться между собою въ отношеніи ихъ соединительныхъ вѣсовъ, соотв., простыхъ ихъ кратныхъ.

*) Сравнимыми температурами здѣсь будутъ не *равныя* температуры, какъ при газахъ, а такія, которыя лежатъ *одинаково далеко отъ соответствующихъ критическихъ температуръ*. Ибо при критической температурѣ поверхностное натяженіе жидкости (относительно ея пара) равно нулю, совершенно такъ же, какъ давленіе газа равно нулю при абсолютной нулевой точкѣ. Для поверхностной энергіи критическая температура является, слѣдов., естественной нулевой точкой, точно такъ же, какъ абсолютный нуль—для объемной энергіи газа.

Но аналогія—не тождество, и въ обоихъ случаяхъ здѣсь рѣчь идетъ о существенно различныхъ свойствахъ: въ одномъ случаѣ эти свойства проистекають изъ объемной энергіи, въ другомъ— изъ поверхностной.

Точно также и методы опредѣленія, такъ назыв., молекулярнаго вѣса, стоящіе въ связи съ теплотой испаренія жидкостей, приводятъ къ совершенно такимъ же разсужденіямъ относительно измѣненія энтропіи при измѣненіи формы состоянія.

Всѣ эти соотношенія по ихъ общей связи съ соединительнымъ вѣсомъ, стоятъ въ правильной зависимости другъ отъ друга, но всѣ онѣ далеко еще не опредѣляютъ собою равноцѣнныхъ другъ другу величины, какъ это дѣлають атомные вѣса, молекулярные вѣса и электрохимическіе эквиваленты. Несомнѣнно существуютъ такъ же соотношенія, которыя устанавливають непосредственную зависимость между поверхностной энергіей и теплотой испаренія и въ этомъ смыслѣ можно ждать еще болѣе тѣсныхъ отношеній между стехіометрическими величинами, полученными этими обоими методами; но отъ газовато закона эти величины все же столь далеки, что нельзя заранѣе предполагать полнаго согласія и выраженіе „молекулярный вѣсъ“ для величинъ, полученныхъ такимъ путемъ, имѣеть значеніе только догадки.

Если мы бросимъ общій взглядъ на результаты приведенныхъ разсужденій, то придемъ къ выводу, что, во всякомъ случаѣ, возможно выразить многочисленныя закономерности, существующія у газовъ, растворенныхъ и чистыхъ веществъ въ простой и свободной отъ гипотезъ формѣ. Въ особенности мы можемъ сказать, что реальное содержаніе понятія молекулы у газовъ, паровъ и растворенныхъ веществъ можетъ быть исчерпывающе выражено положеніемъ, что такіи количества, для которыхъ константа B въ газовомъ уравненіи $pv=RT$ имѣеть одно и тоже значеніе, оказываются химически сравнимыми и что разсмотрѣніе именно такихъ количествъ оказалось полезнымъ, какъ особенно цѣлесообразное, для систематики органическихъ соединений. Константу R , являющуюся, такимъ образомъ, столь важной величиной, лучше

всего обозначить, какъ *газовую инварианту*. Мы уже раньше имѣли случай указать на большую роль, которую играетъ понятіе инвариантъ (большое значеніе котораго въ математикѣ давно уже было ясно) для физическихъ наукъ, въ особенности для химіи. Здѣсь передъ нами новый случай, который въ тоже время даетъ возможность удобно и наглядно пояснить понятіе физической инварианты.

Газовое уравненіе $pv = RT$ или $R = \frac{pv}{T}$ гласитъ, именно, что какія бы измѣненія состоянія относительно давленія, объема и температуры мы не вздумали предпринять съ даннымъ количествомъ газа, *намъ никоимъ образомъ не удалось бы измѣнить значеніе величины R* , такъ какъ, при произвольномъ выборѣ двухъ изъ указанныхъ величинъ, третья всегда измѣняется уже само собою такъ, что R остается неизмѣннымъ. Законъ *Гей-Люссака* и выведенное изъ него понятіе молекулы гласитъ дальше, что даже и при *химическихъ* измѣненіяхъ газовая инварианта R либо остается неизмѣнной, либо измѣняется скачками въ простое кратное своей прежней величины. Долженъ сознаться, что перспективы на обобщенное, широкое пониманіе законовъ природы, открывающіяся при подобнаго рода разсужденіяхъ, мнѣ кажется, не уступаютъ по своему значенію молекулярной гипотезѣ.

Изомерія и строеніе.

Четвертая лекція.

На почвѣ общаго представленія о сложныхъ веществахъ, какъ соединеніяхъ элементарныхъ атомовъ,—представленія, исторію развитія котораго мы разсматривали въ предыдущихъ лекціяхъ, возникъ цѣлый рядъ вопросовъ. Вначалѣ едва предвидѣли существованіе этихъ вопросовъ, а послѣ они выступили въ химическихъ изслѣдованіяхъ на первый планъ и образовали предметъ главнаго обсужденія въ химіи второй половины девятнадцатаго столѣтія. Это все вопросы о томъ, какимъ образомъ отдѣльные атомы соединяются между собою въ сложное вещество т. е., собственно, о томъ, что въ настоящее время называется строеніемъ химическихъ соединеній.

Пока химія знала по преимуществу только болѣе простыя соединенія, врядъ ли могъ и явиться вопросъ о строеніи. Самъ *Дальтонъ* любилъ представлять себѣ картинно свои атомы въ видѣ черныхъ и бѣлыхъ кружковъ и при опубликованіи своей теоріи далъ цѣлую серію такихъ изображеній известныхъ ему соединеній. Въ этихъ изображеніяхъ врядъ ли можно найти какой-нибудь общій принципъ, развѣ только видна нѣкая склонность къ возможно болѣе симметрическому расположенію,—склонность, которая съ тѣхъ поръ и по сегодняшній день была руководящей идеей (большей частью бессознательной) при подобнаго рода наглядныхъ представленіяхъ. Что касается соединенія двухъ атомовъ между собою, то здѣсь конечно, не можетъ быть разнообразія въ представленіяхъ: два атома соединяются просто взаимно. Только въ случаѣ трехъ и болѣе атомовъ появляется уже нѣсколько возможностей. Поэтому мы и видимъ, что вопросы

о конституціи возникли только тогда, когда стало известнымъ болѣе значительное количество соединеній сложнаго и разнообразнаго состава.

Хронологически вопросы о строеніи впервые появляются при разсмотрѣніи кислородныхъ солей т. е. такихъ солей, которыя на ряду съ металломъ содержатъ какой-нибудь неметаллическій элементъ (бываетъ и металлическій) и кромѣ того кислородъ. Съ первымъ же появленіемъ болѣе точныхъ свѣдѣній о химическихъ соединеніяхъ соли особеннымъ образомъ выдвинулись на первый планъ и въ предыдущихъ лекціяхъ не разъ уже указывалось на ту рѣшающую роль, которую они играли въ развитіи общихъ представленій. Такъ, напримѣръ, изученіе солей привело къ познанію одного фундаментальнаго факта въ смыслѣ ихъ строенія, факта, который, былъ собственно, настолько общезвѣстенъ, что его считали „самимъ собою понятнымъ“, т. е. полагали что онъ и не требуетъ дальнѣйшаго обдумыванія.

Этотъ фактъ былъ—двойственная природа солей. Можно сказать, вся химія съ начала девятнадцатаго столѣтія была химіей солей и особенно аналитическое распознаваніе различныхъ элементовъ основывалось почти исключительно на признакахъ ихъ солеобразныхъ соединеній.

Старинный анализъ сухимъ путемъ въ раскаленномъ до плавленія состояніи, возникшій изъ пробирнаго искусства, былъ уже вытѣсненъ анализомъ мокрымъ путемъ вслѣдствіи его гораздо большей скорости и богатства реакцій. И вотъ, первый фактъ, вслѣдшій въ аналитической химіи передъ изслѣдователемъ, былъ тотъ, что *всякая* соль показываетъ *два* характерныхъ реакціи—одну на содержащуюся въ ней кислоту, другую—на основаніе. Каждая изъ этихъ реакцій независима отъ другой составной части соли.

Такимъ образомъ, и невозможно было представить себѣ соли иначе, какъ съ такимъ двойственнымъ характеромъ, и всякая попытка теоріи химическихъ соединеній прежде всего должна была дать выраженіе этому факту.

Такъ мы, напримѣръ, видѣли, что *Риктеръ* безъ дальнѣйшихъ разсужденій разсматривалъ соли, какъ соединенія кислотъ и оснований, такъ какъ при смѣшеніи (почти всегда въ водныхъ растворахъ) этихъ тѣлъ получались безъ какихъ-либо замѣтныхъ побочныхъ продуктовъ соли. Со времени *Лавуазье* на эти оба рода химическихъ соединеній (кислоты и основанія) смотрѣли, какъ на окислы, и по сегодняшній день еще названіе кислородъ выражаетъ собою это теоретическое воззрѣніе относительно кислотъ, хотя мы съ того времени и убѣдились уже достаточно точно въ его невѣрности.

Въ угоду этому воззрѣнію смотрѣли на хлоръ, какъ на продуктъ окисленія соляной кислоты и называли его окисленной соляной кислотой, такъ какъ онъ получается при дѣйствіи на послѣднюю окислительныхъ веществъ. Когда же въ соляной кислотѣ былъ узнанъ хлористый водородъ, то хлоръ стали принимать за окисель какого-то неизвѣстнаго элемента *Мурія*. Сохранившіяся дольше всего въ аптекахъ названія *Kalium muriaticum* для хлористаго калия и *Kalium oxomuriaticum* для хлорноватокислаго, являются такими же пережитками этой древней теоріи, какъ и названіе кислородъ.

Эту общепринятую тогда теорію засталъ *Берцелиусъ*, когда онъ въ цѣляхъ систематической обработки всей химіи задумалъ развить въ своемъ учебникѣ общую теорію химическихъ соединеній. Онъ подтвердилъ эту теорію своими электролитическими опытами, о которыхъ немного дальше будетъ идти рѣчь.

Насъ не должно удивлять, что теорія *Берцелиуса*, рожденіе которой приходится на первыя два десятилѣтія двадцатаго вѣка, имѣеть *электрохимическій* характеръ. Собственно, до послѣднихъ десятилѣтій химія была точно осуждена отражать въ своихъ собственныхъ теоріяхъ всякій значительный успѣхъ, котораго достигали сосѣднія науки. Когда, благодаря *Гамлею* и его ученикамъ, расцвѣла научная механика, химія сдѣлалась механической и химическія реакціи стали объясняться съ помощью всякихъ *остріевъ*, *нарѣзковъ* и *крючечковъ* на атомахъ. Когда затѣмъ

Ньютономъ высказалъ свое обобщеніе понятія тяжести и вступила въ силу идея всеобщаго тяготѣнія, образованіе химическихъ соединеній стали сводить на *притяженіе* между атомки.

Такимъ образомъ, явилось ужъ чѣмъ-то неизбѣжнымъ, что великія открытія *Гальвани* и *Вольты* сейчасъ же всколыхнули въ лагерѣ химиковъ вопросъ, а нельзя ли химическіе процессы свести на электрическія свойства атомовъ? Мы видимъ, какъ въ связи съ этимъ сейчасъ же возникаютъ различныя электрохимическія теоріи, изъ которыхъ теорія *Берцелиуса* приобрѣла наибольшее вліяніе и оказалась самой долговѣчной.

Теорія *Берцелиуса* имѣла свое основаніе въ результатахъ одной, сдѣланной имъ въ юности вмѣстѣ съ *Гизингеромъ* (*Hisinger*) работы о поведеніи солей подъ вліяніемъ электрическаго тока. При этомъ оказалось, что на положительномъ полюсѣ выдѣлялись кислоты, а на отрицательномъ—основанія или просто металлы. Получался ли на отрицательномъ полюсѣ металлъ или основаніе, стояло въ тѣсной зависимости отъ того, могъ ли данный металлъ существовать, какъ таковой, подлѣ воды. Если могъ, то выдѣлялся металлъ, въ противномъ случаѣ появлялось основаніе и одновременно съ нимъ водородъ, точно такъ же, какъ обыкновенно наряду съ кислотой появлялся кислородъ. Здѣсь были, очевидно, возможны два различныхъ толкованія: или металлъ надо было считать непосредственнымъ продуктомъ выдѣленія, а являвшійся вмѣстѣ съ основаніемъ водородъ былъ уже результатомъ разлагающаго дѣйствія металла на воду раствора, или же само основаніе вмѣстѣ съ водородомъ являлись *первичными* продуктами выдѣленія и тогда уже *вторичнымъ* путемъ могли получаться такіе металлы, которые посредствомъ водорода *in statu nascenti* восстанавливаются изъ ихъ окисловъ т. е. изъ основаній. *Берцелиусъ* сталъ на сторону второго толкованія, повидимому, вслѣдствіе того, что полученіе солей изъ кислоты и основанія было тогда еще болѣе частой и привычной операцией, чѣмъ изъ кислоты и металла съ вытѣсненіемъ водорода; можетъ быть также и потому, что въ кислородъ-содержащихъ кислотахъ совершенно не была извѣстна сама по

себѣ та ихъ часть, которую въ соли надо было принимать наряду съ металломъ. Хотя, правда, въ наиболѣе простыхъ соляхъ,—галонидныхъ соединеніяхъ, эта составная часть—элементарные галоды—была извѣстна.

Но вѣдь уже было упомянуто, что въ угоду кислородной теоріи кислоты и сами галониды считались содержащими кислородъ. Послѣ, когда, главнымъ образомъ, изъ изслѣдованій *Гемфри Дэви* выяснилась элементарная природа галонидовъ, отъ этой теоріи пришлось, конечно, отказаться. Но вмѣсто того, чтобы свести разсмотрѣніе уже всѣхъ солей къ типу галонидныхъ соединеній, какъ этого вполнѣ послѣдовательно требовалъ *Дэви*, и видѣть характерную составную часть кислоты въ замѣщаемомъ металлами водородѣ, предпочли сдѣлать этотъ необходимый шагъ только на словину.

Конечно, галонидныя соли необходимо ужь было считать такими, какими ихъ наблюдали, группу же кислородныхъ солей подъ какимъ-то гипотетическимъ вліяніемъ этого древняго названія такъ и продолжали разсматривать, какъ именно кислородныя, и мирились съ тѣмъ необъясненнымъ фактомъ, что эти оба класса химическихъ соединеній при ихъ существенно различномъ строеніи проявляютъ такія ярко согласующіяся свойства. Только гораздо позже, при дальнѣйшемъ развитіи, когда и вся электрохимическая теорія пришла къ паденію, это систематическое противорѣчіе было устранено.

Но пока что, и несмотря на эту ошибку, *Верцелиусъ* показалъ себя мастеромъ въ систематикѣ. По примѣру образованія солей изъ двухъ составныхъ частей—одной положительной, другой отрицательной,—онъ представлялъ себѣ всѣ химическія соединенія построенными подобнымъ же двойственнымъ образомъ. Аналогично установленному *Волтой* для элементовъ ряду напряженія по ихъ электромоторному дѣйствію, онъ расположилъ всѣ элементы въ такой же рядъ по ихъ химическому напряженію, начиная съ наиболѣе положительнаго элемента—калія и до наиболѣе отрицательнаго — кислорода. Если два какихъ-нибудь элемента схо-

дятся въ простое соединеніе, то изъ положеній этихъ элементовъ въ рядѣ напряженія сейчасъ же вытекало, который изъ нихъ будетъ положительной—и который отрицательной составной частью вещества. Соединенія изъ нѣсколькихъ элементовъ считались построенными по той же схемѣ изъ простыхъ соединеній, причѣмъ одна изъ сложныхъ уже теперь составныхъ частей новаго соединенія, въ зависимости отъ ея состава, принималась за положительную, другая—за отрицательную. Такимъ образомъ, въ соли основной окисель представлялся положительнымъ, кислотный—отрицательнымъ. Если двѣ соли соединяются между собою въ двойную соль, какъ напримѣръ, сѣрнокислый калий и сѣрнокислый алюминій въ квасцахъ, то опять-таки изъ известнаго въ данномъ случаѣ болѣе кислаго характера сѣрнокислаго алюминія слѣдуетъ, что эта соль играетъ роль отрицательной составной части по отношенію къ положительному сѣрнокислому калию. Но, чѣмъ сложнѣе составныя части, тѣмъ незначительнѣе становится, конечно, электрохимическая противоположность между ними, такъ какъ тѣмъ большая часть первоначальной полярности уже нейтрализована. И вотъ, въ связи съ этимъ стала иногда появляться неувѣренность въ положительномъ или отрицательномъ характерѣ предполагаемыхъ составныхъ частей болѣе сложныхъ соединеній.

Ясно, конечно, что идея такой систематики химическихъ соединеній вытекала изъ свойствъ солей въ водныхъ растворахъ. Поэтому нѣтъ ничего удивительнаго, что эта идея оправдывала себя только такъ долго, пока главную часть химіи составляли соли. Другими словами, проговорчивій и непригодность ея надо было ожидать тамъ, гдѣ преобладаютъ несолеобразныя соединенія т. е. въ *органической* химіи.

Но здѣсь выступила на первый планъ сначала другая загадка, первый случай которой наблюдался еще въ семействѣ солей, хотя, правда, уже на границѣ между неорганическими и органическими соединеніями. Суть дѣла заключалась въ расширеніи соотношеній между составомъ химическаго соединенія и его свойствами. Общее представленіе объ этихъ соотношеніяхъ, построенное съ одной сто-

роны на изученіи отношеній между элементами и соединеніями, съ другой — на развитіи понятія химическаго индивидуума, было таково, что каждое отдѣльное вещество характеризуется какъ его составомъ, такъ и свойствами. Одновременно съ этимъ представленіемъ возникло согласованное съ тогдашнимъ опытомъ мнѣніе, что связь между составомъ и свойствами вещества вполне опредѣленная и взаимная, т. е. не можетъ быть, какъ того, чтобы вещества одинаковаго состава имѣли различныя свойства, такъ и того, чтобы вещества съ одинаковыми свойствами были различнаго состава.

Изъ этихъ двухъ положеній оказалось долговѣчнымъ только второе. И дѣйствительно, по сегодняшній день не извѣстно еще ни одного случая, чтобы два вещества различнаго состава могли имѣть одинаковыя свойства. Опытнаго доказательства это положеніе могло потребовать, конечно, только въ смыслѣ физическихъ свойствъ. Вѣдь одинаковыя химическія свойства уже по самому этому опредѣленію обуславливаютъ одинаковыя продукты превращенія данныхъ соединеній при обработкѣ ихъ какими-нибудь другими веществами, т. е. одинаковость химическихъ свойствъ уже и обозначаетъ одинаковость состава.

Въ связи со всѣмъ этимъ одно, слѣдующее дальше обстоятельство сразу возбудило вниманіе въ химическихъ кругахъ. Два молодыхъ, еще мало извѣстныхъ исследователя, *Юстусъ Либихъ* изъ Гиссенъ (*Justus Liebig aus Giessen 1803—1873*) и *Фридрихъ Вѣлеръ* изъ Франкфурга (*Friedrich Wöhler aus Frankfurt 1800—1882*) работали независимо другъ отъ друга въ совершенно различныхъ областяхъ. *Либихъ*, благодаря своимъ опытамъ надъ гремучей ртутью, которые онъ производилъ въ камерѣ на чердакѣ аптеки, со взрывомъ слетѣлъ со своего мѣста аптекарскаго ученика, но за то такъ же шумно обратилъ на себя вниманіе вліятельныхъ лицъ, отправился затѣмъ въ Парижъ и съ успѣхомъ продолжалъ тамъ свои изслѣдованія въ лабораторіи *Гей-Люссака*. Подъ руководствомъ патрона ему даже удалось проанализировать свое опасное вещество и онъ призналъ въ немъ ртутную соль

кислоты, составъ которой, по его опредѣленію, былъ *HCNO* (по теперешнему способу обозначенія). Съ другой стороны *Велерз* изъ желтой кровяной соли получилъ циановокислый калий, изъ него циановую кислоту и другія ея соли (исслѣдованіе, которое привело его затѣмъ къ открытію перваго искусственнаго полученія органическаго соединенія—мочевины). *Велерз* тоже проанализировалъ свое вещество и нашелъ въ немъ циановую кислоту съ составомъ *HCNO*. Оба изслѣдователя не замѣтили совпаденія ихъ анализомъ, но отъ проникательности *Берцелиуса* это удивительное обстоятельство не ускользнуло. Исходя изъ общераспространеннаго въ то время убѣжденія въ опредѣленной связи между свойствами и составомъ и видя здѣсь, что два вещества, повидимому, одинаковаго состава обладаютъ рѣзко различными свойствами, онъ прежде всего подвергъ обсужденію возможные ошибки, которыя могъ допустить тотъ или другой изъ изслѣдователей. Они же, убѣдившись предварительно каждый въ вѣрности своихъ анализомъ, были, конечно, склонны, взвалить ошибку одинъ на другого и вотъ ужъ готова была разгорѣться вражда между ними. Къ счастью, они предпочли постараться выяснитъ дѣло въ личномъ разговорѣ. Результатомъ ихъ свиданія была дружба на всю жизнь,—дружба, которая сдѣлалась такимъ же великимъ и поучительнымъ примѣромъ въ исторіи химіи, какъ въ исторіи изящной литературы—дружба между *Гете* и *Шиллеромъ*.

Въ дѣловомъ разговорѣ они взаимно убѣдились, что ни одинъ изъ нихъ не допустилъ никакой аналитической ошибки. Они опубликовали затѣмъ своего рода отчетъ объ этомъ и вотъ міръ химиковъ, и, прежде всего, ихъ духовный вождь, *Берцелиусъ*, должны были принять къ свѣдѣнію, какъ фактъ, что могутъ быть все-таки такія вещества, которыя при одинаковомъ составѣ имѣютъ различныя свойства и, прибавимъ ужъ сразу, которыя не обнаруживаютъ никакого простаго превращенія другъ въ друга, какъ напр., ледъ и вода.

Со своимъ извѣстнымъ некуствомъ *Берцелиусъ* управился и съ этимъ новымъ открытіемъ. Величіе *Берцелиуса* заключалось, глав-

нымъ образомъ, въ томъ, что онъ замѣчательно умѣлъ приводить въ связь разрозненные факты, которые приносятъ день, съ другими, известными уже фактами, но въ которыхъ до того времени не было подмѣчено никакой аналогіи, и кромѣ того, онъ умѣлъ въ ясной и поддающейся развитію формѣ выразить самое основное и общее во всѣхъ такихъ фактахъ. И въ данномъ случаѣ *Berzelius* снова проявилъ свою способность во всемъ ея блескѣ. Созданный имъ по этому поводу рядъ идей сохранилъ свое почное значеніе и по сегодняшній день; даже предложенныя имъ названія пользуются и теперь еще всеобщимъ употребленіемъ, да и останутся таковыми на долгое, какое только можно окинуть взоромъ, время.

Правда, *Berzelius* не произвелъ сразу же окончательнаго включенія этой группы фактовъ въ число установленныхъ истинъ науки. Когда была исключена всякая возможность того, что въ данномъ случаѣ одинаковость состава симулируется просто какимъ-нибудь недосмотромъ, онъ прежде всего высказалъ, что отъ закона, по которому одинаковому количественному составу должны всегда соответствовать одинаковыя свойства, необходимо отказаться. Причину же существующихъ различій онъ, какъ убѣжденный сторонникъ атомистической гипотезы, отнесъ къ тому, что будто бы въ такого рода соединеніяхъ одни и тѣ же атомы *сложены вмѣстѣ различными образомъ*. Ту же мысль высказалъ векоръ *Дюма*, который указывалъ на аллотропію элементовъ, накримѣръ, на различіе между углемъ, графитомъ и алмазомъ или между краснымъ и бѣлымъ фосфоромъ, а такъ же на установленный въ общей формѣ *Митчерлихомъ* (*Mitscherlich*) уже за нѣсколько лѣтъ до того фактъ полиморфіи, согласно которой „одно и то же“ вещество встрѣчается въ различныхъ кристаллическихъ формахъ. Конечно, это были все случаи, гдѣ различныя формы были способны превращаться другъ въ друга или гдѣ такая способность въ основѣ, но крайней мѣрѣ, предполагалась.

Но векоръ затѣмъ былъ открытъ и еще одинъ случай, гдѣ при одинаковомъ составѣ взаимнаго превращенія не было извѣстно.

Во время одного въ нѣсколькихъ направленіяхъ богатаго успѣхами изслѣдованія относительно жидкихъ выдѣленій въ сгущенномъ свѣтлѣнномъ газѣ (изслѣдованіе, въ которомъ среди другихъ веществъ впервые былъ описанъ бензолъ) Михаилъ *Фарадэй* подмѣтилъ одинъ углеводородъ, имѣвшій тотъ же составъ, что и давно извѣстный маслородный газъ, но обладавшій совершенно другими свойствами, главнымъ же образомъ, вдвое большею плотностью въ газообразномъ состояніи.

Наконецъ, у *Берцеліуса* самого были въ рукахъ случай, который убѣждалъ его больше, чѣмъ предыдущіе въ томъ, что въ данномъ случаѣ неизбѣжно образованіе новыхъ понятій. При фабричномъ добываніи винной кислоты была какъ-то получена одна кислота, которая по своему составу и по образованію солей существенно совпадала съ обыкновенной винной кислотой, но въ то же время проявляла нѣкоторыя своеобразныя отклоненія (количество кристаллизационной воды, нерастворимость кальціевой соли), которыя не исчезали ни при перекристаллизаціи, ни при обращеніи въ соли и т. п. *Берцеліусъ* добылъ себѣ достаточныя количества этой „виноградной кислоты“ и убѣдился во-первыхъ въ томъ, что она по своимъ свойствамъ характерно отличается отъ винной кислоты, во-вторыхъ въ томъ, что и она, и ея соли имѣютъ совершенно тотъ же составъ, что и винная кислота съ ея солями. При этомъ сходство между обѣими кислотами было такъ велико, что здѣсь казался невозможнымъ даже и такой случай, какъ у *Фарадэя*, т. е., что одно изъ соединеній содержитъ вдвое больше атомовъ, чѣмъ другое; правда, найти какое-нибудь рѣшительное доказательство этому въ то время было не возможно, а теперь то мы знаемъ, что винная кислота стоитъ къ виноградной какъ разъ именно въ такомъ отношеніи, какъ простая молекула къ двойной.

И вотъ, *Берцеліусъ* ввелъ новыя понятія и названія: *изомерія*—для веществъ съ одинаковымъ составомъ и различными свойствами и кромѣ того онъ дѣлалъ еще различіе между *метамеріей* и *полимеріей* въ зависимости отъ того, совершенно ли одинаковы

формулы обонхъ соединеній или одна изъ нихъ является какимъ-нибудь кратнымъ другой. Какъ извѣстно, и теперь еще мы пользуемся этими названіями и понятіями.

Причину или объясненіе различія въ свойствахъ при одинаковомъ составѣ *Berzelius*, въ согласіи со своими современниками, усматривалъ въ различіи ближайшаго распредѣленія атомовъ. И здѣсь была достойна прямо-таки удивленія его научная осторожность и предусмотрительность. Въ своемъ годовомъ отчетѣ (*Jahresbericht*) онъ самымъ подробнымъ образомъ разъясняетъ, что нѣтъ никакой необходимости въ томъ, чтобы продукты, получающіеся въ видѣ осколковъ при распаденіи какого-нибудь соединенія, находились въ самомъ соединеніи въ видѣ тѣхъ же обособленныхъ группъ атомовъ. Онъ пользуется при этомъ рисункомъ, на которомъ другъ подлѣ друга изображены еружками семь атомовъ магнитнаго желѣзняка Fe_3O_4 и растолковываетъ на немъ, какъ при одномъ и томъ же способѣ соединенія возможны различные способы распада даннаго вещества. Впослѣдствіи эта слишкомъ ужъ осторожная точка зрѣнія была самимъ *Berzeliusom* и другими учеными оставлена, такъ какъ вѣдь кромѣ изученія химическихъ превращеній даннаго соединенія и находенія именно тѣхъ группъ атомовъ, которыя при этомъ удерживаются въ соединеніи прочіе другіхъ, въ химіи совершенно нѣтъ никакого другого средства, которое бы давало болѣе или менѣе наглядныя данныя въ вопросѣ о строеніи (гипотетическомъ). Другими словами, для изслѣдованій подобнаго рода необходимо разъ на всегда заранѣе допустить, что *строеніе продуктовъ разложенія и превращенія какого-нибудь даннаго вещества соответствуетъ строенію его самого*. Если же затѣмъ, среди результатовъ различныхъ пробныхъ реакцій съ однимъ и тѣмъ же ислѣдуемымъ веществомъ возникаютъ противорѣчія, то обыкновенно ту реакцію, которая лучше всѣхъ согласуется съ другими данными систематики, считаютъ нормальной, для объясненія же возможной другой—допускаютъ наступленіе во время самой реакціи измѣненій въ строеніи вещества. Нечего и говорить, что такой способъ заключаетъ въ

себѣ нѣкоторую долю произвола, да это ясно видно и по результатамъ: вѣдь съ тѣхъ поръ вся исторія химіи полна споровъ, которые происходятъ изъ-за недостатка опредѣленности въ самихъ основахъ изученія строенія.

Мысль о болѣе тѣсной связи тѣхъ или другихъ группъ атомовъ въ молекулѣ вылилась сначала въ теорію *радикаловъ*. Эта теорія была естественнымъ развитіемъ электрохимическаго дуализма, ибо предполагавшіеся имъ составными частями кислородныхъ солей окислы и представляли уже простѣйшіе случаи такихъ радикаловъ. Изученіе ціана и амміака обнаружило то громадное сходство, которое могутъ имѣть нѣкоторыя сложные вещества съ элементарными: ціанъ, напримѣръ, совершенно подобенъ галондамъ, а аммоній—щелочнымъ металламъ.

Съ развитіемъ органической химіи понятіе радикалъ сдѣлалось гораздо шире, но въ то же время и неопредѣленнѣе. Въ угоду дуализму электрохимической теоріи и въ органическихъ, несолеобразныхъ соединеніяхъ принимались положительныя и отрицательныя составныя части различныхъ порядковъ (см. стр. 87), химическія же реакціи этихъ соединеній давали на это слишкомъ неопредѣленныя указанія, которыя можно было къ тому же и понимать самыми различными, противоположными другъ другу способами и здѣсь то и образовалась благороднѣйшая почва для всевозможныхъ разногласій. Такая неопредѣленность была знакомъ того, что электрохимическое толкованіе въ этой новой области химіи мало цѣлесообразно и, такимъ образомъ, готовила ему противорѣчія.

Скоро эти противорѣчія сдѣлались еще острѣе, а именно, опредѣленнѣе. Водородъ считался, конечно, положительнымъ элементомъ, хлоръ — отрицательнымъ, — слѣдовательно, заранѣе уже была исключена возможность того, чтобы хлоръ въ одномъ какомъ-нибудь химическомъ соединеніи могъ соответствовать водороду въ какомъ-нибудь другомъ, какъ, напримѣръ, водородъ и натрій соответствуютъ другъ другу въ ихъ соединеніяхъ, напр. хлористомъ водородѣ и хлористомъ натрѣ. Но вотъ, стали открываться многочисленныя органическія соединенія, которыя

въ общемъ имѣли другъ съ другомъ одинаковый составъ, только, напримѣръ, въ одномъ какомъ-нибудь вмѣсто нѣсколькихъ атомовъ водорода находилось столько же атомовъ хлора. Это обстоятельство не было какой-нибудь вѣйшей случайностью, такъ какъ съ помощью обработки хлоромъ водородное соединеніе можно было перевести въ хлорное, при чемъ общій характеръ вещества не измѣнился значительно. Позже удалось даже вытѣснить съ помощью свѣжеобразующагося водорода хлоръ и получить снова первоначальное водородное соединеніе. Слѣдовательно, въ этихъ органическихъ соединеніяхъ хлоръ и водородъ, въ всякаго сомнѣнія, могли становиться на мѣсто другъ друга т. е. другъ друга *замѣщать*.

Для оцѣнки научнаго значенія этого открытія было рѣшающимъ вопросомъ, какъ отнесется къ нему *Berzelius*. Вѣдь этотъ великій химикъ занималъ въ то время въ наукѣ, которая ему такъ многимъ была обязана, положеніе главнаго мастера и совѣтника совѣсти. Въ своемъ годовомъ отчетѣ (*Jahresbericht*) онъ не только изъ году въ годъ подводилъ итоги научнымъ достояніямъ времени, но и устанавливалъ ихъ научный курсъ, современники же слишкомъ охотно подчинялись его приговору, надежность и безпристрастность котораго, онъ доказалъ уже длиннымъ рядомъ лѣтъ. Что же касается науки вообще, то *Berzelius* до тѣхъ поръ всегда оставался вѣренъ своимъ принципамъ, которые онъ не разъ уже имѣлъ случай высказывать, а именно, что всѣ теоріи существуютъ только для того, чтобы приводить въ порядокъ и облегчать общій обзоръ фактовъ и что поэтому всякую теорію, которая не удовлетворяетъ этимъ требованіямъ, надо отбрасывать. Не были ему неизвѣстны и психологическія ограниченія и трудности при примѣненіи этихъ принциповъ на практикѣ; въ одной полемикѣ онъ высказывается какъ-то самъ, что привычка къ какой-нибудь теоріи, которая оправдывала себя въ теченіе долгаго времени, можетъ такъ укорениться, что въ результатѣ человекъ совершенно уже не въ состояніи отличать теорію отъ самихъ тѣхъ фактовъ, для наглядности которыхъ она была изобрѣтена. И

вотъ настало время и *Berzelius* самъ являть примѣръ этой психологической истины: въ теченіе всей своей полной труда дѣятельности онъ такъ хорошо управлялся со своей теоріей электрохимическаго дуализма, что онъ уже и не ставилъ себѣ вопроса, а не можетъ ли все-таки въ наукѣ быть такихъ отдѣловъ, которые не находили бы себѣ естественнаго выраженія въ его теоріи. Нѣтъ, онъ уже сталъ пересчитывать предѣлы своей электрохимической теоріи съ предѣлами самой науки и, какъ на ненаучное, шелъ войной на все, что выходило за предѣлы его теоріи.

Результатомъ былъ долгій и ужасный бой между *Berzeliusom* и болѣе молодыми изслѣдователями въ новыхъ отдѣлахъ химіи. Когда французскіе химики, именно *Дюма* и *Лоранз*, указали впервые на замѣщаемость водорода органическихъ соединений хлоромъ, то среди выросшихъ въ Берцелиусовскомъ кругѣ возрѣвѣвшей химиковъ поднялась такая буря протеста, что *Дюма* послѣдшилъ уже объяснить, будто онъ разумѣлъ въ данномъ случаѣ дѣло только формально. *Лоранз* же продолжалъ настаивать на дѣйствительномъ замѣщеніи водорода хлоромъ. Затѣмъ *Либихъ* опубликовалъ въ своихъ анналахъ написанное шутки ради *Велеромъ Берцелиусу* письмо, въ которомъ *Велеръ* поднималъ на смѣхъ теорію замѣщенія ¹⁾ и, казалось, *Berzelius* долженъ уже одержать побѣду.

¹⁾ Считаемо не лишнимъ познакомить читателей поближе съ этимъ интереснымъ, полнымъ добродушнаго юмора письмомъ, которое въ 1840 г. было напечатано въ *Liebig's Annalen* на французскомъ языкѣ. Желая убѣдиться въ вѣрности теоріи замѣщенія, *Велеръ* взялъ будто бы растворъ уксуснокислой соли марганца ($MnC_4H_6O_4$ или, по тогдашней теоріи солей, $MnOC_4H_6O_3$) и подвергалъ его дѣйствию газообразнаго хлора. Производя будто бы эту операцію при различныхъ условіяхъ и отдѣляя всякій разъ образующіяся вещества, онъ анализировалъ ихъ и получилъ слѣдующіе поразительные результаты: сначала будто бы всѣ атомы водорода въ уксусной кислотѣ замѣстились хлоромъ — получилась хлоруксусная соль марганца $MnOC_4Cl_6O_3$, черезъ 24 часа дѣйствія хлора на свѣту атомъ кислорода, принадлежащій окиси марганца, замѣстился двумя атомами хлора — получилось $MnCl_2C_4Cl_6O_3$, затѣмъ будто бы и самъ марганецъ замѣстился хлоромъ, т. е. образовалось вещество $Cl_2Cl_2C_4Cl_6O_3$,

Но высшая инстанція, съ которой приходилось считаться и *Берцелиусу*, именно, опытъ, рѣшила дѣло въ пользу „обновленцевъ“. Все больше и больше набиралось фактовъ, которые говорили за то, что при замѣщеніи водорода хлоромъ получаются вещества, имѣющія одинаковое строеніе съ исходнымъ соединеніемъ и вотъ, одинъ противникъ этой теоріи за другимъ стали переходить на ея сторону. Если они и не слѣдовали безусловно за *Дюма*, который вскорѣ же „со свойственной ему торопливостью въ заключеніяхъ“ (слова Берцелиуса) опять началъ утверждать, что именно положеніе, которое занимаетъ атомъ элемента въ молекулѣ, является рѣшающимъ для свойствъ химическаго соединенія, природа же самого элемента не имѣетъ никакого значенія, то пельза было съ другой стороны

въ которомъ первые четыре атома хлора Cl_2Cl_2 представляли собою замѣщенную окись марганца. Но этикъ еще не окончилось удивительное превращеніе. Дѣйствуя хлоромъ на рѣстворъ послѣдняго вещества въ водѣ, *Вёлеру* удалось будто бы получить въ концѣ-концовъ вещество, только и содержащее, что хлоръ и воду, т. е. состоящее изъ 24 атомовъ хлора и одного атома воды ($Cl_2Cl_2Cl_2Cl_2Cl_2 + aq$, углеродъ онъ считалъ двухатомнымъ). Voilà donc la substitution la plus parfaite de tous les elements de l'acetate de manganèse! восклицаетъ Вёлеръ и далѣе пишетъ: „хотя я знаю, что при обеспѣчивающемъ дѣйствіи хлора имѣетъ мѣсто замѣщеніе водорода хлоромъ и что вещества, которыя въ Англійи бѣгаютъ теперь по законамъ замѣщенія, сохраняютъ при этомъ свой характеръ, я думаю тѣмъ не менѣе, что замѣщеніе атомъ за атомомъ углерода хлоромъ является открытіемъ, принадлежащимъ мнѣ“.

По поводу того, что вещества, въ которыхъ тѣ или другіе элементы замѣщаются хлоромъ, сохраняютъ при этомъ всѣ свои общія свойства, *Вёлеръ* сообщаетъ еще въ примѣчаніи: „До меня дошли только что свѣдѣнія, что въ магазинахъ Лондона продаются матеріи, сотканныя изъ хлора. Эти матеріи очень охотно покупаются для больницъ и употребляются преимущественно передъ всѣми другими матеріями для ночныхъ колпаковъ, кальсонъ и т. п.“

Кромѣ французскаго языка, *Вёлеръ* старается скрыть свое авторство, подписываясь еще вмѣсто *Wöhler—S. C. H. Windler*. Если прочесть эту подпись пѣликомъ, получится нѣмецкое слово *Schwindler*, которое значитъ обманщикъ.

умалчивать и о томъ, что привычное всё въ вліяніе природы элементовъ на образуемое ими соединеніе въ нѣкоторыхъ случаяхъ какъ-то ужъ слишкомъ далеко отходило на задній планъ.

Берцелиусъ, правда, не отступалъ, но его войска покинули его. *Либихъ*, который сначала принадлежалъ къ самымъ пылкимъ поклонникамъ великаго шведа, сердце котораго онъ и самъ покорилъ при личной встрѣчѣ въ горячей схваткѣ, возникшимъ топеръ споромъ какъ-то все больше и больше отъсѣялся въ лагерь, противоположный уважаемому старцу. Это побуждало послѣдняго въ злымъ и несправедливымъ нападкамъ, пока, наконецъ, не оказался неизбежнымъ открытій разрывъ. Научные доводы, которыми *Берцелиусъ* пытался еще привести свою электрохимическую теорію въ согласіе съ открываемыми ежедневно новыми фактами въ органической химіи, становились все искусственнѣе и неудовлетворительнѣе и, наконецъ, великій человекъ, который къ своей области впродолженіи цѣлой человѣческой жизни направлялъ и велъ за собою научную мысль, покидается почти всеми своими соработниками въ новой области.

Берцелиуса постигла здѣсь участь, которой не минуетъ ни одинъ почти вождь въ наукѣ, развѣ только, если онъ рано умираетъ или во время отказывается отъ своего положенія вождя.

Великіе люди въ исторіи человѣчества представляются обыкновенно ея обозрѣвателю въ неизмѣнномъ величій, такъ какъ ихъ личность, точно послѣдствіе при взорѣ на солнце, запечатлѣвается въ его памяти именно такою, какою она была въ ея самый блестящій періодъ. Но въ жизни каждой личности, которая такъ или иначе оказывала большое вліяніе на свое время, приходится различать три періода. Прежде всего такой человекъ оказывается на много впереди своихъ современниковъ и ему приходится страдать отъ того, что современники не понимаютъ его и не хотятъ поэтому ему слѣдовать. Къ этому прибавляется еще естественное дѣйствіе закона косности, подъ вліяніемъ которой мы отклоняемъ всякое новшество къ нашимъ воззрѣніямъ, если оно только требуетъ, чтобы привычный намъ путь мышленія былъ покинутъ. Затѣмъ все-таки

удается провести новыя идеи. Восприимчивая молодежь, у которой меньше всего проявляется дѣйствіе того закона косности (во-первыхъ потому, что шаблонныя пути не успѣли еще настолько войти ей въ привычку, во-вторыхъ, потому что въ ней кроются еще богатые запасы энергіи для новой работы), присоединяется къ вождю и вотъ, путемъ цѣлаго переворота новыя идеи окончательно вводятся въ науку. Здѣсь выступаетъ на сцену дальнѣйшее участіе этой же молодежи. Вождь долженъ былъ въ свое время всю свою энергію положить на то, чтобы пробить именно путь и удалить самыя крупныя препятствія. Его молодые послѣдователи получаютъ дорогу, расчищенную уже до того пункта, до котораго дошелъ, расстративъ свои лучшія силы, самъ вождь, и теперь съ нетронутыми силами, начиная съ этого пункта, они могутъ работать дальше. Такимъ образомъ, то, что сначала являлось личнымъ твореніемъ самого реформатора, само по себѣ получаетъ жизнь и свое собственное развитіе и, чѣмъ лучше и плодотворнѣе были новыя идеи, тѣмъ сильнѣе наступаетъ теперь ихъ дальнѣйшій ростъ. Въ результатѣ это неизбежно приводитъ къ тому, что самъ вождь уже сходитъ въ могилу, къ то время какъ наука безостановочно продолжаетъ свой путь. Но пока что, колесница науки, которую онъ въ свои молодые годы, отдавъ на это все свои силы, привелъ въ движеніе, несется въ этотъ второй періодъ при участіи молодыхъ сотрудниковъ все стремительнѣе и стремительнѣе. Нѣкоторое время вождь можетъ еще вестись впереди всѣхъ, тѣмъ болѣе что за него работаютъ и везутъ колесницу уже другіе, а онъ самъ уже только показываетъ дорогу. Но какъ разъ поэтому онъ теряетъ способность различать, куда влекутъ отдѣльныя силы. Невольно онъ стремится сохранить первоначальное направленіе и тогда даже, когда какинъ-нибудь новыя условія съ необходимостью заставляютъ признать другое направленіе болѣе цѣлесообразнымъ. И вотъ, не успѣвъ окъ и осмотрѣться, какъ колесница несется уже по другому пути, чѣмъ тотъ, который онъ ей показываетъ.

Тогда наступаетъ третій періодъ, къ которому остается только выбрать между двумя возможностями. Первая: онъ отходитъ въ

сторону и предоставляеть колесницѣ продолжать безпрепятственно свой путь, если даже онъ лично и того мнѣнія, что этотъ путь не вѣренъ. Такъ поступилъ, напримѣръ, *Вольта*. Въ то время какъ онъ до изобрѣтенія своего электрическаго столба исключительно проявлялъ прямо-таки необычайную научную дѣятельность, послѣ этого онъ почти совершенно молчалъ, несмотря на то, что судьба осудила его долгій закатъ жизни: онъ пережилъ свое великое открытіе въ цѣлыя четверть столѣтія и самъ могъ наблюдать тотъ переворотъ, который его открытіе вызвало въ химіи. Но именно химическая сторона гальваническаго электричества возбуждала въ немъ меньше всего интереса. Отсюда понятно, что его и не соблазняло слѣдовать за наукой по этому пути, который онъ считалъ окольнымъ.

Другая возможность такова, что человекъ своимъ долгомъ считаетъ, пока силъ хватить, и по мѣрѣ ума своего служить наукѣ. Здѣсь неизбеженъ конфликтъ.

Удержать возникшее движеніе тѣмъ труднѣе, чѣмъ сильнѣе былъ импульсъ. Напрасно всякое сопротивленіе и, давая осмѣлившагося противодѣйствовать, развитіе катится дальше по своему пути. Въ тщетной борьбѣ противъ новаго, которое старикъ все меньше и меньше оказывается въ состояніи понимать, расточаются его послѣднія силы и бьютъ, тотъ, которому человечество обязано вѣчной благодарностью, умираетъ въ горькой обидѣ и ужасѣ, — ужасѣ, потому что онъ видитъ, какъ то творенье, которое онъ самъ создалъ, по его искреннѣйшему убѣжденію, погибаетъ. Эту тяжелую участь приходится переживать именно наиболѣе добросовѣстнымъ и вѣрнымъ своему долгу работникамъ, такъ какъ они своей священной обязанностью считаютъ поднимать свой голосъ и повышать его еще тѣмъ болѣе, чѣмъ дальше отходятъ новые пути отъ тѣхъ, которые они признавали вѣрными въ теченіе всей своей долгой и полной успѣха дѣятельности.

Но весь трагизмъ эволюціи науки лежитъ въ управляющей ею роковой необходимости, въ неизгладимомъ контрастѣ между измѣряемымъ тысячелѣтіями развитіемъ самой науки и продолжа-

щейся всего какой-нибудь короткій промежутокъ времени жизнью ея отдѣльнаго служителя.

Въ жизни *Berzeliusa* обстоятельства сложились такъ, что ему пришлось испытать всю жестокость неизбежной участи великихъ людей. Та же ширь интересовъ и добросовѣстность въ каждой мелочи, изъ-за которыхъ весь культурный мѣръ отдавалъ ему единогласно въ теченіе цѣлой человѣческой жизни химическую гегемонію, мѣшали ему теперь признать или хотя бы даже замѣтить наступающее несоотвѣтствіе между его личными вѣрами и силами молодой науки. Чѣмъ дальше она уходила отъ него по своему собственному пути, тѣмъ больше онъ чувствовалъ себя обязаннымъ уберечь отъ искаженія и извращенія то, что наполняло собою всю его жизнь. И самые чистые интересы, и на ряду съ ними бессознательно дѣйствующіе болѣе низменные одинаково заставляли его не прекращать борьбы и вести ее до послѣдняго издыханія. Изъ попадающагося у него нерѣдко въ этотъ послѣдній періодъ аргумента, будто мнѣнія его противниковъ уже потому не могутъ быть вѣрны, что они не совмѣстимы съ электрохимической теоріей, достаточно ясно видно, какъ рѣзко у него наступило нарисованное имъ же самимъ въ былое время сѣщеніе между теоріей и фактами. Но не укрекомъ и, ужъ во всякомъ случаѣ, не насмѣшкой подобаетъ воздать должное этому великому человѣку. Итъ, благоговѣніе и боль должны руководить нашимъ приговоромъ, боль, которая наполняетъ насъ, когда намъ приходится и въ величайшихъ среди насъ видѣть ту же ограниченность человѣческой природы и этой ограниченности намъ—ради благодарности, которой мы обязаны этимъ людямъ—такъ хотѣлось бы не замѣчать!

Ближайшимъ слѣдствіемъ рѣзкаго столкновенія между прежней и новой теоріей было то, что, какъ только можно было сильно, стали подчеркиваться пункты ихъ различія. Тѣмъ самымъ были устранены не только не выдерживавшія критики притязанія электрохимическаго дуализма, но и вполне справедливыя.

Мѣсто дуалистическаго толкованія всѣхъ химическихъ соеди-

ней заступило столь же рѣшительное, сколь и не соответствующее дѣйствительности, *унитарное*. Какъ въ свое время *Берцелиусъ* не признавалъ отсутствія ясно выраженного двойственного строкія въ органическихъ соединеніяхъ, такъ теперь новое воззрѣніе не хотѣло знаться съ несомнѣннымъ, собственно, дуализмомъ солей и только вотъ ужъ въ послѣднія десятилѣтія, съ развитіемъ рациональной электрохиміи, наступило справедливое разграниченіе и оцѣнка обоихъ взглядовъ.

Важнѣйшей точкой зрѣнія, которая выступила теперь на первый планъ, была, конечно, теорія *замѣщенія*. Если два такіе различные элемента, какъ водородъ и хлоръ, могутъ замѣщать другъ друга, не вызывая этимъ рѣзкаго измѣненія въ строеніи вещества, то тѣмъ легче еще это должно происходить у элементовъ болѣе близкихъ другъ къ другу. Таинмъ образомъ, должно быть возможнымъ вокругъ какого-нибудь даннаго исходнаго вещества сгруппировать его почти безчисленныя производныя, которыя всѣ получаютъ изъ этого кореннаго вещества путемъ замѣщенія. Соединенія водородныя оказались такимъ наиболѣе естественнымъ исходнымъ пунктомъ и сообразно съ этимъ органическая химія стала группировать всѣ ея вещества вокругъ такъ назыв. основныхъ *углеводородовъ*, причѣмъ такъ, что атомы водорода въ этихъ соединеніяхъ замѣщались разными другими атомами.

Это и была основная мысль *Лорановской* теоріи ядеръ. Она не нашла себѣ общаго признанія, хотя *Гмелинъ* и положилъ ее, благодаря ея систематической стройности, въ основу своего руководства химіи.

Какъ это всегда бываеетъ, даже при самой, повидимому, коренной ломкѣ какой-нибудь теоріи, такъ и теперь, значительная доля стараго матеріала изъ отвергнутой теоріи была взята на построеніе новой. Сходство извѣстныхъ группъ элементарныхъ атомовъ съ элементами, и именно, въ томъ смыслѣ, что онѣ съ одинаковыми другими элементами даютъ сходныя соединенія, — это фактъ, который не зависитъ ни отъ какихъ теорій, и который поэтому являлся несокрушимой стороной теоріи радикаловъ. Та-

кимъ образомъ химическіе радикалы были восприняты и новой теоріей замѣщенія и именно къ той формѣ, что они, подобно элементамъ, разсматривались въ ней, какъ замѣстители.

Благодаря этому, конечно, вновь немедленно же возникла неограниченная свобода комбинацій. Ввиду того, что углеводородныя группы съ своей стороны разсматривались, какъ радикалы, въ болѣе сложныхъ углеводородахъ можно было видѣть замѣщенные производные болѣе простыхъ. *Лорановскія* ядра потеряли, такимъ образомъ, значительную долю своего систематическаго значенія и ихъ мѣсто заступило разнообразіе типовъ замѣщенія.

Этотъ шагъ былъ сдѣланъ сотрудникомъ *Лорана Шарлемъ Жераромъ* (*Karl Gerhardt*; 1816—1856). Онъ установилъ типы:

водородъ, HN ; хлористый водородъ, HCl ; вода, $O \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ и амміакъ, $\begin{matrix} H \\ N \\ H \end{matrix}$, изъ которыхъ путемъ замѣщенія элементарными или слож-

ными замѣстителями можно вывести всѣ остальные соединенія. Странно, что водородъ и хлористый водородъ введены, какъ два различныхъ типа, между тѣмъ какъ оба они одинаково состоятъ изъ двухъ атомовъ. Поэтому, впоследствии они разсматривались уже, не какъ различные типы.

Въ силу своей большой простоты это толкованіе химическихъ соединеній очень быстро проложило себѣ дорогу и въ теченіе нѣсколькихъ десятилѣтій властвовало при формальномъ изложеніи химіи. Такой способъ разсмотрѣнія былъ распространенъ и на соли, потому что ихъ, въ связи съ одновременнымъ восторженіемъ водородной теоріи кислотъ, стали разсматривать, какъ продукты замѣщенія, и именно, водорода металломъ; того, что подобной схемой было совершенно насиліе надѣ несомнѣнно дуалистическаго природою солей, въ то время не замѣчали, т. е. весь теоретическій интересъ былъ сосредоточенъ на органическихъ соединеніяхъ, а здѣсь каждый день приносилъ новыя вещества и новыя превращенія и являлось самой нестоложной задачей привести хоть нѣсколько въ порядокъ это затоплявшее богатство.

Однако, мало-по-малу внутри теоріи типовъ началъ обнаруживаться процессъ саморазложенія, который необходимо долженъ былъ повести къ ея разрушенію. Зародышъ этого разложенія лежалъ въ *недостаткѣ определенности* въ даваемой этой теоріей схемѣ. При желаніи можно было каждое нѣсколько болѣе сложное соединеніе подвести подъ любой типъ. Замѣтите всего это на самихъ типахъ. Воду можно разсматривать, какъ продуктъ замѣщенія типа—водорода, если представить себѣ одинъ изъ его водородныхъ атомовъ замѣщеннымъ гидроксильномъ: $O \frac{H}{H} = H(OH)$. Точно такъ же аммиакъ можно привести какъ угодно, или къ типу—водорода или къ типу—воды: $H(NH_2)$ и $(NH) \frac{H}{H}$. Эти избранные типы заключали, слѣдов., въ себѣ, несмотря на систематичность, произивавшуюся въ правильномъ возрастаніи числа ихъ водородныхъ атомовъ, известную долю произвола, устраненіе котораго было необходимо для уничтоженія ихъ безцѣльной двусмысленности.

Путь къ этому выяснился изъ неравнозначности при замѣщеніи различныхъ элементовъ и радикаловъ. Если, какъ это представляли себѣ, изъ соединенія, способнаго къ существованію, удалить *одинъ* атомъ водорода, то получается остатокъ, разсматривавшійся, какъ радикалъ, который, очевидно, способенъ соединяться вновь съ *однимъ* атомомъ водорода; точно такъ же онъ способенъ самъ замѣщать одинъ атомъ водорода въ другихъ соединеніяхъ.

Это имѣло силу въ особенности по отношенію къ атомной группѣ *ОН*, которая образуется изъ воды потерей атома водорода. Эта группа настолько выдвигалась впередъ при первыхъ же попыткахъ съ понятіемъ замѣщенія, что ея особенно частое выступленіе, въ связи съ ея изомеріей съ перекисью водорода, было использовано, какъ аргументъ, доказывающій вздорность теоріи замѣщенія. Впослѣдствіи, особенно *Жераромъ*, этотъ отброшенный строительный камень, былъ сдѣланъ краугольнымъ камнемъ теоріи замѣщенія.

Далѣе, если изъ способнаго къ существованію соединенія

удалялись два атома водорода, то получался остатокъ или радикалъ, равновалентный *двумъ* водороднымъ атомамъ въ другихъ соединеніяхъ и т. д. Подобнымъ же образомъ можно было измѣрять замѣстительную значность не только сложныхъ радикаловъ, но и элементовъ, и вотъ, кислородъ оказался двухъ,—азотъ трехвалентнымъ.

Это былъ путь, который велъ отъ радикаловъ обратно къ элементамъ и вторымъ развилось, такимъ образомъ, понятіе различной *валентности* элементовъ. Но своего истиннаго значенія этотъ шагъ достигъ лишь тогда, когда такой способъ разсмотрѣнія былъ примѣненъ къ главному элементу органической химіи, къ самому *углероду*. При этомъ оказалось, что углеродъ *четыревалентенъ*, такъ что болотный газъ CH_4 является самымъ общимъ типомъ органическихъ соединеній. Путемъ замѣщенія углеводородными радикалами и безграничнымъ повтореніемъ этой операціи изъ болотнаго газа можно вывести прежде всего всѣ углеводороды; а что изъ нихъ могутъ быть выведены остальные соединенія, это уже давно показала *Лоранъ*.

Такимъ образомъ типы *Жерара* исчезли въ болѣе общемъ понятіи валентности элементовъ. Два одновалентныхъ элемента, какъ водородъ и хлоръ, могутъ соединиться только въ первый типъ и точно такъ же другіе типы суть ничто иное, какъ простѣйшія соединенія многовалентныхъ элементовъ съ водородомъ. Соотвѣтственно этому какое-либо данное соединеніе относится къ столькимъ различнымъ типамъ, сколько единицъ валентности содержащихся въ немъ элементовъ функционируютъ, или, еще общѣе, оно относится къ всѣмъ типамъ, начиная съ перваго, вплоть до типа, отвѣчающаго содержащемуся въ немъ элементу съ наивысшей валентностью.

Эта теорія отроенія была развита въ 1858 году одновременно и независимо *Кекуле* (*Kekulé*), *Куперомъ* (*Couper*) и *Бутлеровымъ*. Она достигла быстрого и блестящаго успѣха, что прежде всего нужно приписать изданному *Кекуле* учебнику, въ которомъ авторъ намѣревался показать примѣнимость новаго способа разсмотрѣнія ко всей области извѣстныхъ тогда органическихъ со-

единей. Книга была между тѣмъ написана отнюдь не послѣдовательно въ смыслѣ только что изложеннаго простаго пониманія; наоборотъ, легко видѣть, какъ по мѣрѣ систематической обработки матеріала самому автору становились все болѣе ясными общія основы. Но какъ разъ благодаря этому обстоятельству, посредничество этой книги въ переходѣ отъ прежняго пониманія къ новому было тѣмъ ощутительнѣе; почти каждый химикъ исходилъ вмѣстѣ съ авторомъ изъ своихъ собственныхъ старыхъ взглядовъ, чтобы затѣмъ постепенно быть приведеннымъ къ новымъ. Но это внутреннее развитіе, къ которому во второй части труда прибавилась еще одна новая мысль величайшей важности, изобрѣтеніе гексагональнаго бензолъкаго символа, такъ дѣйствовало на самого автора, что онъ ужъ не былъ болѣе въ состояніи совладать съ вызванными имъ же самимъ духами и такъ никогда и не окончилъ своей, проложившей новые пути книги.

Цѣльность структурной теоріи заключалась въ двухъ пунктахъ. Съ одной стороны она сдѣлала возможной болѣе совершенную и определенную систематику органическихъ соединеній, чѣмъ это было при старомъ ученіи о типахъ. Съ другой стороны она давала удивительно удачную картину извѣстныхъ до тѣхъ поръ и открытыхъ тогда отношеній *изомеріи*. Какъ я уже раньше подчеркивалъ, существованіе веществъ одинаковаго состава, но различныхъ свойствъ, и требовало какъ разъ систематизаціи (или, такъ сказать, объясненія), основанной на какомъ-либо цѣлесообразномъ методологическомъ принципѣ. Теорія радикаловъ уже намѣчала путь къ этому; такъ *Берцелиусъ* подчеркивалъ, что сѣрниокислая соль закиси олова имѣла бы составъ одинаковый съ основной сѣрнистойкислой солью окиси олова, если бы можно было послѣднюю получить¹⁾. Здѣсь разница въ содержаніи кислорода въ

1) Сѣрниокислая соль закиснаго, т.е. двухвалентнаго олова имѣетъ составъ $\overset{\text{II}}{\text{SnSO}_4}$, сѣрнистойкислая основная соль окиснаго, т.е. четырехвалентнаго олова имѣла бы составъ $\overset{\text{IV}}{\text{SnOSO}_2}$, т.е. $\overset{\text{IV}}{\text{SnSO}_4}$.

обоихъ основаніяхъ компенсировалась бы противоположной разницей въ обѣихъ кислотахъ, такъ что общій составъ остался бы одинаковымъ. Подобнымъ же образомъ представлялась довольно неограниченная возможность распредѣлять атомы любого соединенія по радикаламъ.

Эта схема была, конечно, слишкомъ беспочвенна, чтобы она могла повести къ сужденію о числѣ возможныхъ изомеровъ при данномъ составѣ, и, дѣйствительно, она никогда и не применялась для этой цѣли. Подобныя же соображенія сохраняютъ силу и для теоріи тавтовъ; тамъ такъ же никогда не были увѣрены, выражаютъ ли два различныхъ расположенія однихъ и тѣхъ же элементовъ по различнымъ типамъ дѣйствительное различіе соответствующихъ соединеній или нѣтъ. Только вмѣстѣ со структурными формулами стала появляться нѣкоторая опредѣленность въ зависимости между формулой и самимъ веществомъ: формуламъ, которыя не могутъ быть сведены къ одинаковой схемѣ взаимныхъ атомныхъ связей, должны отвѣчать и различныя вещества; наоборотъ, тамъ, гдѣ въ структурныхъ формулахъ не оказывалось никакого различія, нельзя было ожидать и различныхъ веществъ.

Въ свое время немалый интересъ возбудило то обстоятельство, что, какъ оказывалось, повидимому, изъ литературныхъ данныхъ, существуетъ два различныхъ соединенія CH_2Cl ; но три одновалентныхъ атома водорода и одинъ одновалентный атомъ хлора не могутъ расположиться у одного четырехвалентнаго атома углерода различными способами, а потому, согласно структурной химіи, долженъ былъ бы существовать только одинъ хлористый метиль. Исслѣдованіе, произведенное *А. Байеромъ* (*A. von Baeyer*), еще студентомъ подъ руководствомъ *Бунзена* (*Bunsen*), повидимому, подтверждало различіе двухъ хлорметилъ (изъ вакодиловой кислоты и изъ метиловаго спирта) и было использовано въ пользу теоріи радикаловъ противъ структурной теоріи; позже, однако, оказалось, что наблюдавшееся различіе только кажущееся, а происходило оно изъ значительной еще для

тогдашняго времени трудности получить въ чистомъ видѣ это газообразное при обыкновенныхъ условіяхъ вещество.

Подобнаго рода триумфы теорія строенія праздновала много разъ; она оказалась очень пригодной не только для того, чтобы объяснять существовавшіе уже случаи изомеріи и предсказывать еще неизвѣстныя, но также и для того, чтобы указывать вообще пути для подысканія случаевъ изомеріи.

Если про государства утверждаютъ, что они удерживаются въ цѣлости тѣми же самыми силами, которыми ихъ создавали, то про химическія теоріи придется утверждать скорѣе обратное: угрозой ихъ существованія являются обыкновенно тѣ же проблемы, которыя въ свое время привели ихъ къ побѣдѣ. Дѣйствительно, все развитіе и борьба на почвѣ конститутивной химіи вращались въ дальнѣйшемъ вокругъ вопросовъ изомеріи и вотъ, сначала это привело къ расширенію структурныхъ воззрѣній, а теперь это же развитіе начинаетъ подкапываться подо всѣ итоги этихъ воззрѣній.

Разсмотримъ сначала исходныя положенія теоріи строенія. Для того чтобы ученіе о взаимной связи или насыщеніи валентностей элементарныхъ атомовъ дало однородную картину дѣйствительности (или, по крайней мѣрѣ, однородную схему послѣдней), эти валентности нужно разсматривать, какъ опредѣленныя, неизмѣнныя величины. *Кекуле* была совершенно ясна эта необходимость и онъ постоянно поддерживалъ ученіе, что валентность есть неизмѣнное свойство элементарнаго атома. Однако это предположеніе не совпадаетъ съ опытомъ въ обоихъ направленіяхъ; съ одной стороны существуютъ соединенія, въ структурной формулѣ которыхъ оказывается *меньше* связей для того или другого элемента, чѣмъ то слѣдуетъ на основаніи этого предположенія, а съ другой стороны есть соединенія, для которыхъ нельзя дать структурной формулы, не приписавъ тѣмъ или другимъ элементамъ *большаго* числа подобныхъ связей.

Оба случая были извѣстны *Кекуле*, но онъ обошелъ ихъ, по крайней мѣрѣ формально, введеніемъ двухъ дополнительныхъ по-

нятія, въ которыхъ нашли себѣ выраженіе эти отклоненія. Вещества перваго рода онъ назвалъ *ненасыщенными*, объясняя при этомъ, что, смотря по обстоятельствамъ, существующія валентности могутъ и не насыщаться, хотя онѣ и присутствуютъ въ данныхъ элементахъ. Вещества втораго рода онъ назвалъ *молекулярными соединеніями*, приписывая ихъ существованіе инымъ силамъ, чѣмъ тѣ, которыя вызываютъ образованіе настоящихъ химическихъ соединеній. Произвольность этого послѣдняго понятія уменьшалась положеніемъ, что молекулярныя соединенія не способны будто бы существовать въ газовомъ состояніи; когда же затѣмъ существованіе подобныхъ паровъ всетаки было наблюдаемо, приверженцы ученія о постоянной валентности стали писать статьи о томъ, что молекулярныя соединенія могутъ существовать и въ парообразномъ видѣ. Оставалось, слѣдов., одно только опредѣленіе, что настоящими химическими соединеніями являются такія, которыя удовлетворяютъ закону постоянной валентности, между тѣмъ какъ всѣ другія должны быть отнесены къ молекулярнымъ.

Такимъ образомъ, существеннѣйшее преимущество теоріи строенія—вполнѣ опредѣленная связь между формулой и веществомъ, было опять же уничтожено этими дополнительными понятіями. И если тѣмъ не менѣе эта теорія въ существенныхъ своихъ чертахъ удержалась въ теченіе полустолѣтія, то нужно заключить, что этотъ ея недостатокъ ступенывается передъ ея гораздо большими преимуществами. И это, дѣйствительно, такъ. Структурная теорія весьма удовлетворительно охватываетъ собою какъ разъ важнѣйшія вещества и наиболѣе сложныя органическія соединенія, исключенія же оказываются только при нѣкоторыхъ простыхъ веществахъ, гдѣ ихъ легко можно запомнить на память. Такимъ образомъ, она вполнѣ достаточно отвѣчаетъ своей систематической и показательной цѣли и поэтому сохраняется въ силѣ, несмотря на существующіе недочеты.

Въ первое время совершенно наивно смотрѣли на структурныя изображенія въ томъ видѣ, въ какомъ ихъ можно представить

на бумагѣ, какъ на достаточно полную картину возможныхъ взаимоотношеній и изомеріи. Дѣлавшіяся какъ-то указанія на то, что вѣдь, объектно, только пространственное изображеніе могло бы быть исчерпывающимъ, не оказали дѣйствія, пока съ одной стороны не было наглядно представлено различіе между плоскостнымъ и пространственнымъ изображеніемъ, а съ другой—не было показано, что съ введеніемъ такого графическаго разнообразія становится понятнымъ особенное разнообразіе химическихъ соединеній. Только когда и то и другое было сдѣлано теоріей углероднаго тетраэдра (1877) *ван'т Гоффа*, началось постепенное признание этой точки зрѣнія, а затѣмъ блестящія предсказанія и ихъ подтвержденія привлекли вниманіе и болѣе широкіе круговъ и въ настоящее время приложеніе этой теоріи т. е. *стереохимія* занимаетъ важное мѣсто въ химической систематикѣ.

И въ данномъ случаѣ была все та же проблема изомеріи, которая требовала расширенія теоріи. Долгое время были извѣстны, какъ производныя яблочной кислоты, двѣ изомерныя кислоты—малеиновая и фумаровая, которымъ никакъ не могли приписать различнаго химическаго строенія, исходя изъ плоскостнаго изображенія. Поучительно, хотя слишкомъ долго, чтобы описывать это здѣсь, наблюдать, какъ сначала всевозможными ухищреніями пытались сдѣлать нагляднымъ структурное различіе обоихъ веществъ, но всегда съ однимъ результатомъ, что изъ этого ничего не выходитъ. Были извѣстны и другія подобныя пары, какъ напр. кротоновыя кислоты, и вотъ, въ учебникахъ семидесятыхъ годовъ, которые, претендуя на полноту, не могли оставить безъ вниманія эти упомянутыя вещества, устраивались такіе уголки для маленькихъ грѣшниковъ, въ которые такія вещества и упрятывали.

Тогда *ван'т Гоффъ* и, одновременно и независимо отъ него, *Ле-Вель* (*Le Bel*) показали, что структурныя формулы, построенныя *въ пространство*, позволяютъ ожидать изомеріи какъ разъ въ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ плоскостныя формулы не показывали никакого или, по крайней мѣрѣ, никакого болѣе или менѣе существеннаго различія. Смотря по тому, будемъ ли мы пред-

ставлять себѣ четыре единицы сродства углерода расположенными на плоскости по направленію къ угламъ квадрата или размѣщенными въ пространствѣ по вершинамъ тетраэдра, мы получимъ различныя комбинаціи. Напримѣръ, двѣ разныя пары *A*, *A* и *B*, *B* въ квадратѣ можно расположить двумя различными способами, именно: попеременно *ABAB* и попарно *AABB*, между тѣмъ какъ въ тетраэдрѣ всѣ возможные расположенія могутъ быть приведены къ совпаденію другъ съ другомъ, слѣдов., они всѣ равноцѣнны. Опытъ показалъ, что даваемое тетраэдромъ разнообразіе численно какъ разъ совпадаетъ съ наблюдаемымъ разнообразіемъ случаевъ изомеріи углеродистыхъ соединений и, такимъ образомъ, пространственная схема оказалась болѣе соответствующей дѣйствительности.

Другимъ совпаденіемъ, которое доставило побѣду *van't Hoff* и его взглядамъ, былъ случай изомеріи особаго рода. Та самая *виноградная кислота*, которая въ началѣ всего этого періода развитія оказалась столь рѣшающей для *Berzeliusa*, снова подала поводъ къ возникновенію новыхъ важныхъ идей, послѣ того какъ *Пастёръ (Pasteur)* въ 1848 году показалъ, что различными путями ее можно разложить на двѣ различныя части, изъ которыхъ одной является обыкновенная, оптически правовращающая винная кислота, между тѣмъ какъ другая оказывается винной кислотой, которая во всѣхъ химическихъ и физическихъ свойствахъ совпадаетъ съ предыдущей, но вращаетъ плоскость поляризаціи свѣта на столько же влѣво, на сколько та — вправо. *Van't Hoff* показалъ, что его пространственныя формулы какъ разъ при винной кислотѣ приводятъ къ двумъ случаямъ, которые совершенно совпадаютъ другъ съ другомъ во всемъ, что касается взаимнаго пространственнаго отношенія атомовъ въ смыслѣ разстояній и угловъ; но въ цѣломъ эти пространственныя системы не конгруэнтны, а относятся другъ къ другу какъ зеркальныя изображенія, которыя, какъ извѣстно, не покрываютъ другъ друга, т. е. какъ напримѣръ, правая перчатка и лѣвая. Затѣмъ удалось доказать, что во всѣхъ случаяхъ, ког-

да пространственная формула позволяет предусмотрѣть такого рода различіе, оказывается также и оптическое различіе, между тѣмъ какъ при формулахъ, не дающихъ возможности расположить ихъ въ зеркально-различныя формы, соответствующія вещества не оказываютъ никакого вліянія и на положеніе плоскости поляризаціи.

Послѣ того какъ удалось устранить нѣкоторые противорѣчія, основанныя на экспериментальныхъ ошибкахъ, стереохимія нашла себѣ теплый приемъ и живую разработку. Въ общемъ она до сихъ поръ настолько хорошо себя оправдывала, что не можетъ быть болѣе никакого сомнѣнія въ томъ, что многообразіе химическихъ явленій дѣйствительно выражается этими формулами съ очень большимъ приближеніемъ. Въ обоихъ направленіяхъ, въ которыхъ оказывается полезной та или другая плодотворная гипотеза, именно: въ систематизаціи существующихъ наблюденій и въ побужденіи къ новымъ опытамъ, результаты которыхъ она позволяетъ болѣе или менѣе точно предвидѣть, гипотеза тетраэдрическаго углероднаго атома оказалась въ высшей степени благодарной. Поэтому вполне естественно, что въ настоящее время она считается вполне надежной частью науки и введена въ элементарный курсъ органической химіи.

Если прослѣдить судьбу всѣхъ, какія были до нашего времени, химическихъ теорій, то обнаруживается слѣдующее постоянное явленіе. Сначала развивается та или другая теорія съ цѣлью выразить съ помощью избранной схемы разнообразіе извѣстныхъ химическихъ соединеній. Конечно, такой схемы, которая не охватывала бы разнообразія послѣднихъ, и не выбираютъ и поэтому каждая теорія болѣе или менѣе полно выражаетъ состояніе науки своего времени. Но инвентарь науки подверженъ непрерывному увеличенію, а также и измѣненію, такъ что рано или поздно наступаетъ такой моментъ, когда оба разнообразія, — фактическое — опыта и схематическое — теоріи, оказываются уже не соответствующими другъ другу. Сначала пытаются большей частью сломить самые факты, если изъ теоріи, перспективы

которой, вообще говоря, легче обозрѣть, чѣмъ факты, нечего больше выжаты. Но факты въ конечномъ счетѣ все-таки болѣе способны къ сопротивленію, чѣмъ всѣ теоріи или, лучше сказать, чѣмъ ихъ консервативные представители и, такимъ образомъ, наступаетъ необходимость, либо расширить соответствующимъ образомъ старую теорію, либо замѣнить ее новой, болѣе подходящей. Новая комбинація, которая лучше приспособлена къ известнымъ уже фактамъ, даетъ возможность, не только что изложенномъ основаніи, предвидѣть сейчасъ же другіе, еще неизвѣстные, но въ смыслѣ новой теоріи аналогичные факты и поэтому, конечно, регулярно появляются „поразительныя подтвержденія.“ Это состояніе длится болѣе или менѣе долго, въ зависимости отъ болѣе или менѣе удачной приспособленности новой теоріи, но въ концѣ концовъ все-таки опять наступаетъ случай, когда какіе-либо новые факты не желаютъ мирно уживаться съ теоріей. Тогда начинаются судорожныя усилія вновь ихъ взаимно приспособить, что проявляется уже въ насильственности потребныхъ для этого дополнительныхъ гипотезъ, и, наконецъ, послѣ признанія тщетности всѣхъ подобныхъ попытокъ примиренія вновь оказывается настоятельнымъ радикальное оздоровленіе.

Этотъ второй періодъ повидимому медленно приближается и для структурной химіи, развившейся въ стереохимію. Несогласія принимаютъ при этомъ двоякую форму. Во-первыхъ, открыты случаи изомеріи, оказавшіеся болѣе многочисленными, чѣмъ то позволяли предвидѣть плоскостныя и пространственныя структурныя формулы. Во-вторыхъ, на почвѣ какъ разъ наибольшаго триумфа стереохиміи, — именно, оптически-дѣятельныхъ веществъ, выступили явленія, производящія особенно опасное впечатлѣніе, потому что они касаются сравнительно простаго случая.

Рѣчь идетъ здѣсь о переведеніи оптически-дѣятельныхъ веществъ въ какія-либо другія и обратномъ превращеніи этихъ продуктовъ въ первоначальныя. При этомъ слѣдовало бы ожидать, что если обмѣнять въ какомъ-либо веществѣ одинъ какой-нибудь

этомъ на другой и этотъ объёмъ произвести потомъ снова въ обратномъ направленіи, то въ результатъ получится вещество съ первоначальнымъ направленіемъ вращенія. Известны случаи, когда оптическая активность при такихъ операціяхъ вовсе исчезаетъ, но это происходитъ оттого, что смѣсь или соединеніе изъ обѣихъ оптически противоположныхъ веществъ является наиболѣе постоянной изъ всѣхъ возможныхъ формъ, а потому она и должна образоваться, если подобныя превращенія (при посредствѣ, напр., каталитически дѣйствующихъ веществъ) вообще совершаются. Непосредственное и полное превращеніе активнаго вещества въ противоположное никогда не наблюдалось, да оно и стояло бы въ противорѣчій съ законами энергетикки.

Но вотъ *Вальденъ* наблюдалъ, что при превращеніи яблочной кислоты въ галондозамѣщенную янтарную кислоту дѣйствіемъ галондныхъ соединений фосфора при соответствующихъ мѣрахъ предосторожности получается, правда, всегда одинъ и тотъ же результатъ и именно: изъ лѣво-вращающей яблочной кислоты всегда получается право-вращающая галондозамѣщенная янтарная кислота и наоборотъ, но при обратномъ превращеніи галондозамѣщенной янтарной кислоты въ яблочную дѣйствіемъ основаній можно получить, смотря по взятому основанію, либо первоначальную яблочную кислоту, либо противоположную. Точно такъ же изъ активной аспарагиновой кислоты, смотря по примѣняемымъ реакціямъ, можно получить либо одну, либо другую активную яблочную кислоту. Такимъ образомъ возможно, при полномъ сохраненіи активности, исходя изъ одного и того же вещества, притти къ противоположнымъ конфигураціямъ, не проходя при этомъ черезъ промежуточную стадію рацемическаго соединенія.

Этотъ фактъ, мнѣ кажется, стоитъ въ противорѣчій съ основными законами стереохиміи и противорѣчіе это я принужденъ считать принципиальнымъ. Такое благодарное въ подобныхъ случаяхъ средство объясненія, какъ возможная перегруппировка (*Umlagerung*) отказывается здѣсь, такъ какъ перегруппировка можетъ дать только рацемическое соединеніе, а не противоположно активное.

Нельзя, конечно, утверждать, что изъ этого затрудненія вообще нѣтъ выхода, но всякій серьезный выходъ долженъ будетъ, навѣрное, значительно поколебать или измѣнить теперешнія основы стереохимическихъ воззрѣній.

Во всемъ изложеніи этой лекціи я, не задумываясь, пользовался атомистическимъ и молекулярнымъ способомъ выраженія, такъ какъ много для обсуждаемыхъ здѣсь явленій не имѣется, и поэтому я остался бы непонятымъ, если бы сдѣлалъ попытку ввести и примѣнить какой-нибудь иной. Но при моемъ, проводимомъ мною до сихъ поръ стремленіи освободить отъ гипотетической оболочки самыя фактическія отношенія и выразить ихъ въ формѣ закономерностей между измѣряемыми или легко обнаруживаемыми величинами, естественно, возникаетъ вопросъ, нельзя ли произвести подобную операцію и съ понятіемъ о строеніи въ органической химіи. Когда я въ разговорахъ съ моими учеными друзьями указывалъ на излишность понятія атома для выраженія и пониманія основныхъ химическихъ фактовъ, то почти регулярно получалъ отвѣтъ: но соотношенія органическихъ соединений вѣдь не могутъ же быть представлены безъ помощи атомистической теоріи и этимъ доказывается ея необходимость.

Я хочу сейчасъ же оговориться, что мнѣ не извѣстно какого-либо выраженія этихъ отношеній безъ помощи атомистической гипотезы и что я въ данный моментъ такъ же не могу предложить такового, хотя бы для пробы на нѣсколькихъ примѣрахъ. Въ теченіе почти столѣтія вся сума научныхъ выводовъ въ этой области выражалась и передавалась исключительно въ формѣ атомистической теоріи и соответствующія понятія настолько уже развиты, (вѣдь все наследованіешло, волей не волей, этимъ путемъ), что взаимное приспособленіе нашихъ знаній и этого метода разсмотрѣнія является какою-то необходимостью. Но при всемъ томъ я долженъ высказать мое убѣжденіе, что въ будущемъ я, быть можетъ, даже не очень далеко и здѣсь станеть возможнымъ свободное отъ гипотезъ выраженіе фактовъ. Думаю же я такъ на основаніи слѣдующихъ соображеній.

Химическія соединенія съ ихъ генетическими соотношеніями и изомеріей представляютъ собою опредѣленное закономѣрное разнообразіе фактовъ. Если бы были извѣстны въ абстрактно-математической формѣ законы, управляющіе этимъ разнообразіемъ, то они бы представляли собой полную систематику извѣстныхъ и неизвѣстныхъ еще соединеній и явились бы точно такъ же общимъ выраженіемъ генетическихъ соотношеній между ними. Для этого было бы только необходимо, чтобы свойства всѣхъ веществъ были извѣстны, какъ функціи опредѣленныхъ переменныхъ. Составъ вещества во всякомъ случаѣ относится къ группѣ руководящихъ переменныхъ величинъ, но что его одного еще не достаточно, явствуетъ изъ факта существованія изомерныхъ соединеній. Мы должны, слѣдов., искать еще какой-нибудь руководящей переменной, которая была бы не гипотетична и была бы измѣрима.

Таковою является *содержаніе энергии* въ веществѣ. Изомерныя вещества характеризуются во всякомъ случаѣ тѣмъ, что они при равныхъ условіяхъ обладаютъ различнымъ количествомъ энергии и опредѣленіе, по которому изомерными веществами являются таковыя одинаковаго состава, но съ различнымъ запасомъ энергии, оказывается изъ всѣхъ существующихъ опредѣленій наиболѣе цѣлесообразнымъ, такъ какъ оно свободно отъ бездоказательныхъ гипотезъ и даетъ при томъ самый опредѣленный признакъ отличія. Это различіе въ энергію обуславливаетъ собою то, что вообще при данныхъ условіяхъ устойчивой *является только одна какая нибудь единственная форма*. Въ случаѣ твердаго состоянія это можетъ быть чистое вещество, если, конечно, различные изомеры не образуютъ другъ съ другомъ твердыхъ растворовъ. Въ случаѣ же, если мы имѣемъ передъ собою жидкость или газъ, то стабильной формой будетъ всегда растворъ изъ всѣхъ возможныхъ изомеровъ въ отношеніяхъ, зависящихъ отъ давленія и температуры.

Правда, изомеры въ органической химіи обладаютъ по большей части значительнымъ постоянствомъ, т. е. переходятъ въ стабильную форму настолько медленно, что обычно и не представляется случая наблюдать этого перехода. Съ другой стороны

интересы препаративныхъ организовъ были направлены гораздо больше на установленіе условій, при которыхъ получаются, насколько возможно, *однородные* продукты, чѣмъ подобнаго рода состояніи равновѣсія. Въ дѣйствительности органическая химія въ очень большой своей части является химіей способныхъ къ превращеніямъ *промежуточныхъ формъ*, а для пониманія существующихъ здѣсь возможностей извѣстные до сихъ поръ законы химической механики оказываются недостаточными, такъ какъ они относятся въ общемъ къ *стабильнымъ* формамъ.

Сопоставляя эти разсужденія, мы придемъ къ выводу, что систематика органическихъ соединеній сможетъ найти себѣ свободное отъ гипотезъ выраженіе такимъ образомъ, что придется прежде всего, исходя изъ состава соединеній и содержанія въ нихъ энергій, установить возможное разнообразіе устойчивыхъ формъ. Но этимъ была бы охвачена только сравнительно незначительная часть существующаго разнообразія, такъ какъ помимо этого надо принять во вниманіе ожидающее еще только своего созданія ученіе о неустойчивыхъ промежуточныхъ формахъ, благодаря которому и была бы впервые достигнута полная схема, какъ извѣстныхъ, такъ и возможныхъ вообще веществъ. И нестабильныя промежуточныя формы обладаютъ слѣдующимъ замѣчательнымъ свойствомъ. При сравнительно скоро протекающихъ реакціяхъ онѣ ведутъ себя, какъ опредѣленные вещества съ опредѣленными специфическими свойствами. Но чѣмъ медленнѣе эти реакціи (или чѣмъ болѣе сокращено, напр., катализаторами, время, потребное для взаимнаго превращенія), тѣмъ болѣе заслоняется индивидуальность отдѣльныхъ формъ, и, въ заключеніе, остается только одна какая-нибудь форма, свойства которой опредѣляются свойствами всѣхъ тѣхъ отдѣльныхъ веществъ сообца. Существуютъ нѣкоторыя органическія соединенія, большей частью простаго состава, а потому, согласно общему правилу, обладающія большой скоростью реакціи, у которыхъ эти взаимныя превращенія происходятъ настолько быстро, что отдѣльныя промежуточныя вещества даже и невоз-

можно было изолировать. Эти соединения, благодаря такому свойству, реагируют согласно формуламъ ихъ обѣихъ изомерныхъ формъ и о природѣ такихъ веществъ было много споровъ, пока ихъ не научились систематизировать подъ именемъ *таутомерныхъ*.

Затѣмъ существуетъ еще такая особенность, что таутомерія приурочена къ *жидкому* состоянію, въ то время какъ твердые вещества отвѣчаютъ обыкновенно опредѣленнымъ формамъ. Это происходитъ оттого, что взаимные растворы изъ двухъ или нѣсколькихъ изомерныхъ веществъ (какъ таковые растворы и надо понимать таутомерныя вещества) встрѣчаются только въ жидкомъ состояніи, но не въ твердомъ. Отсюда вытекаетъ для обычныхъ представлений въ высшей степени удивительный результатъ, что конституція и формула химическаго соединенія зависятъ отъ того, имѣемъ-ли мы последнее въ твердомъ или жидкомъ, соотв., растворенномъ состояніи.

Эти соотношенія между различными изомерами приводятъ къ мысли, что наряду съ абсолютно наиболѣе постоянной формой возможны еще и относительно постоянныя, на существованіе и полученіе которыхъ будущая общая теорія органическихъ соединеній должна будетъ обратить соответственное вниманіе. Являющаяся функцией состава и содержанія энергія „функция существованія“ органическихъ соединеній будетъ обладать, такимъ образомъ, довольно своеобразнымъ свойствомъ, а именно, при данномъ составѣ вещества она будетъ допускать подстановку въ нее не любыхъ значеній для энергіи, а только конечнаго числа отдѣльныхъ величинъ.

Большаго, чѣмъ эти общіе исходные пункты, я въ настоящее время ничего не могу дать по поводу разбираемой проблемы. Изъ всего этого видно, что первоначально органическая химія врядъ-ли могла пойти инымъ путемъ, чѣмъ которымъ она въ дѣйствительности шла, т. е. ограничивалась предварительнымъ схематизированіемъ на основаніи наблюдаемыхъ генетическихъ реакцій и реакцій превращенія. Что это схематизированіе было связано съ атомистическою гипотезой, это конечно, историческая случайность, безусловную необходимость которой вовсе дѣтъ нужды ни принимать, ни даже допускать.

Электрохимія.

Пятая лекція.

Изъ предыдущей лекціи выяснилось то большое вліяніе, которое оказала электрохимическая теорія *Берцелиуса* на состояніе вопроса о строеніи въ химіи. Ввиду этого было бы очень интересно не только болѣе или менѣе точно прослѣдить исторію возникновенія теоріи *Берцелиуса*, но и возстановить собѣ въ общемъ видѣ ту связь, которая существуетъ между химическими и электрическими явленіями.

Съ точки зрѣнія современнаго обозрѣвателя не можетъ быть ничего болѣе естественнаго, чѣмъ то, что при первомъ же изслѣдованіи гальваническихъ явленій именно химическія соотношенія въ нихъ должны были сейчасъ же бросаться въ глаза наблюдателю. Но при этомъ надо принять во вниманіе, что въ періодъ такъ называемаго „простого гальванизма“, именно, до того времени, какъ научились слагать любое число „элементовъ“ въ „столбы“, въ распоряженіи изслѣдователей были только такія электро-моторныя силы, которыя вызываються комбинаціей двухъ металловъ съ одною жидкостью, т. е. такія, которыя въ лучшемъ случаѣ даютъ напряженіе незначительно большее, чѣмъ одинъ вольтъ.

Съ другой стороны поляризація, которая возникаетъ при обыкновенномъ электролизѣ и затрудняетъ или даже прерываетъ совсѣмъ дѣйствіе элементовъ, является величиной того же порядка. Такимъ образомъ, дѣло никогда не доходило до равномернаго идущаго электролиза и подмѣтить на наступающихъ при таковыхъ условіяхъ, слабо выраженныхъ явленіяхъ какую-либо законномѣрную связь было очень трудной задачей.

Геніальный физикъ *Александръ Вольты* (*Alessandro Volta*),

развившій опытъ *Гальвани* надъ лягушачьимъ бедромъ въ блестяще проведенную теорію возбужденія электричества черезъ соприкосновеніе, какимъ-то страннымъ образомъ совершенно закрывала глаза на тѣ химическія явленія, съ которыми онъ постоянно сталкивался при своихъ опытахъ. Окисленіе цинковыхъ пластинокъ онъ рассматривалъ самое большее, какъ какое-то обременительное явленіе, сопровождавшее его опыты и вынуждавшее его только чистить каждый разъ сызнова эти пластинки, а не какъ существенный факторъ наблюдаемыхъ имъ процессовъ. Такимъ образомъ, на долю другого изслѣдователя оставалась припасенной часть раскрытія основной истины, что установленная *Вольтой* съ такой большой проникаемостью и обоснованная опытно послѣдовательность металловъ по даваемымъ ими напряжениямъ ничуть не отличается отъ ихъ послѣдовательности въ смыслѣ окисленія: на положительномъ концѣ ряда стоятъ металлы, которые легче всѣхъ окисляются, на отрицательномъ благородные металлы, а между тѣми и другими расположены остальные металлы въ точно такомъ же порядкѣ, въ какомъ они высаживаются другъ друга изъ ихъ растворовъ.

Изслѣдователь, которому мы обязаны этимъ фундаментальнымъ открытіемъ—*Ritter* (*Johann Wilhelm Ritter*, 1776 до 1810).

Его имя мало извѣстно, несмотря на то, что оно заслуживаетъ быть названнымъ въ числѣ первыхъ въ электрохиміи. Кромѣ этого открытія онъ сдѣлалъ цѣлый рядъ другихъ, которыя точно такъ же сдѣлались фактами основной важности для электрохиміи. Подъ блескомъ именъ *Volta* и *Davy* имя *Rittera* отошло какъ-то въ тѣнь, да и другія причины, особенно же его неясный и тяжелый языкъ, способствовали такому незаслуженному забвенію. Но исторія науки начинаетъ уже отдавать запаздальную дань справедливости и *Ritter* все болѣе и болѣе признается за одного изъ великихъ въ царствѣ электрохиміи.

Ни тѣ неожиданныя соотношенія, которыя обнаружилъ *Ritter*, ни тѣ интересные опыты, которыми онъ ихъ пояснял, не возбудили въ то время вниманія научнаго міра.

Это случилось только тогда, когда *Вольт* открылъ свой „столбъ“ и далъ тѣмъ самымъ средство повышать напряженіе цѣпи до любой величины. Прямо-таки забавно читать слова, которыя *Вольт* предпосылаетъ описанію своего великаго открытія. Онъ подчеркиваетъ, что въ его описаніи рѣчь будетъ вѣсти о чемъ-то весьма несущественномъ. Онъ развилъ, говоритъ онъ, всю теорію гальваническихъ явленій и подтвердилъ ее опытами. Правда, электромоторныя силы, которыя у него подвергались измѣреніямъ, были всѣ незначительныя, а есть будто бы люди недовольные тѣмъ, что соломенки его электрометра расходились всего на нѣсколько линій,—имъ хотѣлось бы, чтобы эти стебельки сейчасъ же забились о стеклянныя стѣнки; точно такъ же мало этимъ людямъ, когда они видятъ маленькую электрическую искру,—имъ нужно-де, чтобы она трещала, какъ слѣдуетъ. И вотъ, чтобы имѣть возможность показать этимъ *Фомамъ* невѣрнымъ подробности своей теоріи, онъ указываетъ способъ, какъ можно усилить электрическое дѣйствіе, складывая отдѣльные элементы въ столбъ. Дальше онъ описываетъ уже свое великое изобрѣтеніе въ его главныхъ формахъ—столба и батареи.

Интересъ самого *Вольты* устремленъ при этомъ главнымъ образомъ на то, какъ при помощи такого аппарата можно имитировать удары электрическихъ рыбъ, и онъ считаетъ необходимымъ описывать точно, какъ такой „столбикъ“ можно вшить въ кожу, придѣлать искусственную голову и хвостъ, чтобы воспроизвести самымъ правдивымъ образомъ электрическаго угря. Для насъ особенно интересно узнать здѣсь то, что при своихъ опытахъ онъ погружалъ проволоки отъ обоихъ концовъ столбика между прочимъ въ сосудъ съ водою. При этомъ долженъ былъ вѣтъ всякаго сомнѣнія наступить электролизъ съ выдѣленіемъ газа и вотъ объ этомъ *Вольт* не упоминаетъ ни однимъ словомъ. Точно слѣпотою его поразило или ужъ онъ предчувствовалъ, что именно эти, наступающія здѣсь химическія явленія предназначены для того, чтобы уничтожить созданную имъ съ такимъ остроуміемъ теорію электричества отъ соприкосновенія?

Накъ бы тамъ ни было, но Вольтовъ столбикъ сдѣлался только тогда дѣйствительнымъ орудіемъ электрохиміи, когда попалъ въ другія руки и тогда ужъ сейчасъ же. Вольта описалъ свое изобрѣтеніе въ письмѣ, которое онъ направилъ предѣдателью королевскаго Общества (Royal Society) въ Лондонѣ *Банксу* (*Banks*) для опубликованія его въ журналъ *Philosophical Transaction*. *Банксъ* же, прежде чѣмъ отмечать это письмо, пустилъ его циркулировать довольно продолжительное время среди своихъ друзей, которые, въ свою очередь, торопились повторять описанные *Вольтой* замѣчательные опыты. Двое изъ нихъ, люди не отличавшіе себя до того никакими научными открытіями, да не отличавшіеся ими и въ дальнѣйшемъ, именно *Никольсонъ* (*Nicholson*) и *Карлейль* (*Carlisle*), замѣтили при этомъ, что, когда провода отъ концовъ *Вольтова* столбика, не соприкасаясь непосредственно другъ съ другомъ, находились въ водѣ, то на обоихъ концахъ начиналось выдѣленіе газовъ. Въ одномъ изъ развивающихся газовъ былъ сейчасъ же съ увѣренностью признанъ водородъ, другою оказался кислородомъ. Точно такъ же не трудно было наблюдать выдѣленіе различныхъ металловъ изъ растворовъ ихъ солей, при чемъ это выдѣленіе происходило неизмѣнно на той проводкѣ, которая была соединена съ отрицательнымъ концомъ столбика.

Эти опыты послужили введеніемъ къ безчисленному множеству другихъ экспериментовъ, которые производились въ самыхъ различныхъ направленіяхъ и вызвали собою быстрое возникновеніе уже науки, собственно, — электрохиміи. Дальнѣйшія взаимоотношенія между электрохиміей и общей химіей были очень перемѣнчивы: временами дочь совершенно овладѣвала своею матерью, въ другіе періоды, наоборотъ, она почти совершенно ступенивалась. Только въ самое послѣднее время установились повидному прочныя отношенія: электрохимія стала твердой ногою въ принадлежащей ей по праву области (области электролитовъ) и, подъ условіемъ отказа отъ поражающихъ своею неожиданностью гипотетическихъ набѣговъ на сосѣднія страны, въ спокойной работѣ изслѣдуетъ, какъ далеко она можетъ распространить свое вліяніе законными средствами.

Три направленія можно отличить, главнымъ образомъ, по которымъ развивалась электрохимія. Во первыхъ, Вольтовъ столбикъ является могущественнымъ средствомъ для *совершенія химическихъ реакцій*. Въ этомъ смыслѣ не только въ началѣ описываемаго здѣсь періода существовала *препаративная* электрохимія, но и по сегодняшній день добываются съ помощью электрическаго тока и въ наукѣ и въ Technikѣ новыя вещества и открываются новыя способы полученія веществъ. Во-вторыхъ, изслѣдованіе *проводимости электрическаго тока въ электролитахъ* повело къ выводамъ, имѣющимъ очень общее и глубокое значеніе. Лежащіе здѣсь вопросы были обработаны по отдѣльнымъ ступенямъ въ теченіе большого періода, центръ тяжести котораго приходится ближе къ нашимъ днямъ. Наконецъ, вопросъ объ *источникѣ электрическаго возбужденія* въ цѣли былъ проблемой, которую уже *Вольта* поставилъ на очередь и какъ будто-бы разрѣшилъ, но которая затѣмъ постоянно требовала новаго труда, да и въ настоящее время ея окончательное разрѣшеніе не вполне еще достигнуто. Прослѣдимъ же постепенно эти три направленія.

Изъ всѣхъ различныхъ изслѣдователей, которые занимались прежде всего констатированіемъ и выясненіемъ химическихъ дѣйствій Вольтова столба, никто не имѣлъ такихъ блестящихъ успѣховъ, какъ *Гемфри Деви (Humphry Davy)* 1778 до 1829), молодой физикохимикъ, который незадолго передъ этимъ былъ назначенъ профессоромъ Royal Institution¹⁾. Благодаря его дѣятельности и дѣятельности его непосредствен-

¹⁾ Общество Royal Institution не надо смѣшивать съ обществомъ Royal Society, о которомъ выше была рѣчь. Это послѣднее представляетъ собою ученое общество вродѣ академіи наукъ на континентѣ, между тѣмъ какъ Royal Institution—это частный кружокъ, члены котораго своими ежегодными взносами поддерживаютъ учрежденіе, въ которомъ имъ предлагаются за это научные доклады, большею частью общедоступнаго содержанія. Въ цѣляхъ лучшей постановки этихъ докладовъ къ учрежденію присоединена лабораторія, причѣмъ приглашался ученый (впослѣдствіи

наго преемника *Фарадея*, успѣхи электрохиміи въ теченіе долгаго времени стояли въ связи со скромной лабораторіей этого Общества.

Работы *Девии* имѣли очень скромное начало. Вскорѣ было замѣчено, что послѣ того, какъ нѣкоторое время проходилъ токъ, жидкость, обкружающая отрицательную проволоку, давала щелочную реакцію, въ то время какъ вокругъ положительнаго провода обнаруживалась кислая. Это явленіе наступало, казалось, и тогда, если для электролиза брались не растворы солей, а чистая вода, и богатые фантазіей люди построили ужъ на этомъ свои чудовищныя теоріи. *Девии* поставилъ себѣ прежде всего задачу, выяснитъ фактическую сторону дѣла и получалъ въ началѣ на самомъ дѣлѣ результаты, которые, повидимому, указывали на возникновеніе такихъ (щелочныхъ и кислыхъ) веществъ изъ воды, такъ какъ даже самая чистая вода показывала это явленіе, хотя, правда, довольно слабо. Последнее обстоятельство укрѣпляло его въ убѣжденіи, что здѣсь дѣло можетъ быть только въ загрязненіяхъ, такъ какъ, чѣмъ чище была вода, тѣмъ меньше появлялось кислоты и основанія. Но, такъ какъ невѣроятно маленькихъ количествъ загрязненій уже достаточно, чтобы дать все-таки эту реакцію—напримѣръ, отъ стеклянныхъ сосудовъ переходило въ воду уже достаточное для этого количество растворимыхъ веществъ,—то были необходимы особенныя мѣры предосторожности, чтобы устранишь эти нарушенія. Работая въ золотыхъ сосудахъ (посуда изъ платины была тогда еще не извѣстна), *Девии* добился, наконецъ, того, что при прохожденіи тока черезъ воду въ ней не образовывалось ни кислоты, ни основанія и, такимъ образомъ, эта задача была рѣшена.

Мы не можемъ слѣдовать за *Девии* по всѣмъ дальнѣйшимъ ступенямъ его работъ. Онъ быстро позналъ, какое сильное разла-

нѣскольکو), который и долженъ былъ выполнять указанныя выше задачи, а на ряду съ этимъ въ свободное время могъ заниматся собственными изслѣдованіями, Общество имѣло всегда особое счастье въ выборѣ этихъ лицъ.

гающее влияние оказываетъ электрической токъ на всевозможныя химическія вещества и тогда онъ сталъ подвергать дѣйствию этого новаго агента одно вещество за другимъ. Наконецъ, онъ воспользовался этимъ разложеніемъ, чтобы рѣшить одинъ старый вопросъ. Щелочи не были еще до того времени разложены на болѣе простыя составныя части, несмотря на то, что они во многихъ отношеніяхъ такъ похожи на окиси металловъ. *Деву* подвергъ ихъ дѣйствию тока и, дѣйствительно, могъ доказать ихъ разложеніе: на одномъ полюсѣ появился кислородъ, какъ и ожидалось, на другомъ же—металлъ съ какими-то совершенно неожиданными, прямо-таки неслыханными свойствами. Этотъ металлъ былъ не только въ высшей степени легокъ, но онъ загорался еще самъ по себѣ на воздухѣ и особенно, если его бросить въ воду. Поэтому было очень трудно собрать этого чудеснаго вещества въ достаточномъ для изслѣдованія количествѣ, но *Деву* получилъ все-таки довольно, чтобы установить самыя главные свойства калия и натрія.

Эти опыты вызвали страшное оживленіе и одѣлали сейчасъ же ихъ автора европейской знаменитостью. Повсюду они повторялись и подтверждались и стали въ то время такимъ же средоточьемъ общаго интереса, какъ въ наши дни X—лучи и радій.

Дальнѣйшее развитіе этой стороны электрохиміи не принесло больше ни какихъ-либо крупныхъ неожиданностей, ни какихъ-либо открытій, имѣвшихъ большое теоретическое значеніе. Спустя приблизительно полстолѣтія *Вундзель (Wunzen)* показалъ, что электролизомъ расплавленныхъ галогенныхъ солей можно получать цѣлый рядъ трудно доступныхъ металловъ, а съ тѣхъ поръ какъ въ послѣдней четверти прошлаго столѣтія быстрый расцвѣтъ электротехники далъ возможность и химику пользоваться въ широкихъ размѣрахъ и дешево этой удобоподвижной энергіей, развилась широко охватывающаѧ и важная отрасль—техническая электрохимія. Но новыхъ руководящихъ идей не появилось на свѣтъ въ связи съ этими успѣхами и тотъ же натрій, на примѣръ, фабрикуется теперь совершенно тѣмъ же способомъ, какимъ его получилъ тогда въ первый разъ *Деву*.

Приблизительно одновременно съ блестящими открытіями *Девы* была опубликована одна работа, на которую тогда едва обратили вниманіе, такъ какъ въ ней трактовалось объ очень невинныхъ, повидимому, вещахъ, но которой пришлось въ послѣдствіи сыграть болѣе значительную роль, чѣмъ работамъ *Девы*. Опубликована она была двумя молодыми шведскими учеными *Берцелиусомъ* и *Гизингеромъ* (*Berzelius* und *Hisinger*) и касалась точно такъ же разложенія сложныхъ тѣлъ электрическимъ токомъ. Въ ней были изслѣдованы, главнымъ образомъ, наиболѣе извѣстныя соли, какъ семитра, глауберова соль, поваренная соль и т. п. и упомянутое выше явленіе т. е., что при электролизѣ у положительнаго полюса скопляется кислота, у отрицательнаго—щелочь, оказалось общимъ для всѣхъ изслѣдованныхъ веществъ. На основаніи этого наблюденія (которое на самомъ-то дѣлѣ не имѣетъ такого общаго характера, такъ какъ при электролизѣ солей тяжелыхъ металловъ осаждаются не гидраты ихъ окисей, а сами металлы), *Берцелиусъ* рассматривалъ, какъ это мы уже видѣли раньше, кислоту и основаніе, не только какъ вещества, которыя могутъ образовывать соль, но вообще, какъ элементарныя составныя части соли, которыя и въ готовомъ уже ихъ соединеніи (въ соли) обладаютъ извѣстной самостоятельностью. Послѣ того, какъ оказалось дѣйствительно удобнымъ рассматривать соли, состоящими какъ бы изъ двухъ, одного электрически-положительнаго, другого—отрицательнаго элементовъ, это воззрѣніе было сейчасъ же распространено и на всѣ остальные тѣла. Всякое химическое соединеніе состояло, по теоріи *Берцелиуса*, изъ двухъ частей, одной—положительной, другой—отрицательной. Но эти оба противоположныя свойства не уничтожали, но этой теоріи, другъ друга нацѣло при ихъ соединеніи, такъ что образовавшееся вещество могло быть все еще положительнымъ или отрицательнымъ, смотря по составнымъ частямъ, и съ этимъ свойствомъ (т. е. какъ положительное или какъ отрицательное) это химическое соединеніе вступало само уже, какъ составная часть, въ соединенія болѣе высокаго порядка. То же самое разсужденіе применимо и къ этимъ послѣднимъ веществамъ, только, по мѣрѣ

того, какъ образуются соединенія все болѣе и болѣе высокаго порядка, остающіяся еще послѣ взаимной нейтрализаціи положительныя или отрицательныя свойства должны быть все слабѣе и слабѣе. Вотъ знаменитая электрохимическая теорія *Берцелиуса*.

Къ исторіи электрохиміи собственно теорія *Берцелиуса* не относится. Это видно уже изъ того, что эта теорія сама по себѣ не подала повода ни къ одному дальнѣйшему изслѣдованію въ этой общей для электричества и химіи области, точно такъ же, какъ и самъ *Берцелиусъ* ни разу послѣ не возвращался къ этого рода опытамъ. Ея значеніе лежало всецѣло въ области химической систематики и съ этой стороны мы познакомились съ ней уже раньше подробно.

Но и блестящія экспериментальныя работы *Дэви* не были въ состояніи вызвать эпохи связанныхъ между собою электрохимическихъ изслѣдованій. Химія шла другими путями, а вещества, которыя при этомъ все болѣе и болѣе привлекали интересъ, именно органическія соединенія, не обнаруживали никакого болѣе или менѣе тѣснаго отношенія къ электрическимъ вопросамъ. Съ другой стороны и сама наука объ электричествѣ развивалась въ значительной мѣрѣ подъ вліяніемъ возрѣвшій *Вольты*, котораго теорія о возникновеніи въ цѣпи электричества черезъ соприкосновеніе разнородныхъ проводниковъ достигла, вслѣдствіе ея формальной достаточности, не только у физиковъ безусловнаго господства, но захватила собою и тѣхъ многихъ химиковъ, которые еще занимались относящимися сюда вопросами.

Такимъ образомъ, были необходимы какія-либо новыя существенныя открытія, чтобы возобновить толчокъ. Волѣе того, мы увидимъ, что одного такого толчка еще не было достаточно, а былъ необходимъ ихъ цѣлый рядъ, пока, наконецъ, могла возникнуть научная электрохимія. Только какихъ-нибудь два десятилѣтія тому назадъ время уже такъ назрѣло, что обрабатываемая непрерывно почва была готова для правильной жатвы, и это—послѣ того, какъ цѣлый рядъ во главѣ идущихъ людей безуспѣшно напрягали усилия, чтобы достичь этой цѣли.

Здѣсь мы переходимъ къ процессу *прохожденія тока* черезъ способныя разлагаться жидкости. Еще *Вольта* отличалъ проводники *перваго* и *второго класса*. Къ первому классу принадлежатъ металлы, которые проводятъ токъ, не претерпѣвая при этомъ какихъ-либо измѣненій, проводниками же второго класса будутъ такіе, которые одновременно съ проведеніемъ тока сами химически разлагаются. Къ этому второму классу относятся, главнымъ образомъ, водные растворы солей, кислотъ и оснований.

Исслѣдованія *Никольсона* и *Карлейля* уже показывали, что фактъ химическаго разложенія электрическимъ токомъ не есть единственное чудо при прохожденіи его. Въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ погружались приводящій и уводящій токъ металлическіе проводники, развивались газы: на одной сторонѣ чистый кислородъ, на другой—чистый водородъ. Оказалось, что это явленіе не зависимо отъ того, какъ велико въ жидкости разстояніе между обоими проводниками и тогда сейчасъ же всталъ вопросъ: если на одномъ электродѣ выдѣляется изъ разложеной воды кислородъ, то какимъ же образомъ происходитъ, что соответствующій ему водородъ въ тотъ же моментъ появляется на другомъ электродѣ? Казалось едва ли мыслимымъ, чтобы онъ проскакивалъ какимъ-нибудь образомъ черезъ всю длину жидкости между электродами. Кромѣ того оказалось, что въ дѣль можно включать еще какіе угодно другіе проводники второго класса, даже такіе, которые реагируютъ съ водородомъ и кислородомъ, и это ничуть не мѣшаетъ явленію газомъ на электродахъ.

Первая попытка разрѣшить эту загадку была сдѣлана *Теодоромъ Гроттусомъ* (*Theodor von Grotthius* 1785—1822), который двадцатилѣтнимъ юношей опубликовалъ теорію, сохранившую его имя въ исторіи электрохиміи. Суть этой теоріи заключалась въ томъ, что атомы должны были быть расположены въ видѣ ряда цѣпочекъ, состоящихъ поочередно изъ атомовъ водорода и кислорода и что электрическій зарядъ металлическихъ проводниковъ дѣйствуетъ индуцирующе на эти цѣпи. Допускаемая попеременною чередованіе соединенія атомовъ водорода и кислорода и разло-

женія образовавшихся молекулъ воды, вродѣ того какъ, напримѣръ, въ фигурѣ „grande chaîne“ въ полонезѣ, можно себѣ представить, что элементы будутъ высаживаться только на металлическихъ проводкахъ (т. е. по концамъ воображаемыхъ цѣпочекъ), въ то время какъ происходящія одновременно съ этимъ разложенія молекулъ внутри жидкости непосредственно сопровождаются соединеніями, такъ что по окончаніи опыта тамъ оказывается неизмѣненная жидкость.

Эта теорія пользовалась очень долго всеобщимъ признаніемъ, да она и въ самомъ дѣлѣ заключаетъ въ себѣ на ряду съ переходящими элементами нѣкоторые здоровые и прочные. Прежде всего, напримѣръ, ту мысль, что, если составныя части какого-нибудь способнаго къ разложенію проводника перемѣщать относительно другъ друга такъ, что одни будутъ двигаться въ направленіи положительнаго тока, другіе—въ противоположномъ направленіи, то средніе слои проводника будутъ заключать въ себѣ эти составныя части въ неизмѣненныхъ отношеніяхъ, и измѣненія или, собственно, разложенія будутъ происходить только по концамъ т. е. тамъ, гдѣ токъ выходитъ и входитъ.

Ниже мы увидимъ, что дальнѣйшее развитіе этого вопроса двигалось въ предѣлахъ этихъ же представлений, только развѣ немного свободнѣе, чѣмъ это могъ сдѣлать *Гротгусъ* сообразно съ понятіями своего времени.

Собственно говоря, этой мыслью была намѣчена только возможность объясненія факта; чтобы получить дѣйствительное представленіе, необходимы были еще болѣе точныя фактическія свѣдѣнія.

Вскорѣ этотъ вопросъ сталъ разрабатываться дальше и экспериментальнымъ путемъ, а именно преемникомъ *Деву* въ Royal Institution *Михаиломъ Фарадеемъ* (*Michael Faraday* 1791—1867), которому мы и обязаны за ближайшій шагъ впередъ. Фарадэй своими открытіями электрической и электромагнитной индукціи создалъ уже себѣ почетное имя, когда онъ въ связи съ общими, преслѣдуемыми имъ задачами, обратился къ

ислѣдованію Вольтова электричества. Дѣло касалось прежде всего вопроса, нѣтъ ли въ электричествѣ кромѣ всеѣмъ извѣстной разницы между положительнымъ и отрицательнымъ электричествомъ, еще другихъ какихъ-либо, зависящихъ отъ происхожденія электричества отличій, вродѣ того, какъ напримѣръ, у свѣта, кромѣ различной интенсивности свѣта, можно наблюдать еще отличія въ цвѣтѣ или въ числѣ колебаній. Для этой цѣли было необходимо измѣрять различныя дѣйствія электричества и удостовѣриться въ томъ, остаются ли эти дѣйствія другъ другу пропорціональными, если перемѣнять источники электричества. Средствами для этого служили прежде всего извѣстныя уже физическія дѣйствія, какъ отклоненіе магнитной стрѣлки, развитіе тепла и т. д., съ другой же стороны предполагалось использовать химическое дѣйствіе тока. Относительно послѣдняго былъ между тѣмъ извѣстенъ только самый фактъ химическаго разложенія при прохожденіи тока и, наоборотъ, совершенно не было извѣстно, отъ какихъ факторовъ зависитъ размѣръ этого разложенія. Исслѣдованіе этого вопроса привело вскорѣ же къ обилию замѣчательнымъ законамъ, которые носятъ названіе фарадеевыхъ и заключаются въ слѣдующемъ.

Во-первыхъ, количество разложеннаго вещества въ каждомъ случаѣ пропорціонально количеству протекающаго электричества, какое бы вещество ни подвергалось разложенію.

Во-вторыхъ, при прохожденіи одинаковыхъ количествъ электричества, количества веществъ, выдѣлившихся изъ различныхъ соединеній, относятся такъ, какъ въсѣвыя количества, въ которыхъ эти вещества вступаютъ въ соединенія, или какъ простыя дробныя части этихъ количествъ. Однимъ словомъ, количества веществъ, выдѣленныхъ равными количествами электричества, пропорціональны эквивалентнымъ вѣсамъ этихъ веществъ; они называются поэтому *электрохимическими эквивалентами.*

Въ одной изъ предыдущихъ лекцій было уже высказано, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ закономъ, обладающимъ большимъ сходствомъ съ закономъ газовыхъ объемовъ и именно постольку, по-

сколько и здѣсь факторъ емкости опредѣленнаго вида энергій, энергій электрической, принимаетъ одно и то же значеніе для химически сравнимыхъ количествъ различныхъ веществъ. Существуетъ еще нѣсколько другихъ законовъ такого же типа.

Фарадѣевы законы приводятъ къ представленію, что съ опредѣленными количествами вещества связаны опредѣленные же количества положительнаго и отрицательнаго электричества и что при прохожденіи тока и тѣ, и другія движутся сообща. Въ этомъ смыслѣ такое представленіе соответствовало теоріи *Берцелиуса*. Можно было ожидать, что послѣдній съ радостью приметъ эту неожиданную, идущую изъ физическаго лагера помощь, но здѣсь произошло то же самое, что у *Дальтона* съ закономъ *Гей-Люссака*. *Берцелиусъ* взялъ законъ *Фарадѣя* подъ сомнѣніе, а затѣмъ сражался даже, и съ большою рѣшимостью въдобавокъ, противъ этого закона, какъ противъ заблужденія. Его собственное основаніе для этого покоилось на одной ошибкѣ, которая, правда, вполнѣ прощительна для того времени. Онъ понималъ утвержденіе *Фарадѣя*, что одинаковымъ токомъ высвѣживаются эквивалентныя количества самыхъ разнообразныхъ химическихъ соединеній, въ томъ смыслѣ, какъ будто бы для разложенія этихъ различныхъ веществъ требовалась одинаковая работа и выставлалъ противъ такого утвержденія, что вѣдь внѣ всякаго сомнѣнія различныя соли удерживаются, какъ соединенія, совершенно различными силами средства. Только много позже выяснилось, что различіе въ силѣ средства проявляется въ различномъ *электродвижительномъ противодѣйствіи или поляризаціи* при электролизѣ, въ то время какъ другой факторъ электрической энергій,—количество электричества, сохраняетъ одно и то же числовое значеніе внѣ зависимости отъ природы вещества. Такъ не сужѣлъ понять *Берцелиусъ*, точно такъ же, какъ это было съ *Дальтономъ* относительно закона *Гей-Люссака*, какъ-разъ именно того шага впередъ, который впоследствии долженъ былъ сдѣлаться основаніемъ къ возобновенію его же собственнаго ученія. Но, подобно *Дальтону*, онъ не напелъ никакого сочувствія своему противорѣчію и законъ *Фарадѣя* быстро получилъ всеобщее признаніе.

Въ одномъ важномъ отношеніи порталъ между прочимъ *Фарадэй* самъ свой собственный законъ и именно, въ смыслъ его исключительнаго господства и его точности. Онъ считалъ возможнымъ и думалъ, что у него даже есть данныя, что на ряду съ проводимостью, связанной съ химическимъ разложениемъ, въ электрическихъ проводникахъ происходитъ и металлическое проведеніе тока—безъ разложенія. Тогда количество разложеннаго вещества не было бы въ точности пропорціоально прошедшему электричеству. Но позднѣйшія точныя изслѣдованія установили строгую прикѣпчивость закона *Фарадэя* въ очень широкихъ предѣлахъ.

Изъ того обстоятельства, что въ проводникахъ второго класса химическіе процессы происходятъ только тамъ, гдѣ электрическій токъ входитъ въ такой проводникъ или выходитъ изъ него, *Фарадэй* заключалъ дагѣе, что внутри проводника—электролита электричество переносится электрически заряженными дробными частичками электролита, а что на мѣстахъ вхожденія или выходенія тока,—на электродахъ, электричество уже само пускается въ дальнѣйшій путь, причемъ его химическій переносчикъ ссается на электродахъ и, осаждаясь тамъ въ обыкновенномъ состояніи, обуславливаетъ химическій процессъ. Эти странствующія вмѣстѣ съ токомъ или въ противоположномъ ему направленіи частички онъ называлъ іонами или блуждающими частичками и, въ частности, катионами—частичку, движущуюся въ направленіи положительнаго, анионами—отрицательнаго тока.

Какія дробныя частицы электролита разсматривать, какъ іоны, *Фарадэй* рѣшилъ не совсѣмъ послѣдовательно и опредѣленно. Съ одной стороны онъ принималъ за таковыя металлы и галлоиды — въ излюбленномъ объектѣ его опытовъ, расплавленномъ хлористомъ серебрѣ кромѣ серебра и хлора и невозможно допустить какіе-нибудь другіе простыя іоны, — за то въ щелочныхъ соляхъ онъ былъ такъ же готовъ принять за іоны кислоту и основаніе, а въ амміачныхъ соляхъ—амміакъ NH_3 .

Вокругъ проблемы проводимости электричества въ электролитахъ сконцентрировался съ тѣхъ поръ очень важный періодъ въ развитіи электрохиміи, причемъ онъ состоялъ въ послѣдователь-

ной разработкѣ основныхъ воззрѣній *Фарадея* съ исправленіемъ допущенныхъ имъ второстепенныхъ промаховъ.

Прежде всего работами *Даниеля* (*John Frederic Daniell* 1790—1845) было окончательно установлено понятіе іона. Этотъ англійскій химикъ остался въ памяти потомства, главнымъ образомъ, по построенной имъ мѣдно-цинковой парѣ,—и въ дѣйствительности, его маленькій аппаратъ сыгралъ значительную роль въ дальнѣйшемъ развитіи науки. Это была первая *постоянная* пара и, какъ таковая, она послужила не только основаніемъ для болѣе точныхъ измѣреній электродвигательныхъ силъ, но и типомъ идеальной электрохимической машины. Можно смѣло высказать, что только съ тѣхъ поръ, какъ научились вмѣсто фундаментальнаго Вольтова опыта за исходный пунктъ въ ученіи объ электричествѣ черезъ соприкосновеніе брать Даниелевскую пару, сдѣлалась возможной научно-последовательная обработка этой главы.

Не менѣе значительно было то выясненіе понятій, которое далъ *Даниель* своимъ анализомъ электролитической проводимости тока. Немного выше было изложено, что въ случаѣ бинарно (т. е. только изъ двухъ различныхъ элементовъ) составленныхъ солей вопросъ объ ихъ іонахъ можетъ быть рѣшенъ только однимъ способомъ. И вотъ *Даниель*, вопреки обычно дѣлавшемуся въ тѣ времена различію между галогидными и кислородными солями, ухватился за принадлежащее еще *Деву* воззрѣніе, что и въ такъ называемыхъ кислородныхъ соляхъ самъ металлъ образуетъ одинъ іонъ, а всѣ остальные наличные элементы вмѣстѣ—другой. По тогдашней, построенной, главнымъ образомъ, *Берцелиусомъ* теоріи сѣрпнокислый магній $MgSO_4$ состоитъ изъ основанія MgO и кислоты SO_2 , причемъ оказывалось, такимъ образомъ, необходимымъ ангидриды веществъ $Mg(OH)_2$ и H_2SO_4 принимать за основаніе и кислоту. По *Деву* же и *Даниелю* составными частями соли являются самъ металлъ Mg и группа SO_4 , сульфанионъ, какъ называлъ его *Даниель* или сульфатъ-іонъ, какъ мы его теперь называемъ.

Въ высшей степени замѣчательно, что приблизительно около того же времени кислородная теорія кислотъ *Берцелиуса* была замѣнена

водородной теоріей *Деву. Либихъ (Liebig)* вполне убѣдительно доказалъ, что только съ помощью послѣдняго представленія можно дать простое толкованіе запутаннымъ отношеніямъ многоосновныхъ кислотъ. Но то обстоятельство, что реформаторская работа *Либиха* была произведена главнымъ образомъ въ интересахъ органической химіи, обуславливало сравнительно медленное проникновеніе его идеи въ круги неорганиковъ и электрохимиковъ, которые еще долго держались воззрѣній *Берцелиуса*.

Даниель развивалъ свое болѣе совершенное толкованіе понятія іона въ цѣломъ рядѣ работъ, которыя были, собственно, посвящены одному своеобразному явленію, а именно, скопленію или, въ другихъ случаяхъ, убыли у электродовъ т. е. на мѣстахъ разложенія тѣхъ или другихъ, находящихся въ растворѣ электролитовъ. Ему не удалось однако достигнуть полной ясности относительно этого явленія. Это оставалось точно припасеннымъ для изслѣдованій *Вильгельма Гитторфа (Wilhelm Hittorf)* (рожд. 1824), который не только выяснилъ упомянутые выше вопросы, но сдѣлалъ также нѣсколько значительныхъ дальнѣйшихъ шаговъ впередъ въ смыслѣ вѣрнаго пониманія электролитическихъ проводниковъ.

Если исходить изъ основнаго воззрѣнія *Фарадея*, что электричество передвигается черезъ электролитъ вмѣстѣ съ іонами, то является вопросъ о скоростяхъ, съ которыми это движеніе происходитъ. Эти скорости должны проявить себя какъ-разъ именно въ тѣхъ явленіяхъ, которыя изслѣдовалъ *Даниель*. Пусть *K* обозначаетъ катионъ, *A*—анионъ какого-нибудь электролита. Можно провести теперь слѣдующее разсужденіе: Въ случаѣ, если только катионъ движется, анионъ же остается въ покоѣ, концентрація аніона по прохожденіи какого-нибудь количества электричества останется повсюду, какою она была раньше, въ то время какъ катиона уйдетъ отъ анода такое количество, которое соответствуетъ требованію закона *Фарадея*, и такое же самое количество катиона въ видѣ избытка появится у катода. Конечно, такъ какъ тѣ іоны, которые отдають на электродахъ свой электрическій зарядъ, сами по себѣ въ большинствѣ случаевъ не въ состояніи

уцествовать, нужно позаботиться о томъ, чтобы они вступали тамъ въ какія нибудь химическія реакціи и дѣлали бы вслѣдствіе того возможнымъ опредѣленіе интересующихъ насъ измѣненій концентрацій у электродовъ. Если теперь, наоборотъ, только аніонъ движется, то концентрація катиона должна остаться безъ перемѣны, концентрація же аніона должна у электродовъ претерпѣть соотвѣтствующія измѣненія. Если же, наконецъ, оба іона движутся то у анода будетъ наблюдаться опредѣленная убыль катиона, у катода соотвѣтствующая убыль аніона и *уменьшеніе концентрацій стоятъ другъ къ другу въ отношеніи скоростей, съ которыми эти оба іона движутся.*

Въ этомъ заключается простая, основная мысль *Гитторфа*. Анализируя слои раствора, непосредственно окружающіе электроды, можно подойти къ опредѣленію отношенія скоростей, съ которыми іоны въ электролитахъ движутся.

Въ рядѣ классическихъ работъ *Гитторфа* опредѣлили эти отношенія скоростей для большого числа электролитовъ, причемъ изъ этихъ опредѣленій вытекали между прочимъ объясненія для многихъ спорныхъ въ то время химическихъ вопросовъ.

Можно было бы подумать, что вытекающее изъ разсужденій *Гитторфа* сильное упрощеніе всего вопроса должно было повести къ тому, что его точка зрѣнія сейчасъ же сдѣлалась общепринятой. Однако это было совершенно не такъ. *Гитторфъ* былъ тогда еще молодой, неизвѣстный человѣкъ, а надъ этой же задачей бились въ то время и тщетно напрягали свои силы руководящіе ученые. И вотъ, согласно одной, правда, не очень красивой, но за то очень человѣческой т. е. общераспространенной психической реакціи, на первый планъ выступила у этихъ людей не радость за достигнутый интеллектуальный успѣхъ, а рениость, что какіе-то неизвѣстные творять лучшее;—однимъ словомъ, по какому-то молчаливому соглашенію заинтересованныхъ, въ рукахъ которыхъ было тогда, по крайней мѣрѣ временами, общественное мнѣніе въ наукѣ, результаты *Гитторфа* оставались сначала совершенно безъ вниманія.

Изменилось это отношеніе только тогда, когда *Ф. Кольтрауш* (*F. Kohlrausch*) выработалъ способъ легкаго и точнаго измѣренія электропроводности электролитовъ. Онъ нашелъ тогда слѣдующее: Представимъ себѣ два электрода, находящіеся другъ отъ друга на разстояніи одного сантиметра и заключающіе между собою такое пространство, въ которомъ содержится какъ разъ одинъ моль (т. е. молекулярное количество въ граммахъ) какого-нибудь электролита вмѣстѣ съ растворителемъ. Если электропроводность такого слоя раствора назвать *молекулярной электропроводностью*, то можно вывести правило, что эта молекулярная электропроводность складается аддитивно изъ двухъ постоянныхъ величинъ — константъ, которыя опредѣляются обоими іонами соли. Если, далѣе, представить себѣ эти константы, какъ величины скоростей движенія іоновъ, то можно сказать, что скорость движенія каждаго рода іоновъ не зависитъ отъ присутствія другого іона, съ которымъ данный іонъ образуетъ соль. *Кольтрауш* обозначилъ поэтому свой законъ, какъ законъ *независимыхъ скоростей движенія іоновъ*.

Теперь относительно скоростей движенія іоновъ находилось къ услугамъ даа ряда совершенно независимыхъ другъ отъ друга данныхъ. Опыты *Гитторфа* давали попарныя отношенія скоростей движенія іоновъ, въ то время какъ опыты *Кольтрауша* — ихъ попарныя суммы. Вслѣдствіе этого между „числами переноса“ *Гитторфа* и величинами электропроводности *Кольтрауша* должны очевидно существовать вполнѣ опредѣляемыя соотношенія. Если обозначить скорости движенія катионовъ K_1, K_2, K_3 и т. д. буквами u_1, u_2, u_3 и т. д., а анионовъ A_1, A_2, A_3 и т. д. — буквами v_1, v_2, v_3 и т. д., то измѣренія *Гитторфа* даютъ, слѣдовательно, отношенія u/v , а *Кольтрауша* — суммы $u + v$. Если для какой-нибудь пары іоновъ, напр. K_1 и A_1 , съ помощью опыта переноса опредѣлено отношеніе u_1/v_1 , то можно раздѣлить въ этомъ отношеніи ихъ электропроводность $u_1 + v_1$, и тогда получаютъ сами скорости движенія отдѣльных іоновъ A_1 и K_1 . При измѣреніи электропроводностей солей A_1K_2, A_1K_3, A_2K_4 и т. д., съ другой стороны солей A_2K_1 .

A_2K_1 , A_1K_1 и т. д., получаютя значенія суммъ $u_1 + v_2$, $u_1 + v_3$, $u_1 + v_4$ и т. д., точно такъ же $u_2 + v_1$, $u_3 + v_1$, $u_4 + v_1$ и т. д. и теперь, отнимая отъ этихъ суммъ по u_1 или по v_1 , можно опредѣлить скорости движенія какихъ угодно другихъ іоновъ (A_2 , A_3 , K_2 , K_1 и т. д.). Съ помощью этихъ величинъ можно въ свою очередь вычислить соотвѣтствующія отношенія u/v , а затѣмъ сравнить ихъ съ числами, получаемыми непосредственно изъ измѣреній *Гитторфа*. Съ другой стороны, можно изъ этихъ же величинъ вычислить заранѣе электропроводность всѣхъ возможныхъ комбинацій между данными іонами т. е. электропроводность соотвѣтствующихъ солей и сравнить ее точно такъ же съ непосредственнымъ измѣреніемъ. Однимъ словомъ, здѣсь дѣло заключается въ группѣ соотношеній, совершенно подобныхъ тѣмъ, какія *Рихтеръ* нашелъ для эквивалентныхъ вѣсовъ кислотъ и основаній, и допускающихъ соотвѣтствующую провѣрку на непосредственномъ опытѣ. *Кольрауцъ* доказалъ, что всѣ эти соотношенія дѣйствительно соотвѣтствуютъ фактамъ и показали такимъ убѣдительнѣйшимъ образомъ плодотворность возрвній *Гитторфа*.

Но еще много богаче послѣдствіями суждено было стать результатамъ этихъ измѣреній. То, что какой-нибудь данный іонъ движется одинаково быстро, каковы бы ни были другіе іоны, съ которыми онъ „соединенъ“ въ соль, обозначаетъ, что фактъ самого „соединенія“ не оказываетъ никакого вліянія на подвижность іона. Съ другой стороны, это совершенно не понятно, если представить себѣ обычнымъ въ тѣ времена образомъ, что іоны соединены между собою химическимъ средствомъ, величина котораго очень различна отъ соли къ соли. Такъ напримѣръ, іонъ калия движется такъ же быстро, какъ и іонъ аммонія во всѣхъ соотвѣтствующихъ соляхъ, въ то время какъ предполагалось, что вѣдь соли калия связаны самымъ сильнымъ, а соли аммонія, наоборотъ, очень слабымъ средствомъ. Еще *Гитторфъ* указывалъ на такіа противорѣчія съ обычными представленіями. Соли калия проводятъ электричество лучше всѣхъ другихъ солей, слѣдовательно, легче всѣхъ распадаются на іоны, въ то время какъ

соли ртути проводятъ очень плохо, обнаруживаютъ, слѣдовательно, очень крѣпкую связь между іонами. Но это какъ разъ діаметрально противоположно обычному тогда представленію о соответствующихъ этимъ солямъ силахъ сродства.

Далѣе было извѣстно, что до тѣхъ поръ, пока не даетъ себя знать поляризація у электродовъ, проявленіе электрической проводимости въ электролитахъ ничуть не отличво отъ проводимости въ металлахъ: минимальная электродвигательная сила вызываетъ уже соответствующій токъ, который дальше зависитъ только отъ сопротивленія. Если бы соли предварительно должны были бы дѣйствіемъ тока расщепляться на іоны, то для этого была бы необходима опредѣленная электромоторная сила и только послѣ того, какъ данная электромоторная сила достигнута, могло бы начаться прохожденіе тока. Такъ какъ это противорѣчитъ опыту, то *P. Clausius* (*R. Clausius*) уже въ 1857 году на основаніи молекулярной гипотезы допускалъ, что нѣсколько молекулъ соли черезъ одно только взаимное столкновеніе распадаются уже на іоны и что эти-то іоны и облуживаютъ прохожденіе тока. Но изъ такого допущенія слѣдовало бы между прочимъ, что при постепенномъ разбавленіи раствора молекулярная электропроводность должна становиться все меньше, такъ какъ, чѣмъ дальше вслѣдствіе увеличивающагося разведенія находятся другъ отъ друга движущіяся молекулы, тѣмъ рѣже должны происходить столкновенія молекулъ и тѣмъ незначительнѣе должно быть зависящее отъ этого расщепленіе. Ну, а опытъ показываетъ именно противоположное: молекулярная электропроводность *увеличивается* съ разведеніемъ, приближаясь при этомъ къ опредѣленному максимуму, который для многихъ солей практически достижимъ при легко еще измѣримыхъ разведеніяхъ. Съ точки зрѣнія молекулярной гипотезы скорѣе ужъ надо было бы допустить что іоны въ разведенныхъ растворахъ совершенно отдѣлены другъ отъ друга и что они тѣмъ больше взаимно соединяются, чѣмъ чаще въ болѣе концентрированныхъ растворахъ имъ приходится встрѣчаться.

Клаузиус не былъ въ состояніи прийти къ такому выводу, такъ какъ ему не было извѣстно только что упомянутого факта. За то, это заключеніе вывелъ въ 1887 году *Свантъ Арреніусъ* (*Svante Arrhenius* рожд. 1859) и съ него начался новый періодъ въ электрохиміи.

Прежде всего, опираясь на законъ химическаго дѣйствія массъ, можно освободить это заключеніе отъ его гипотетическихъ элементовъ. Если разсматривать іоны, какъ вещества, способныя при извѣстныхъ условіяхъ существовать самостоятельно, то изъ упомянутого закона слѣдуетъ, что съ увеличивающеюся концентраціей должно наступать ихъ соединеніе, съ увеличеніемъ же разведенія должно возрастать распаденіе молекулъ. Еще больше того, законъ дѣйствія массъ позволяетъ даже предвидѣть количественную зависимость между распавшейся долей электролита и разведеніемъ, и вотъ, опытъ въ очень большомъ количествѣ случаевъ строго количественно подтвердилъ это предрѣшеніе.

Точно такъ же оказалось въ согласіи съ этой теоріей, что законъ *Кольрауша* о независимомъ движеніи іоновъ вполне примѣнимъ только при очень большомъ разведеніи, гдѣ распаденіе молекулъ на іоны т. е. *электролитическая диссоціація* можетъ считаться полной. При болѣе слабыхъ разведеніяхъ законъ *Кольрауша* приблизительно примѣнимъ, когда сравниваютъ между собою электролиты, диссоціація которыхъ болѣе или менѣе одинакова.

Но самое блестящее подтвержденіе теоріи *Арреніуса* получила въ связи съ теоріей осмотическаго давленія *ван'т Гоффа* (см. стр. 74). Въ то время какъ эта послѣдняя теорія давала полную возможность разобраться въ растворахъ органическихъ соединеній, она повидимому безнадежно провалилась въ такомъ въ высшей степени важномъ случаѣ, какъ водные растворы солей. Осмотическое давленіе, пониженіе точки замерзанія, повышеніе точки кипѣнія, наблюдавшіяся въ такихъ растворахъ, оказывались слишкомъ большими. У солей типа хлористаго калия они были почти вдвое больше, чѣмъ должны были бы быть, а въ случаѣ сѣрническаго калия и ему подобныихъ солей они возрастали чуть ли не до тройной величины

теоретическаго значенія. У солей одинаковаго типа эти отклоненія были одинаковой величины и характера.

Допустить полимеризацію раствореннаго вещества было невозможно, такъ какъ въ этомъ случаѣ должно было бы оказаться какъ разъ противоположное: слишкомъ маленькія величины осмотическаго давленія и другихъ, зависящихъ отъ него, свойствъ. Предположить какое-нибудь обыкновенное распаденіе молекулъ казалось тоже заранѣе исключеннымъ, такъ какъ соли и безъ того ужъ имѣютъ простѣйшія формулы, какія только имъ можно было бы приписать. Такъ какъ далѣе константа въ законѣ *ван'т-Гоффа* совпадала съ газовой константой, то этимъ была исключена возможность у органическихъ соединеній, послужившихъ типами для закона *ван'т-Гоффа*, допустить полимеризацію, чтобы отсюда вывести нормальныя величины для солей. Кроме того, различныя типы солей давали различныя отклоненія и этимъ затрудняли всякое болѣе или менѣе однородное расчисленіе. Однимъ словомъ, противорѣчія были такъ велики, что *ван'т-Гофф*у пришлось оставить ихъ неразрѣшенными, причемъ онъ ввелъ только, какъ выраженіе ненормальнаго поведенія такихъ веществъ (электролитовъ), особую величину—факторъ ненормальности i и писалъ для этихъ веществъ уравненіе осмотическаго давленія въ формѣ

$$pv = iRT.$$

Вотъ здѣсь явился *Аррениусъ* и показалъ, что этотъ злокачественный коэффициентъ i появляется только у такихъ растворовъ, которые проводятъ токъ, и, следовательно, являются электролитами. Стоитъ только допустить, что соли заключаются въ этихъ растворахъ, не какъ таковыя, а распадаются съ возрастающимъ разведеніемъ все больше и больше на іоны, и всѣ противорѣчія сразу же объясняются. Въ растворѣ, который содержитъ одинъ моль т. е. 74,5 грамма хлористаго калия, заключается на самомъ дѣлѣ не одинъ моль раствореннаго вещества вообще, а, на примѣръ, при большомъ разведеніи, гдѣ вся соль распалась на іоны хлора и калия, въ немъ находятся двѣ граммолекулы вещества. Вслѣдствіе этого и осмотическое давленіе вдвое больше того, которое полу-

чается при расчисленіи на неразложенный хлористый калий, а отсюда и зависяція отъ осмотическаго давленія измѣненія точекъ замерзанія и кипѣнія. Въ менѣе разведенныхъ растворахъ распадѣніе не полно, а соответственно этому, и отклоненія меньше.

Соли типа сѣрнокислаго калия, K_2SO_4 распадаются на три моля іоновъ, $2K^+$ и SO_4^{2-} и обуславливаютъ вслѣдствіе этого въ предѣльномъ случаѣ тройное отклоненіе.

Однимъ словомъ, при допущеніи электролитической диссоціаціи всѣ кажущіяся противорѣчія въ теоріи осмотическаго давленія исчезаютъ и превращаются во столько же подтвержденій этой теоріи, а вмѣстѣ съ тѣмъ и самой теоріи электролитической диссоціаціи.

Наконецъ, теорія электролитической диссоціаціи объясняетъ массу давно извѣстныхъ, но совершенно не понимавшихся чисто химическихъ фактовъ. Въ аналитической химіи солеобразныхъ соединеній весьма характерно то, что различные реактивы никогда не обнаруживаютъ присутствія определенной какой-нибудь соли, а даютъ возможность распознавать въ любыхъ соляхъ только ихъ одинаковыя составныя части или іоны. Такъ напримѣръ, во всѣхъ солеобразныхъ хлоридахъ появляется осадокъ отъ солей серебра, независимо отъ того металла или радикала, съ которымъ хлоръ соединенъ (или, лучше сказать, былъ соединенъ). И реактивомъ на такія соединенія хлора вовсе не нужно брать обязательно обычное азотнокислое серебро, — ту же реакцію даетъ всякая другая соль серебра, лишь бы она была растворима въ водѣ. Какимъ образомъ существуютъ такія простые соотношенія, прежде никакъ не могли понять и только потому перестали поражаться этому чуду, что изо-дня въ день его наблюдали.

Теперь вдругъ все стало яснымъ: употребляемая въ анализѣ реакція происходитъ между іонами и, слѣдовательно, чтобы могла наступить какая-нибудь реакція, нужно только, чтобы были налицо соответствующіе іоны. Іонъ серебра является реактивомъ на іонъ хлора и, если эти оба іона встрѣчаются внутри раствора, образуется осадокъ хлористаго серебра совершенно независимо

отъ того, какіе другіе іоны присутствуютъ еще при этомъ. Вѣдь эти посторонніе іоны и не могутъ оказать какого-либо вліянія, разъ они въ свободномъ состояніи находятся тамъ подлѣ іоновъ хлора и серебра.

Для меня совершенно невозможно перебрать здѣсь во всемъ богатствѣ и разнообразіи тѣ случаи выясненія фактовъ изъ всевозможныхъ отдѣловъ химіи, за которыми мы обязаны этой гениальной теоріи. Да этого и не нужно, такъ какъ въ настоящее время каждый начинающій только изучать химию знакомится уже съ основами ученія о свободныхъ іонахъ и научается примѣнять ихъ на практикѣ, причемъ оказалось, что какъ-разъ элементарное преподаваніе химіи въ высшей степени выигрываетъ въ смыслѣ ясности и интереса, если его вести съ этой точки зрѣнія.

Достаточно, однимъ словомъ, сказать, что врядъ-ли въ химіи солей есть такой отдѣлъ, который не получилъ бы отъ теоріи *Аррениуса* разъясненія и толчка къ дальнѣйшему развитію. То, чего не достигла электрохимическая теорія *Берцелиуса*, именно, быть общей теоріей самыхъ химическихъ процессовъ, достигнуто теоріей электролитической диссоціи.

Но въ то же время выступили на свѣтъ и тѣ предѣлы, до которыхъ можетъ идти ея приложимость, тѣ границы, несоблюденіе которыхъ сдѣлалось въ свое время такимъ роковымъ для возрѣній *Берцелиуса*. Теорія электролитической диссоціи находитъ себѣ примѣненіе прежде всего и исключительно въ системахъ, электролитически проводящихъ токъ т. е. во-первыхъ, въ водныхъ растворахъ солей, во-вторыхъ—въ расплавленныхъ соляхъ. Къ непроводникамъ, которые составляютъ большую часть органическихъ соединений, эта теорія, по крайней мѣрѣ въ ея теперешнемъ видѣ, не примѣнима, такъ какъ необходимыя для этого условія тамъ не выполнены. Не совсѣмъ немыслимо, что когда-нибудь, впоследствии и такія вещества, какъ эфиры, спирты, кетоны и т. п. тоже допустятъ примѣненіе теоріи электролитической диссоціи, такъ какъ и они не совсѣмъ лишены способности проводить токъ и эта проводимость почти навѣрное электролитическаго происхожденія

т. е. указываетъ на присутствіе іоновъ. Но эти вопросы требуютъ прежде всего точнаго экспериментальнаго изслѣдованія, которое связано съ большими трудностями вследствие необыкновенно сильнаго вліянія постороннихъ приѣсей.

Въ заключеніе нужно сказать еще нѣсколько словъ о природѣ іоновъ. Въ смыслѣ атомистической гипотезы ихъ разсматривали какъ электрически заряженные частички, которые, вследствие ихъ какой-то особенной своеобразности, могутъ содержать только вполне опредѣленные количества электричества или простые кратныя этихъ количествъ. Въ послѣднее время физическія изслѣдованія проводимости электричества въ газахъ привели къ тому выводу, что эти количества электричества являются элементарными частичками „электричества“, недѣльными дальше и представляющими, такимъ образомъ, аналогично вѣсомымъ атомамъ матерій, послѣдній предѣлъ дѣлимости электрическихъ массъ. Здѣсь мы можемъ однако оставить эти разсужденія: если въ области проводимости газовъ они привели къ интереснымъ результатамъ, то для проводимости электролитовъ они не дали никакихъ новыхъ существенныхъ точекъ зрѣнія.

На основаніи того, что намъ извѣстно, мы можемъ только сказать, что прохожденіе электрическихъ массъ черезъ раздѣляющія поверхности въ электролитахъ связано, какъ показываетъ опытъ, съ выдѣленіемъ на свободу соответствующихъ количествъ вещества. Относительно же того, какъ представлять себѣ связь между матеріей и электрической энергіей *снаружи* электролита, опытъ не даетъ намъ никакихъ указаній, развѣ только то, что протекаемый въ данный моментъ токомъ электролитическій проводникъ ведетъ себя относительно окружающаго совершенно такъ же, какъ какой-нибудь проводникъ перваго класса той же формы и проводимости. Вследствие этого нѣтъ и надобности въ какихъ-либо специальныхъ предположеніяхъ о механизмѣ проводимости электролитовъ.

Химическое пониманіе іоновъ состоитъ исключительно въ томъ, что *іоны представляютъ собою особенныя вещества съ особенными свойствами*. Въ первое время существованія іонной теоріи было

много толковъ о томъ, какъ это элементарныя іоны совершенно отличны отъ соответствующихъ элементовъ. Самымъ свободнымъ отъ предвзятыхъ идей было бы разсматривать іоны и элементы, какъ аллотропическія формы, вродѣ того, какъ, напр. кислородъ и озонъ или красный и бѣлый фосфоръ. Въдѣ единственно свободное отъ гипотезъ опредѣленіе аллотроніи таково, что къ ней относятся вещества одинаковаго состава, но съ различнымъ содержаніемъ энергіи. Это опредѣленіе охватываетъ собою такъ же и различіе между хлоромъ-газомъ и хлоромъ іономъ, но, собственно говоря, оно не является исчерпывающимъ. Всѣ іоны обладаютъ еще тѣмъ свойствомъ, что они могутъ существовать только одновременно съ эквивалентнымъ количествомъ противоположно заряженныхъ іоновъ. Какой химической природы суть эти другіе іоны, — это совершенно безразлично, важно только то, чтобы въ жидкости всегда были въ наличности эквивалентныя количества катиона и аниона. Только въ томъ случаѣ, если вся жидкость, какъ цѣлое, получаетъ извнѣ электрическій зарядъ, можно и необходимо допустить присутствіе въ ней избытка соответствующихъ свободныхъ іоновъ, которые вмѣстѣ съ зарядомъ располагаются на поверхности. Но этотъ избытокъ во всякомъ случаѣ слишкомъ малъ, такъ какъ незначительнымъ количествамъ вещества соответствуютъ очень большія количества электричества.

Итакъ, можно притти къ окончательному представленію о природѣ іоновъ, если допустить, что они связаны съ опредѣленными, очень большими количествами электричества и вслѣдствіе этого находятся въ другихъ энергетическихъ условіяхъ и обладаютъ другими физико-химическими свойствами, чѣмъ одинаковыя съ ними по составу, но не іонизированныя вещества. Подобно тому, какъ газовое состояніе характеризуется тѣмъ, что оно сопряжено съ большимъ *объемомъ* вещества, для іоннаго состоянія характерна связь вещества съ большимъ количествомъ *электричества* и въ обоихъ случаяхъ преобладаніе того или другого вида энергіи (объемной энергіи или электрической) обуславливаетъ собою вполне опредѣленные, элементарныя и общія свойства.

Мы переходимъ теперь къ третьей крупной проблемѣ электрохиміи, къ вопросу о мѣстѣ нахожденія и объ источникѣ электромоторной силы въ цѣпи.

Великая заслуга *Вольты* при разработкѣ открытыхъ *Гальвани* явленій заключалась въ томъ, что онъ выдѣлялъ изъ нихъ ихъ чисто физическую часть и своими опытами настолько привелъ въ ясность все, касающееся получения и измѣренія электрическихъ возбужденій при комбинаціи различныхъ проводниковъ, что, подобно съ уровнемъ знаій его времени, этотъ вопросъ могъ считаться въ основѣ своей разрѣшеннымъ. *Вольт* доказалъ, что для возникновенія электрическихъ дѣйствій необходимы по меньшей мѣрѣ три различныхъ проводника, и именно, два металлическихъ и одинъ жидкій. Правда, не заставило себя долго ждать доказательство того, что и одинъ металлическій проводникъ съ двумя жидкими или даже три однихъ жидкихъ—могутъ дать электрическое возбужденіе.

Если расположить два металла M_1 и M_2 съ жидкостью F въ цѣпи, то тамъ будетъ всего три мѣста соприкосновенія,—два между каждымъ металломъ и жидкостью и одно—между обоими металлами. Каждое изъ этихъ трехъ мѣстъ соприкосновенія можетъ быть пунктомъ электрическаго возбужденія и вотъ, *Вольт* поставилъ себѣ задачу—установить, гдѣ же этотъ пунктъ.

Прежде всего онъ убѣдился въ томъ, что изъ однихъ только металловъ невозможно составить дѣйствующей цѣпи. Ни одна комбинація какихъ-либо проводниковъ перваго класса не давала никакого электрическаго дѣйствія и отсюда вытекало, конечно, что на мѣстѣ соприкосновенія металловъ не возникаетъ электромоторной силы ¹⁾.

¹⁾ Какъ мы теперь знаемъ, на мѣстѣ соприкосновенія двухъ различныхъ металловъ возникаютъ замѣняющіяся съ температурой, очень незначительныя электродвижущія силы, если другіе концы проводниковъ находятся при иной температурѣ, чѣмъ ихъ мѣсто соприкосновенія. Существованіе этихъ термоэлектрическихъ силъ не имѣетъ однако отношенія къ разбираемому здѣсь вопросу, такъ какъ представляетъ изъ себя совершенно самостоятельное по своей природѣ явленіе.

Но этому противорѣчилъ одинъ опытъ, который съ тѣхъ поръ подь названіемъ „*основной опытъ Вольты*“ сдѣлался неизмѣнной принадлежностью учебниковъ по физикѣ и предметомъ тревоги учителей физики, — послѣднее потому, что онъ часто не удается. Первоначально *Вольта* ставилъ этотъ опытъ такъ, что онъ приводилъ въ соприкосновеніе двѣ хорошо другъ къ другу пришлифованныя пластинки изъ различныхъ металловъ, по большей части изъ мѣди и цинка, затѣмъ удалялъ ихъ другъ отъ друга, заботясь при этомъ, чтобы онѣ по возможности оставались другъ другу параллельны, и тогда изслѣдовалъ ихъ электрическое состояніе. Если опытъ удается, то цинкъ оказывается при этомъ заряженнымъ положительно, мѣдь—отрицательно.

Этотъ же опытъ въ болѣе совершенной формѣ, въ которой онъ былъ пригоденъ и для измѣренія, *Вольта* дѣлалъ такъ: двѣ наолированныхъ металлическихъ пластинки устанавливались почти параллельно другъ другу, соединялись на моментъ сдѣланной изъ какого-нибудь изъ двухъ металловъ проволокой и затѣмъ по удаленіи проволоки раздвигались. Обѣ пластинки оказываются тогда заряженными и именно, какъ указано выше. При измѣреніи электрическаго напряженія между пластинками, когда онѣ стоятъ другъ противъ друга, получается приблизительно та же величина, какъ если бы погрузить эти обѣ пластинки въ какую-нибудь водную жидкость.

Это явно противорѣчивое явленіе самъ *Вольта* и съ нимъ безчисленные изслѣдователи позднѣйшихъ періодовъ толковали такимъ образомъ: изъ того факта, что изъ однихъ металловъ нельзя построить дѣйствующей цѣпи, слѣдуетъ, повидимому, что между самими металлами не возникаетъ электромоторной силы. Наоборотъ, „*основной опытъ*“ говоритъ за то, что вся электромоторная сила должна быть приписана металлическому контакту, такъ какъ въ этомъ опытѣ совершенно исключено дѣйствіе какого-либо жидкаго проводника. Чтобы примирить оба результата, необходимо допустить, что между металлами все-таки существуютъ разности потенциаловъ, но онѣ находятся

въ такомъ соотношеніи другъ съ другомъ, что въ цѣпяхъ изъ однихъ только металловъ взаимно уничтожаются. Если у насъ, слѣдовательно, три металла A , B и C и если мы ихъ расположимъ въ замкнутую цѣпь, то въ ней возникнутъ три электромоторныя силы $A : B$, $B : C$ и $C : A$. Согласно съ предыдущимъ, ихъ сумма должна дать нуль т. е. $A : B + B : C + C : A = 0$, или такъ же $A : B + B : C = A : C$, причемъ здѣсь взято $A : C$ равнымъ минусъ $C : A$, такъ какъ знакъ напряженія, которое мы разсматриваемъ въ обратномъ направленіи, тоже долженъ мѣняться на обратный: если, напримѣръ, C на нѣкоторую величину болѣе отрицательно, чѣмъ A , то, слѣдовательно, на ту же величину A болѣе положительно, чѣмъ C . Но теперь, уравненіе $A : B + B : C = A : C$ говоритъ, что напряженіе между двумя металлами получится одно и то же, безразлично, прикасаются ли эти два металла непосредственно другъ къ другу, или же между ними включень еще какой-нибудь посторонній металлъ (или даже сколько угодно такихъ постороннихъ, какъ это легко доказать).

Такимъ образомъ, Вольтова теорія гальваническихъ цѣпей заключалась въ томъ, что электромоторная сила цѣпи появляется на мѣстѣ соприкосновенія обихъ металловъ и что въ двухъ другихъ мѣстахъ соприкосновенія, металлъ—жидкость, не возникаетъ никакихъ или, по крайней мѣрѣ, никакихъ болѣе или менѣе значительныхъ разностей потенциаловъ. Послѣдующія изслѣдованія привели къ допущенію, что и въ двухъ послѣднихъ мѣстахъ соприкосновенія существуютъ электродвижущія силы, хотя болѣею частью онѣ будто бы гораздо меньше, чѣмъ возникающія отъ соприкосновенія самихъ металловъ.

Несмотря на ея искусственность, Вольтова теорія сейчасъ же завоевала себѣ общее сочувствіе. Отчасти это могло произойти влѣдствіе того большого вѣшняго почета, которымъ пользовался самъ *Вольта*, но, что касается такого безпрекословнаго принятія этой теоріи со стороны физиковъ, то здѣсь, можетъ быть, главную роль играла ея законченность. Такимъ образомъ, ни блестящія электрохимическія открытія *Девии*, ни всеобщее принятіе электрохими-

ческой теоріи химическихъ соединеній *Верцелиуса* не были въ состояніи вызвать къ развитію какой-нибудь химической теоріи гальваническихъ явленій.

Походъ, предпринятый женеvскимъ физикомъ *Де-ла-Ривомъ* (*De-la-Rive*) въ защиту одной химической теоріи гальванической цѣпи, оказался безрезультатнымъ. Дѣло было такъ: послѣ того, какъ поблекнуть первый ослѣпительный блескъ Вольтовой теоріи, стали зарождаться, хотя и полусознательныя, сомнѣнія въ ней, такъ какъ она устанавливала только мѣсто, гдѣ находится разность потенціаловъ, но ничего не говорила о самомъ источникѣ электромоторной силы.

Въ настоящее время мы оставались бы не долго въ сомнѣніи и сумѣли бы объяснить, что одно простое прикосновеніе безъ какихъ-либо сопровождающихъ измѣненій ни въ коемъ случаѣ не можетъ вызвать электрическаго тока, протекающаго на нашихъ глазахъ въ цѣпи и совершающаго работу. Для такого процесса безусловно необходимо, чтобы гдѣ-нибудь въ цѣпи происходила затрата энергіи, а этой затраты можно искать только въ химическихъ реакціяхъ между металлами и водной жидкостью.

Но мы не должны забывать, что все описываемое происходило въ первыхъ десятилѣтіяхъ прошлаго вѣка, когда законъ сохраненія энергіи еще, какъ неясное предчувствіе, брезжался въ немногихъ передовыхъ умахъ. У нѣкоторыхъ изслѣдователей выработалось уже, какъ результатъ бессознательнаго суммированія соответствующихъ наблюденій, какое-то инстинктивное чувство внутренняго протеста противъ грубыхъ нарушеній этого закона. Но если бы задать въ то время знаменитый вопросъ: истинно ли разсужденіе? то отвѣтомъ на него было бы, конечно и только: истинно.

Такъ какъ представители химической теоріи гальванизма не могли черпать своихъ доводовъ изъ этой, тогда еще темной области, то ихъ теорія должна была довольствоваться и менѣ рѣшительными аргументами, противъ которыхъ контактисты могли защищаться съ полнымъ успѣхомъ. Тщетно старались, напрямѣръ, „химики“ выставить противъ „основнаго опыта *Вольты*“, что, вслѣдствіе не

набѣжнаго присутствія воздуха и влажности, химическое дѣйствіе въ немъ ни въ коемъ случаѣ нельзя считать безусловно исключеннымъ. На это противники съ полнымъ правомъ возражали, что дѣло „химиковъ“ доказать вліяніе воздуха и влажности; экспериментальныя же средства того времени были для такой дѣли далеко еще не достаточны. Только въ послѣднее время эти средства такъ усовершенствовались, что такое доказательство дѣйствительно могло быть приведено. Съ другой стороны, самимъ „химикамъ“ не доставало какой-нибудь ясной теоріи того, какимъ образомъ химическій процессъ въ цѣпи связанъ или сопряженъ съ электрическимъ.

Правда, *Rittner* еще много раньше ясно высказалъ, что *только такіе химическіе процессы могутъ обуславливать собою какой-нибудь электрической процессъ, которые сами по себѣ вообще не могутъ происходить безъ послѣдняго*, и на нѣсколькихъ примѣрахъ онъ придавъ этому общему условію конкретную форму. Но это утвержденіе вмѣстѣ съ остальными работами *Rittnera* очутилось въ забвеніи и въ новѣйшее время эту истину пришлось совершенно сызнова открывать, причемъ, конечно, общее условіе могло быть высказано уже болѣе опредѣленно.

Одно время готовы были какъ-то принять, что, если въ какомъ-нибудь мѣстѣ цѣпи происходитъ химическая реакція, то тамъ же возникаетъ и электричество. Если на примѣръ, цинкъ и мѣдь погружены въ разведенную сѣрую кислоту, то цинкъ при этомъ растворяется и вслѣдствіе этого на немъ развивается будто бы электричество.

Это предположеніе, которое на самомъ - то дѣлѣ невѣрно, повело въ результатѣ къ экспериментальному уже якобы пораженію химической же теоріи гальванизма, причемъ доводы казались настолько убѣдительными, что даже *Berzelius* счелъ необходимымъ подчиниться имъ, несмотря на то, что онъ прежде наряду со своей электрохимической теоріей химическихъ соединеній считалъ вѣрною и химическую теорію гальванической цѣпи.

Именно, если опустить цинкъ въ растворъ какой-нибудь ней-

тральной соли, а мѣдь погрузить въ азотную кислоту (удерживая послѣднюю отъ непосредственнаго соприкосновенія съ цинкомъ какою-нибудь пористой перегородкой или при помощи разницы въ плотностяхъ), то начинается бурная реакція, но не на цинкѣ, а на мѣди. И вотъ, эта цѣпь съ обратнымъ химическимъ процессомъ обнаруживаетъ не обратный же по знаку электрическій токъ, а токъ того же направленія, какъ въ цинко-мѣдной парѣ съ серной кислотой, и этотъ токъ здѣсь еще гораздо сильнѣе, чѣмъ когда химическій процессъ происходитъ на цинкѣ. Отсюда слѣдуетъ, заключали представители контактной теоріи, что химическій процессъ не имѣетъ никакого вліянія на электрическій токъ, а только природа самихъ металловъ, что совершенно согласно съ ихъ теоріей.

Необходимо принять во вниманіе, что при тогдашнемъ уровнѣ знаній противъ такого умозаключенія нечего было и возразить и что *Берцелиусъ* былъ по своему праву, усматривая въ этомъ опытѣ доказательство въ пользу контактной теоріи. Того, что бурный химическій процессъ на мѣди не имѣетъ ничего общаго съ возникновеніемъ электрическаго тока и что, несмотря на нейтральный характеръ окружающей цинкъ жидкости, цинкъ съ ней во время прохожденія тока растворяется, въ тѣ времена не знали и только на основаніи дѣлаго ряда позднѣйшихъ открытій и разъясненій могла быть дана теорія этого опыта съ точки зрѣнія химическихъ воззрѣній.

Первый существенный успѣхъ сравнительно съ этимъ колебаніемъ изъ стороны въ сторону привнесли открытія *Фарадея* относительно неразрывной связи между проводимостью и разложеніемъ при прохожденіи электричества черезъ проводники второго класса. Врядъ ли есть надобность въ какомъ-либо особомъ указаніи, что *Фарадей* вполне рѣшительно и безусловно сталъ на сторону „химиковъ“. Не будемъ входить также во множество опытовъ, которые онъ приводилъ въ подтвержденіе своихъ воззрѣній. Теорія *Вольты* съ ея формальною логическою послѣдовательностью держалась однако и передъ этими опытами и все еще представлялось возможнымъ, дѣлая тѣ или другія подходящія допущенія, которыя

въ большинствѣ случаевъ были, правда, довольно-таки искусственными, подводить всё новые факты подъ схему этой теоріи. Это зависитъ отъ того, что во всѣхъ опытахъ приходилось имѣть дѣло всегда съ суммами разностей потенциаловъ въ отдѣльныхъ мѣстахъ соприкосновенія въ цѣпи. Слѣдствіе отсюда таково, что число отдѣльныхъ электромоторныхъ силъ всегда больше количества независимыхъ измѣреній, такъ что для одного какого-нибудь отдѣльнаго напряженія можно всегда принять любую величину и тогда въ зависимости отъ этой произвольно допущенной величины вычислять всё остальные разности потенциаловъ, причемъ нѣтъ никакой опасности впасть въ противорѣчіе съ опытомъ.

Только въ концѣ своихъ электрохимическихъ изслѣдованій *Фарадэй* высказываетъ мысль, которая выше уже была упомянута, какъ мысль пробившая новые пути. *Фарадэй* утверждаетъ, что гальваническій токъ можетъ совершать *работу*. Если же причина тока лежитъ въ одномъ только прикосновеніи, какъ это увѣрялъ *Вольта*, то это было бы равносильно созиданію работы изъ ничего, а это противно здравому смыслу.

Надо принять во вниманіе, что это разсужденіе было высказано въ 1840 году, слѣдовательно, за два года до того, какъ законъ сохранения энергіи былъ впервые установленъ *Р. Майеромъ* (*J. R. Mayer*). То, что намъ теперь кажется такимъ обыденнымъ, было въ то время не только новой, но и спорной еще идеей. Вѣдь утверждалъ же въ то время самый ярый въ Германіи представитель Вольтовой теоріи, профессоръ физики въ Килѣ *Пфаффъ* (*Pfaff*), что именно неизлкаяемость является необходимымъ признакомъ всякой истинной силы природы. Тѣмъ большимъ уваженіемъ мы обязаны *Фарадэю*, который своимъ вѣрнымъ инстинктомъ предусмотрѣлъ указанное выше примѣненіе принципа сохранения энергіи, хотя изъ его дальнѣйшихъ публикацій можно заключить, что онъ не смогъ еще до полной ясности проникнуться этимъ принципомъ. За то, правда, мыслью о взаимной превращаемости различныхъ силъ природы онъ пользовался, какъ общей

руководящей идеей, при своих многочисленных и равностороннихъ экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ.

Черезъ нѣкоторое время наступило, наконецъ, и *сознательное* примѣненіе къ гальванической цѣпи закона сохраненія энергіи. *Вильямъ Томсонъ* (*William Thomson*) и *Гельмгольцъ* (*Helmholz*) независимо другъ отъ друга развили одну и ту же идею, которую можно изложить слѣдующимъ образомъ: Электрическая энергія есть произведеніе изъ количества электричества и напряженія его. Первый изъ этихъ двухъ факторовъ опредѣляется Фарадеевымъ закономъ, согласно которому при прохожденіи черезъ какія-нибудь цѣпи одинаковыхъ количествъ электричества въ нихъ химически превращаются эквивалентными количества веществъ. Такимъ образомъ, различіе въ химической энергіи происходящихъ въ цѣпи процессовъ, которое проявляется въ различномъ количествѣ тепла, выделяемаго этими процессами, когда они протекаютъ непосредственно (т. е. безъ совершенія какой-либо работы), должно обнаруживаться въ различныхъ величинахъ *электроmotorной силы*. Если, слѣдовательно, раздѣлить выделяемое при реакціи тепло на количество электричества, соотвѣтствующее, согласно закону *Фаредя*, данному количеству вещества, то должна получиться соотвѣтствующая разсматриваемому процессу электроmotorная сила.

Вильямъ Томсонъ произвелъ на самомъ дѣлѣ это послѣднее вычисленіе, которое въ то время, при слишкомъ несогласованныхъ единицахъ измѣреній, было не очень-то просто. Примѣромъ онъ взялъ ту же Даниелеву цѣпь. Химическій процессъ этой цѣпи заключается въ томъ, что сѣрнокислая мѣдь и металлическій цинкъ обращаются въ сѣрнокислый цинкъ и металлическую мѣдь. Количество теплоты, выделяемой этимъ процессомъ, можно опредѣлить, если вносить просто металлическій цинкъ въ сѣрнокислую мѣдь, причемъ тогда химическая энергія переходитъ не въ электрическую, а прямо въ тепловую. *Джауль* (*Joule*) продѣлалъ это опредѣленіе и вотъ, сдѣланное отсюда вычисленіе дало блестящее подтвержденіе теоріи. Впослѣдствіи обнаружилось, что эта простая теорія

не охватываетъ собою всего явленія и должна быть замѣнена болѣе сложной теоріей, причемъ оказалось, что тотъ поправочный членъ, присутствіе котораго вызываетъ необходимость болѣе сложной теоріи, для элемента *Даніеля* только совершенно случайно равенъ нулю, такъ что въ большинствѣ другихъ изслѣдованныхъ позже примѣровъ не было уже того блестящаго согласія между количествомъ тепла и электромоторной силой, которое получилось у *Томсона*. Но во всякомъ случаѣ это былъ очень значительный шагъ впередъ, который окончательно упрочивалъ химическую теорію гальванической цѣпи.

Какимъ-то страннымъ образомъ оба ученыхъ, которымъ мы обязаны этимъ рѣшающимъ доказательствомъ¹ въ пользу химической теоріи цѣпи, совершенно еще не усматривали въ своемъ доказательствѣ пораженія воззрѣній *Вольты*. При этомъ указывалось, что, если энергія электрическаго тока цѣпи, внѣ всякаго сомнѣнія, беретъ свое начало въ химическомъ процессѣ, то все-таки вполне возможно, что отдѣльныя напряженія распределены въ цѣпи именно такъ, какъ это принималось *Вольтой*. Чтобы удовлетворить теоретическимъ требованіямъ, достаточно уже того, если изъ отдѣльныхъ напряженій получается нужная сумма. Такъ какъ сами отдѣльныя напряженія не извѣстны, то ихъ всегда можно принимать такими, что это условіе будетъ выполнено. Такъ сильно дѣйствуетъ традиція даже на самостоятельные умы, на передовыхъ людей!

Существеннымъ въ этомъ прогрессѣ было между тѣмъ именно констатированіе вполне опредѣленнаго отношенія электромоторной силы къ химическому процессу. По поводу каждой способной функционировать, какъ гальваническая цѣпь, комбинаціи сталъ теперь возбуждаться вопросъ, въ чемъ состоитъ въ ней химическій процессъ, причемъ оказалось, что въ цѣпяхъ, въ которыхъ химическій процессъ неопредѣленъ или измѣнчивъ, не наблюдается и постоянного напряженія.

Другими словами, *Даніелевская* цѣпь своимъ постоянствомъ обязана тому обстоятельству, что происходящій въ ней, вполне

опредѣленный процессъ, именно, высаждение мѣди цинкомъ, находится въ соответствующихъ пунктахъ нужныя для него вещества. Можно построить сколько угодно постоянныхъ цѣпей, если заботиться о томъ, чтобы выполнялось это условіе.

Но какъ же теперь выразить это условіе въ общемъ видѣ? И вотъ здѣсь опять теорія свободныхъ іоновъ, разрешившая такъ много химическихъ вопросовъ, дала окончательныя объясненія. Ихъ развитіемъ мы обязаны *В. Нерсту* (*W. Nernst*, род. 1864). Проведемъ разсужденіе все на той же классической цѣпи *Даниеля*.

Какъ уже упомянуто, эта цѣпь состоитъ изъ погруженной въ растворъ сѣрнокислой мѣди мѣдной пластинки съ одной стороны и цинковой пластинки въ растворѣ сѣрнокислаго цинка—съ другой. Оба раствора соприкасаются другъ съ другомъ черезъ поры раздѣляющаго ихъ пористаго сосуда, дѣлая, такимъ образомъ, возможнымъ прохожденіе черезъ цѣпь электрическаго тока. При такомъ расположеніи химическій процессъ не можетъ происходить непосредственно, но за то онъ прекрасно можетъ идти посредственнымъ путемъ. Цинкъ имѣетъ извѣстное стремленіе переходить въ растворъ. Этотъ переходъ заключается въ томъ, что металлическій цинкъ превращается въ цинкъ - іонъ. Для этого ему нуженъ положительный электрическій зарядъ, такъ какъ въ въ электрическомъ зарядѣ и состоитъ разница между элементами въ обыкновенномъ состояніи и іонами. Если помѣстити цинкъ непосредственно въ растворъ мѣдной соли (содержащей, конечно, іоны мѣди), то цинкъ - металлъ отнимаетъ у мѣди - іона нужный ему зарядъ и превращается въ цинкъ-іонъ, а мѣдь разряжается т. е. ослабдается въ видѣ металла. Этого не можетъ происходить въ открытой *Даниелевой* цѣпи, такъ какъ здѣсь цинкъ не приходитъ въ соприкосновеніе съ іономъ мѣди. Если же цѣпь замкнуть т. е. соединить между собою обѣ металлическихъ пластинки проводникомъ, то теперь іонъ мѣди можетъ передавать цинку свой зарядъ черезъ проводникъ, вслѣдствіе этого цинкъ переходить въ растворъ, въ то время какъ отдавшій свой зарядъ іонъ

мѣди выпадаетъ, какъ металлическая мѣдь. Такимъ образомъ, здѣсь окружающимъ путемъ идетъ тотъ же самый процессъ, какъ при непосредственномъ сопряженіи, и идетъ онъ какъ разъ въ той мѣрѣ, въ какой протекаетъ электричество черезъ соединительный проводникъ. Стоять только прервать это соединеніе,— и весь процессъ прекращается.

Но почему же цинкъ отнимаетъ у мѣднаго іона его зарядъ? Это происходитъ оттого, что при переходѣ цинка въ цинкъ-іонъ освобождается гораздо больше энергіи, чѣмъ при переходѣ мѣди въ мѣдь-іонъ.

Тенденцію металловъ переходить въ состояніе іоновъ можно сравнить съ упругостью паровъ летучихъ жидкостей. Представимъ себѣ закрытый съ обѣихъ сторонъ цилиндръ, имѣющій внутри подвижной поршень. Пусть этотъ цилиндръ, послѣ того какъ изъ него выкачанъ воздухъ, будетъ соединенъ одной своей стороной съ водянымъ котломъ, другой—съ сосудомъ, содержащимъ эфиръ. Такъ какъ эфиръ имѣетъ гораздо большую упругость пара, то онъ будетъ передвигать поршень отъ себя и подъ этимъ давленіемъ паръ воды будетъ переходить въ жидкость. Точно такъ же цинкъ имѣетъ гораздо большую упругость іоновъ, чѣмъ мѣдь, и поэтому цинкъ-іонъ будетъ образовываться на счетъ іона мѣди. Степень передвиженія поршня въ цилиндрѣ играетъ здѣсь роль количества электричества, а разницѣ въ упругости паровъ соответствуетъ электромоторная сила.

Эта простая и наглядная схема оказывается на самомъ дѣлѣ достаточной для объясненія всѣхъ гальваническихъ цѣпей такого типа, какъ Даніеловская. Распиряя соответствующимъ образомъ эту схему, можно вывести теорію и другихъ видовъ гальваническихъ цѣпей. Для этого нужно принимать во вниманіе, что, согласно закону *Фарадея*, всякое движеніе іоновъ (не только ихъ образованіе или разряженіе) связано съ перемѣщеніями электричества, а электромоторныя силы, вызываемыя этими перемѣщеніями, легко вычислить изъ количествъ совершаемой при этомъ работы (большую частью осмотического характера).

Такимъ образомъ, хотя бы въ основныхъ чертахъ, проблеме *Вольты* можно считать разрѣшенной. Экспериментальное изслѣдованіе случаевъ, которые поддаются вычисленіямъ на основаніи разобранной теоріи, дало такую массу согласій, что въ пригодности этой теоріи не можетъ быть сомнѣній.

Окинемъ въ заключеніе однимъ взглядомъ все развитіе электрохиміи и мы увидимъ, что по всѣмъ тремъ направленіямъ: препа-ративнаго электролиза, ученія о проводимости тока и ученія объ электромоторной силѣ чистая химія пожинала самые богатые плоды изъ завоеваній ея сестры — электрохиміи. Если и миновало исключительное господство электрохимическихъ воззрѣній, да врядь-ли уже и повторится, то все-таки значительная доля нашихъ танерешнихъ общихъ представлений основана на электрохимическихъ фактахъ и, страннымъ образомъ, именно на такихъ, которые во времена единодержавія электрохимическихъ теорій не были извѣстны.

Наконецъ, ученіе объ электромоторныхъ силахъ привело въ болѣе вѣрной и общей постановкѣ проблемы химическаго средства, т. е. вопроса о томъ, какіе химическіе процессы могутъ совершать работу и при какихъ условіяхъ. Исторіей этой проблемы мы займемся въ слѣдующей лекціи.

Сродство.

Лекція шестая.

Послѣ того, какъ укоренилось пониманіе химическаго превращенія, какъ взаимодействія различныхъ веществъ, — возникъ естественно вопросъ, какими условіями это превращеніе опредѣляется. Громадное разнообразіе и кажущійся произволъ въ превращеніяхъ веществъ невольно наталкивали на сравненіе со свободой дѣйствій чловѣка. Въ классической новеллѣ Гёте, „Избирательное сродство“, не только взятъ въ видѣ заглавія этотъ обычный въ тѣ времена терминъ для передачи причинъ химическихъ соединенія и разложенія, но и непосредственное описаніе взаимодействія химическихъ веществъ вплетено въ самый текстъ новеллы, какъ наглядное изображеніе вліянія другъ на друга участвующихъ въ произведеніи лицъ.

„Въ этомъ отчужденіи и сближеніи, въ этомъ раздѣлѣ и слияніи видишь какъ-будто въ самомъ дѣлѣ назначеніе свыше; въ такихъ существахъ предполагаешь волю и выборъ, которые вполнѣ оправдываютъ техническое выраженіе: „избирательно сродство“... „Надо собственными глазами видѣть дѣятельность этихъ мнимомертвыхъ, но внутри всегда готовыхъ на дѣло, существъ; надо съ участіемъ смотрѣть, какъ они другъ друга ищутъ, притягиваютъ, проникаютъ, разрушаютъ, истребляютъ, поглощаютъ и потомъ выступаютъ изъ тѣнѣйшаго союза въ обновленномъ, новомъ, неожиданномъ образѣ; тогда-то только начинаешь вѣрить, что въ нихъ есть вѣчная жизнь, даже смыслъ и разсудокъ, ибо чувства наши едва способны наблюдать ихъ, разумъ едва въ силахъ понимать“¹⁾.

¹⁾ Гёте—Собраніе сочиненій въ переводѣ русскихъ писателей подъ редакціей Петра Вейнберга. Второе изд. Т. V Стр. 25 и 26.

Изъ этого изображенія видно прежде всего, какъ далеки тогда еще были въ химіи отъ простаго пониманія законностей,—пониманія, которое въ другихъ областяхъ естествознанія, напр., въ астрономіи, было уже достигнуто и въ простотѣ котораго вообще заключается идеаль всякаго изученія природы. Замѣчательно далѣе, насколько сильно видвинуты здѣсь на первый планъ особенный характеръ химическихъ процессовъ и ихъ разнообразіе въ зависимости отъ участвующихъ веществъ.

И на самомъ дѣлѣ, первыя попытки отыскать законы въ явленіяхъ соединенія и разложенія веществъ, производились исключительно съ этой точки зрѣнія. Еще *Е. Сталь* (*E. Stahl*), творецъ теоріи флогистона, указывалъ, какъ на типичное явленіе,—на вытѣсненіе металловъ другъ другомъ изъ ихъ солей, и въ самой теоріи флогистона мы безъ труда узнаемъ отраженіе этого же представленія на гипотетическихъ взаимоотношеніяхъ между матеріей и флогистономъ. Позже ряды такихъ химическихъ реакцій были расширены и систематизированы французскими учеными, но, правда, въ такой формѣ, которая вызвала со стороны современниковъ протестъ и насмѣшки по адресу „табличныхъ дѣлъ мастеровъ.“ И только около конца 18 столѣтія *Торбернъ Бергманъ* (*Torbern Bergmann* 1735—1784) привнесъ, наконецъ, въ порядокъ воззрѣнія и фактическія знанія того времени.

Основная мысль всѣхъ этихъ попытокъ заключалась въ томъ, что способность къ взаимному соединенію определяется характеромъ составныхъ частей и именно такимъ образомъ, что соответствующее соединеніе веществъ съ разрывомъ ихъ предшествовавшихъ связей наступаетъ тамъ, гдѣ оказывается „болѣе сильное средство.“ Другимъ факторамъ еще не придавалось значенія. Впервые *Бергманъ*, приводя въ систему извѣстные уже факты и пополняя ихъ новыми, нашелъ, что часто наблюдается значительная разница въ зависимости отъ того, взаимодействуютъ ли вещества другъ на друга въ водномъ растворѣ или въ расплавленномъ состояніи. Поэтому *Бергманъ* различалъ сходства веществъ при реакціяхъ мокрымъ и сухимъ путемъ.

Въ этомъ заключаются первые зачатки представленія, что на химическое взаимодействие кромѣ природы вещества вліяютъ еще и другіе факторы. Большая заслуга принадлежит затѣмъ *Бертолле*, (*Claude Louis Berthollet* 1748—1822), который отыскалъ подобныя факторы и на наглядныхъ опытахъ показавъ ихъ дѣйствіе; съ именемъ *Бертолле* мы уже по другому поводу встрѣчались при нашемъ изложеніи.

Новая мысль, которую *Бертолле* ввелъ въ кругъ разсмотрѣнія, была возможность реакцій, идущихъ только до известнаго предѣла. Для прежняго химика существовало только или „да“ или „нѣтъ“: всѣ реакціи должны были протекать въ томъ или другомъ направленіи до конца. Конечно, это было естественнымъ слѣдствіемъ преимущественно *тезмическаго* интереса къ химическимъ реакціямъ, въ угоду которому все вниманіе было направлено на отысканіе такихъ именно химическихъ реакцій, которыя давали-бы желаемые препараты въ возможно чистой и однородной формѣ. Въ результатъ такого исключительнаго знакомства съ реакціями, идущими практически до конца, химикамъ и въ голову не приходило закономерное существованіе неполныхъ реакцій. *Бертолле* же въ противоположность этому указавъ на слѣдующее: несовершенныя реакціи т. е. такія, гдѣ одна реакція ограничивается другою, идущей ей напротивъ,—т. е. гдѣ изъ продуктовъ первой реакціи получаютъ снова начальныя вещества,—должны считаться болѣе общими, а что процессы, идущіе только въ одномъ направленіи, возможны не иначе, какъ при содѣйствіи какихъ-либо побочныхъ явленій. При этомъ онъ высказавъ принципъ дѣйствія *массъ*, который ведетъ къ *химическому равновѣсію*, подобно тому, какъ одновременное дѣйствіе нѣсколькихъ силъ на точку даетъ результирующую, въ конечной величинѣ и направленіи которой принимаетъ участіе каждая изъ дѣйствующихъ силъ соразмѣрно съ ея свойствами.

При развитіи этого общаго взгляда *Бертолле* опирался съ одной стороны на опыты, ставившіеся имъ въ этомъ направленіи, а съ другой стороны на свои теоретическія возрѣнія, ко-

торымъ онъ придавалъ несомнѣнно большее значеніе. Химическія реакція онъ представлялъ себѣ, какъ результатъ взаимнаго притяженія атомовъ, и сильно надѣялся, что въ скоромъ времени разовьется химическая механика, которая сравняется съ механикой неба. Поучительно въ этой исторіи то, что и *Бергманъ*, съ возрѣніями котораго *Бертолле* совершенно расходился, основывалъ свои представленія точно такъ же на допущеніи взаимнаго притяженія атомовъ. Отсюда видно, какое незначительное вліяніе оказываютъ подобнаго рода общія гипотезы на дѣлаемые изъ нихъ заключенія. Въ дѣйствительности только одни фактическія знанія изъ химіи играли роль при развитіи идей этихъ двухъ изслѣдователей.

Что касается понятія дѣйствія массъ, то здѣсь *Бертолле* имѣлъ во всякомъ случаѣ предшественника, который не только опередилъ его по времени, но и выразилъ законъ дѣйствія массъ количественно съ замѣчательной ясностью. То былъ *Венцель* (*K. F. Wenzel* 1740—1793,) имя котораго мы знаемъ по по воду неправильно приписаннаго ему открытія *Рихтера*. Въ 1777 г. *Венцель* выпустилъ книгу о средствахъ, въ которой онъ пытается ни больше, ни меньше, какъ измѣрить численно химическія силы и притомъ, что еще важнѣе, способомъ по существу довольно таки безупречнымъ. Аналогія съ механикой руководила и *Венцелемъ*. Соотвѣтственно тому, что тѣло движется тѣмъ быстрѣе, чѣмъ больше дѣйствующая на него сила, онъ приписывалъ и химическимъ веществамъ тѣмъ большую силу средства, чѣмъ быстрѣе протекаетъ реакція между ними. Какъ примѣръ этого, онъ имѣлъ въ виду дѣйствіе кислотъ на металлы. Ему было совершенно ясно, между прочимъ, что это дѣйствіе пропорціонально поверхности и поэтому, для сравненія между собою различныхъ металловъ онъ придаетъ ихъ кускамъ форму одинаковой величины цилиндриковъ, всѣ стороны которыхъ кромѣ одной онъ покрываетъ неразрѣдаемымъ слоемъ. Онъ описываетъ даже, какъ достаточно налить въ полый цилиндрикъ такой же ширины жидкой ртути, чтобы производить сравнимыя съ предыдущими измѣренія.

Далѣе, отъ него не скрылось и то, что концентрированныя кислоты дѣйствуютъ сильнѣе разбавленныхъ, и онъ вполне опредѣленно высказываетъ положеніе, что *скорость дѣйствія кислоты пропорціональна ея концентраціи*.

Несомнѣно, что *Бертолле* не зналъ объ этой попыткѣ *Венцеля* подвергнуть проблему химическаго средства количественной разработкѣ, такъ какъ у него нѣтъ, ни ссылокъ на эти идеи, ни предложенія ихъ. Все вниманіе *Бертолле* было направлено не на *ходъ* реакцій, а на ихъ конечные *результаты*; это *статическое* представленіе отражается и въ заглавіи его главнаго произведенія: „*химическая статика*.“ Однако, и изъ самой идеи химическаго равновѣсія онъ сумѣлъ вывести цѣлый рядъ удивительныхъ слѣдствій.

Прежде всего то, что для каждаго химическаго равновѣсія необходимо продолжительное присутствіе всѣхъ веществъ, принимающихъ участіе въ реакціи. Тамъ, гдѣ одно или другое вещество удаляется изъ сферы состязанія, сейчасъ же устанавливается новое равновѣсіе безъ этого вещества. *Бертолле* знаетъ два случая такихъ „удаленій:“ когда удаляющееся вещество газообразное или *твердое*. Летучесть и сила сдѣленія, какъ обозначалъ *Бертолле* причины этихъ состояній, оказываютъ, такимъ образомъ, такое же вліяніе на конечный результатъ, какъ и силы химическія.

Всѣ эти мысли правильны, но подтвержденіе себѣ онѣ нашли много позже, только послѣ раціональной разработки этихъ вопросовъ. *Бертолле* лично занялъ въ высшей степени почетное положеніе, его главное произведеніе не разъ переводилось на другіе языки и всѣ были согласны съ тѣмъ, что въ этомъ произведеніи содержатся руководяція идеи высшей химіи. И однако мы видимъ, что за этимъ многообѣщающимъ началомъ не послѣдовало никакого дальнѣйшаго развитія и даже болѣе того, — самый интересъ въ задачамъ химическаго средства, можно сказать, совершенно замораживаетъ почти на цѣлое столѣтіе. Какъ же объяснить это замѣчательное явленіе?

Наибольше естественная мысль здесь следующая: уже раньше мы видели, что представления о химическомъ равновѣсїи привели *Бертолле* къ отрицанію самого существованія соединеній съ постояннымъ составомъ. Если мы возьмемъ этотъ вопросъ во всей его строгости, то и теперь мы должны будемъ сказать, что по существу *Бертолле* былъ совершенно правъ и что полученіе абсолютно чистаго вещества, собственно говоря, столь же невыполнимо, какъ невозможно достиженіе всякой другой абсолютной цѣли, напр., полученіе абсолютно пустого пространства и т. д. Однако этому можно противопоставить то, что мы можемъ получить, съ точки зрѣнія опыта, громадное число такихъ веществъ, въ которыхъ нельзя больше доказать и слѣдовъ постороннихъ примѣсей и которыя, слѣдовательно, практически будутъ чисты. *Бертолле* вводилъ себя, такимъ образомъ, въ заблужденіе относительно тѣхъ предѣловъ, до которыхъ практически возможно раздѣленіе веществъ и поэтому онъ былъ опровергнутъ *Прю* (*Proust*). Того же, что, несмотря на это экспериментальное пораженіе, во взглядахъ *Бертолле* была и доля истины, невозможно было усмотрѣть при общемъ уровнѣ знаній того времени.

Это было во всякомъ случаѣ одной изъ важныхъ причинъ неуспѣшности книги *Бертолле*, рѣшающей эта причина однако не была,—это видно изъ того, что и послѣ спора съ *Прю* авторитетъ *Бертолле* остался на прежней высотѣ. Однако его произведенія долго принадлежали къ такимъ, которыя все высоко цѣнятъ, но никто не читаетъ. Если мы и теперь, при свѣтѣ разившейся съ тѣхъ поръ науки пожелаемъ погрузиться въ сочиненіе *Бертолле*, то скоро разочаруемся и отложимъ его въ сторону. Слишкомъ мало оно содержитъ опредѣленнаго и экспериментально понятнаго, чтобы оно могло оказать собою глубокое вліяніе на науку, особенно въ то время, когда въ ней изо дня въ день появлялись новые факты, возбуждая удивленіе и поглощая все вниманіе.

За то рѣшающее значеніе въ развитіи химіи имѣли другія открытія, произведенныя въ то время—въ началѣ 19 столѣтія. Съ важнѣйшими изъ нихъ мы уже познакомились.

Прежде всего стехиометрическіе законы, облаченные въ нарядную форму атомистической теоріи;—законы, которые подтверждались вездѣ, гдѣ ихъ только ни пытались примѣнить; затѣмъ изумительныя открытія электрохиміи и, наконецъ, захватившее всѣхъ развитіе органической химіи, которая не только открыла наукѣ новые области изслѣдованія, но и положила основаніе колоссальному техническому примѣненію химіи.

Всѣ эти вещи давали матеріаль для работы и требовали непосредственнаго труда и, что самое важное, ихъ можно было, по крайней мѣрѣ для первой необходимости, разрабатывать, не разрѣшивъ еще тѣхъ старыхъ проблемъ.

Въ этой новой области работали все надъ той же *препаративной химіей*, какъ и прежде. Вопросъ объ условіяхъ той или другой реакціи вполнѣ готовы были считать уже разрѣшеннымъ, разъ удавалось найти болѣе или менѣе выгодный способъ полученія даннаго препарата, и ни у кого не было охоты останавливать свое вниманіе на какихъ-нибудь „плохихъ“ методахъ, при которыхъ одновременно получаютъ различные продукты. Видѣ и безъ того очень часто требовалось все остроуміе изслѣдователя, чтобы изъ полученной реакціонной смѣси отпрепарировать небольшой продуктъ. Такимъ образомъ, мы видимъ, что развитіе проблемы химическаго сродства наступаетъ поздно и имѣетъ совершенно иную исходную точку: зарожденіе происходитъ не въ области „чистой“ химіи, а совершенно въ другомъ мѣстѣ—въ томъ самомъ, гдѣ и физика начала жить новой жизнью.

Этимъ пунктомъ было открытіе *законовъ энергии*, съ котораго начинается новая эра въ химіи. Однако развитіе это въ химіи происходило много медленнѣе, чѣмъ въ физикѣ. Дѣло все въ томъ, что вначалѣ новыя идеи и создавались, и разрабатывались, главнымъ образомъ, физиками, хотя эти идеи и возникали каждый разъ въ связи съ химическими вопросами. Дѣйствительно, какъ *Мейеръ* и *Гельмгольцъ*, которыхъ натолкнулъ на ихъ идеи вопросъ о выдѣленіи тепла въ животномъ организмѣ, такъ и *Джесуль*, сдѣлавшій свое открытіе въ связи съ усиліями утилизиро-

вать химическую энергію Вольтовой цѣпи для рабочихъ цѣлей, исходили изъ вопроса о превращеніи *химической энергіи* въ другія формы.

Еще болѣе того, существуетъ даже такой удивительный фактъ: Въ химіи былъ открытъ частный случай общаго закона, именно, случай, вытекающій изъ приложенія общаго закона превращенія энергіи къ превращенію химической энергіи въ тепловую, раньше, чѣмъ былъ открытъ самъ общій законъ.

Дѣйствительно, уже въ 1840 г. И. Г. Гессъ (Hess 1802—1856) въ Петербургѣ высказалъ законъ *постоянныхъ суммъ тепла*, по этому закону общее количество тепла при любомъ химическомъ превращеніи опредѣляется только начальнымъ и конечнымъ состояніемъ системы и не зависитъ отъ промежуточныхъ стадій. Гессъ нашелъ свой законъ экспериментальнымъ путемъ но тотчасъ же понялъ всю теоретическую важность его; въ особенности же онъ показалъ, какимъ образомъ этимъ закономъ можно пользоваться, чтобы косвеннымъ путемъ вычислять теплоты реакцій, недоступныхъ прямому опыту. Примѣненіе же открытаго тѣмъ временемъ и выясненнаго во всей своей общности и значеніи закона сохраненія энергіи къ химическимъ явленіямъ было выполнено въ 50-хъ годахъ *Юліусомъ Томсеномъ* (Julius Thomsen род. 1826 г.) изъ Копенгагена.

Такъ какъ, согласно закону сохраненія энергіи, выдѣленіе тепла при химической реакціи выражаетъ разницу въ энергіи, бывшей въ начальныхъ веществахъ до реакціи и оставшейся въ продуктахъ реакціи, то казалось, что старая задача о химическомъ средствѣ разрѣшается непосредственными термохимическими измѣреніями. Вѣдь, очевидно, реакція, при которой выдѣляется больше энергіи, будетъ имѣть преимущество передъ всякой другой возможной реакціей, которая сопровождается меньшимъ выдѣленіемъ энергіи. А такъ какъ, далѣе, различіе въ энергіи измѣряется непосредственно по количеству выдѣлишагося тепла, то слѣдствіе отсюда просто: изъ всѣхъ возможныхъ реакцій будетъ протекать та, которая выдѣляетъ наибольшее количество тепла.

Такъ былъ установленъ принципъ *Ю. Томсена*, а затѣмъ, послѣ того какъ самъ же *Томсенъ* убѣдился въ томъ, что этотъ принципъ вѣренъ не безъ исключеній, онъ былъ снова провозглашенъ *М. Бертло* (*M. Berthelot 1827—1907*). Съ большой затратой остроумія, а гдѣ и это не помогало, краснорѣчія, *Бертло* защищалъ этотъ принципъ противъ различныхъ возраженій, которыя тоже не заставляли себя ждать. Необходимо себѣ сейчасъ же уяснить, что принципъ этотъ обозначаетъ ни что иное, какъ возрожденіе стараго *Сталь-Бергмановскаго* ученія о сродствѣ, о безусловномъ перевѣсѣ болѣе сильныхъ веществъ надъ болѣе слабыми. Успѣхъ, достигнутый *Бертло*, именно, ясное представленіе, что кромѣ природы вещества на результатъ химическаго взаимодействія вліяетъ и относительное количество или, точнѣе, концентрація вещества, былъ забытъ. Это произошло особенно потому, что химическіе факты, которые говорили за представленіе *Бертло*, мало были извѣстны и еще меньше пользовались вниманіемъ. Правда, первая же попытка *Томсена* примѣнить термохимическіе методы къ изслѣдованію вопроса объ образованіи солей и конкуренціи нѣсколькихъ кислотъ изъ-за одного основанія подтвердила собою представленіе *Бертло* о химическомъ равновѣсіи. Однако эти представленія были все-таки слишкомъ чужды общему теченію мыслей того времени, чтобы обратить на себя вниманіе и оказать, такимъ образомъ, болѣе или менѣе сильное вліяніе.

И вотъ, началась продолжительная и упорная борьба, казалось, давно уже погребеннаго, на самомъ же дѣлѣ, приквашаго только новую форму ученія *Бергманна* противъ фактовъ съ одной стороны и противъ созрѣвшаго познанія основныхъ законовъ съ другой стороны. Суть дѣла заключается въ ошибкѣ, совершенно схожей съ той, которая была допущена при вычисленіи электродвигательной силы по общему количеству выделяющагося тепла (стр. 151) и здѣсь, какъ и въ томъ случаѣ, ошибка была устранена, когда узнали, что данные процессы регулируются разностью не всей энергіи, заключающейся въ системѣ до

и послѣ процесса, а только той, которую мы можемъ въ данной системѣ использовать для работы, т.-е. свободной энергіи. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ запасъ свободной и общей энергіи не очень отличаются другъ отъ друга по величинѣ; въ этихъ случаяхъ можно исходить непосредственно изъ выделяющагося тепла и получаться, конечно, результаты, не очень сильно расходящіеся съ истиной. Подобные случаи и носили увѣренность въ правильности общаго закона и поддерживали ее, несмотря на многочисленныя противорѣчія. Но для выступавшаго все болѣе и болѣе вліянія массы реагирующаго вещества эта теорія не давала никакого выраженія и объясненія; это-то обстоятельство и привело въ окончательному паденію ея.

Процессъ этотъ шелъ съ двухъ сторонъ. Съ одной стороны, оказалось возможнымъ разрѣшить задачу, которая раньше считалась неразрѣшимой, а именно, опредѣлить и измѣрить химическое состояніе внутри гомогенной системы, не нарушая образовавшагося въ ней равновѣсія ¹⁾. Это стало возможнымъ только послѣ того, какъ научились вмѣсто вѣсового анализа примѣнять для этой цѣли измѣрительные методы физики. По мѣрѣ того, какъ примѣненіе такихъ физико-химическихъ методовъ расширялось и разнообразилось, все яснѣе и яснѣе выступало, что именно для гомогенныхъ системъ является безусловно общимъ правиломъ утверждаемое *Бертолле* состояніе равновѣсія, въ которомъ каждое присутствующее вещество удовлетворяетъ свое химическое средство въ различной степени сообразно съ количествомъ самого вещества, а что реакціи, идущія, повидимому, исключительно въ одномъ направленіи, въ большинствѣ случаевъ обуславливаются тѣмъ, что тѣ или другія вещества уходятъ изъ сферы реакціи въ видѣ газа или осадка.

Такимъ образомъ, глубокая идея *Бертолле* вошла понемногу опять въ честь, въ особенности же съ тѣхъ поръ, какъ въ 1867 году

¹⁾ Напр., опредѣлить природу и количество тѣхъ или другихъ растворенныхъ въ жидкости молекулъ, не извлекая ихъ оттуда.

въ первый разъ *Гульдбергъ* и *Vaage* въ Христианіи придали ей настолько удачную математическую форму, что явилась возможность приподнести химическому міру уже количественное подтвержденіе теоретическаго положенія. Знаменитый упрекъ *Канта*, что химія не наука, такъ какъ она не поддается будто бы математической обработкѣ, опровергается въ истинномъ смыслѣ этого слова въ первый разъ имѣнно здѣсь.

Фундаментальная работа *Гульдберга* (Cato M. Guldberg 1836—1902) и *Vaage* (Peter Waage 1833—1900) возбудила сравнительно немного вниманія. Она даже не была реферирована въ журналѣ „Ежегодникъ Химіи“ и, когда спустя 12 лѣтъ эти изслѣдователи въ своей новой публикаціи вернулись къ тому же вопросу, они едва смогли набрать какую-нибудь дюжину появившихся за это время работъ, изъ которыхъ можно было почерпнуть матеріалъ для дальнѣйшей провѣрки ихъ положенія.

Только съ появленіемъ опубликованной въ 1869 году работы *Томсена* успѣхъ, достигнутый ими, приобрѣлъ сравнительно большую извѣстность. *Томсенъ*, сообразно съ направленіемъ своихъ юношескихъ работъ, задался цѣлью воспользоваться тепловымъ эффектомъ при образованіи солей, чтобы получить данныя о состояніи веществъ въ гомогенной средѣ и при этомъ нашелъ, что полученные имъ результаты вполне удовлетворительно укладываются въ теорію *Гульдберга* и *Vaage*. Очень важно замѣтить, что количество выдѣляемаго тепла разсматривалось при этомъ, только какъ указатель на то или другое состояніе веществъ въ растворѣ, и что критикованный нами выше законъ, по которому необходимо должна протекать реакція, связанная съ наибольшимъ выдѣленіемъ тепла, былъ здѣсь ип при чемъ. Такимъ образомъ и выводы *Томсена* совершенно независимы отъ вѣрности или невѣрности этого закона, а впоследствии при объективной провѣркѣ они оказались вполне рациональными. Наоборотъ, работы *Томсена* содержатъ въ себѣ скорѣе экспериментальное опроверженіе того ложнаго принципа, такъ какъ онѣ доказываютъ, что сѣрная кислота будетъ кислота болѣе

слабая, чѣмъ соляная и азотная, хотя при образованіи солей она и выдѣляетъ больше тепла, чѣмъ тѣ.

За работами *Томсена* послѣдовали затѣмъ и другія, которыя съ помощью иныхъ измѣрительныхъ методовъ приводили въ тому же самому результату и, такимъ образомъ, подтверждали правильность закона дѣйствія массъ *Гульдберга* и *Вааге* съ нѣсколькихъ сторонъ.

Наряду съ экспериментальнымъ разрѣшеніемъ этой проблемы происходила и ея теоретическая разработка, начало которой лежитъ совершенно внѣ химіи.

Выше уже было разсказано, что первая попытка приложить только что открытые законы превращенія энергіи къ рѣшенію проблемы химическаго сродства, оказалась неудачной; это произошло отъ того неправильнаго предположенія, что будто бы при химическихъ реакціяхъ кромѣ химической и тепловой энергіи никакой другой родъ энергіи участія не принимаетъ. Какъ обращаться съ болѣе сложными случаями превращенія энергіи, было показано во второй половинѣ 19 столѣтія *Клаузиусомъ* (Clausius) и *Вилліамомъ Томсономъ* (William Thomson), которые въ свою очередь опирались на идеи, опубликованныя еще за долго до открытія *Мейера*, именно въ 1824 г., рано умершимъ артилерійскимъ офицеромъ *Сади Карно* (Sadi Carnot 1796—1832).

Карно поставилъ себѣ вопросъ, какимъ законамъ подчиняется полученіе механической работы изъ тепла посредствомъ паровой машины, начинавшей тогда вступать какъ разъ въ расцвѣтъ, и пришелъ при этомъ къ слѣдующимъ соображеніямъ. Тепловая машина можетъ быть приведена въ дѣйствіе вообще только тогда, если имѣется на лицо *разница температуръ*. При одинаковой повсюду температурѣ вся масса тепла совершенно безцѣнна въ смыслѣ превращенія въ работу, потому что при отсутствіи разности температуръ отсутствуетъ и всякій поводъ къ тому, чтобы теплота стала переходить съ одного мѣста на другое. Слѣдовательно, если тепловая машина работаетъ, то при этомъ опредѣленное количество тепла падаетъ съ высшей температуры

на низшую, подобно тому, какъ масса воды должна падать съ высокаго мѣста на низкое, чтобы произвести, напр., работу на мельницѣ. Съ другой стороны, тепло, которое переходитъ отъ высшей температуры къ низшей непосредственно черезъ проводящія тепло части машины, тоже не даетъ никакой работы, слѣдовательно, тепловая машина должна быть такова, чтобы пониженіе температуры происходило въ ней только черезъ работу, а для того, чтобы она была совершенна, въ ней не должно ни малѣйшее количество тепла переходить къ низшей температурѣ посредствомъ теплопроводности, т.-е. измѣненіе температуры должно происходить безъ непосредственной проводимости теплоты, а самый процессъ перехода тепла долженъ совершаться при постоянной температурѣ.

Отсюда такая совершенная тепловая машина получаетъ дѣйствіе *обратимо*, т.-е. переносъ тепла между двумя мѣстами равныхъ температуръ можетъ происходить при одинаковыхъ условіяхъ и въ ту и въ другую сторону. Если тепловую машину заставить двигаться въ противоположномъ направленіи, то въ ней будетъ теперь потребляться работа, а тепло будетъ въ результатѣ переноситься съ низкой температуры на высокую и идеальная тепловая машина для такого перехода опредѣленнаго количества тепла обратно на болѣе высокую температуру потребуетъ затраты какъ разъ той же самой работы, какую она даетъ сама, если то же количество тепла падаетъ въ ней, какъ обыкновенно, съ болѣе высокой температуры на болѣе низкую.

Если это ясно, то можно доказать, что работа такой совершенной тепловой машины зависитъ только отъ интервала температуръ, между которыми она работаетъ, и ни въ коемъ случаѣ не зависитъ отъ какихъ-либо свойствъ самой машины. Такъ, если бы могло существовать двѣ такихъ совершенныхъ тепловыхъ машины *A* и *B*, изъ которыхъ одна—*A*, работая между одинаковыми съ *B* температурами, давала бы изъ одного и того же количества тепла больше работы, чѣмъ *B*, то стоило бы только предоставить машинѣ *B* работать, какъ обыкновенно, машину же *A*, затрачивая

на нее работу, получаемую изъ *B*, заставляя двигаться въ обратномъ направленіи, и тогда машина *A* переносила бы все время на болѣе высокую температуру тепла больше, чѣмъ его расходуетъ на свою работу машина *B*. Другими словами, можно было бы перевести отъ источника съ низкой температурой къ источнику съ высокой, не затрачивая на это специально никакой посторонней работы, любое количество тепла, а изъ него получить затѣмъ любое количество работы, т. е. построить такимъ образомъ регретиумъ mobile. Такъ какъ осуществить регретиумъ mobile вообще невозможно, то, слѣдовательно, первоначальное допущеніе не вѣрно. Точно такимъ же образомъ можно доказать, что и *B* не можетъ давать работы больше, чѣмъ *A*. Итакъ, остается только допустить, что у обѣихъ машинъ соотношеніе между паденіемъ тепла и работой одинаково, что и требовалось доказать.

Какъ это видно изъ изложеннаго, въ выводахъ *Карно* совершенно не было принято во вниманіе законъ сохраненія энергій и вопросъ о томъ, какимъ же образомъ изъ тепла возникаетъ работа, былъ оставленъ въ неопредѣленности. *Карно* думалъ сначала, что для совершенія работы достаточно уже одного паденія тепла съ одной температуры на другую, вродѣ какъ паденія воды, и что количество самого тепла, также какъ, количество воды, при этомъ паденіи не уменьшается. Позже, какъ это можно заключить изъ оставшихся послѣ его смерти набросковъ, онъ приблизился, по видимому, къ правильному представленію, что часть тепла при этомъ расходуется. Однако его заниски увидѣли свѣтъ только тогда, когда все уже было разъяснено позднѣйшими изслѣдователями.

Самое существенное здѣсь то, что вся цѣль разсужденій *Карно* можетъ быть на самомъ дѣлѣ проведена безъ закона сохраненія энергій, т. е. безъ перваго главнаго закона энергетики. Такимъ образомъ регретиумъ mobile, возможность котораго [исключается разсужденіями *Карно*, совсѣмъ иного характера, чѣмъ то, которое бы работало на счетъ энергій создаваемой изъ ничего, такъ какъ регретиумъ mobile *Карно* совершенно не зависитъ отъ существованія перваго закона.

Perpetuum mobile Карно получило бы, напримеръ, если бы возможно было тепло заключающееся въ массѣ воды при той или другой одинаковой для всей массы температурѣ заставить перейти въ какой-нибудь другой видъ энергіи, напр., въ электрическую. На опытѣ это такъ же не возможно, какъ и создать энергію. Здѣсь мы имѣемъ, слѣдовательно, другой, независимый отъ перваго главнаго закона энергетики законъ. Онъ носитъ названіе *второго главнаго закона* и, въ связи съ только что приведенными разсужденіями, можетъ быть выраженъ въ слѣдующей общей формѣ: *покоющаяся энергія не можетъ произвольно притти въ движеніе*, или если назвать описанное только что *perpetuum mobile Карно*—таковымъ второго рода, то: *perpetuum mobile второго рода невозможно*.

Великая мысль Карно, подобно многимъ великимъ мыслямъ, слишкомъ сильно опосредившимъ свое время, не произвела сначала никакого впечатлѣнія. Маленькая книжка, въ которой выводы Карно были опубликованы, находилась въ полномъ забвеніи. Не измѣнилось дѣло и тогда, когда, десять лѣтъ спустя, инженеръ Клапейронъ (Clapeyron) извлекъ эту идею и облекъ ее въ элегантную математико-аналитическую форму, и тогда, когда, приблизительно еще десять лѣтъ спустя, статью Клапейрона, появившуюся сперва на французскомъ языкѣ, напечатали по нѣмецки Поггендорфъ (Poggendorff) въ своихъ широко распространенныхъ „анналахъ“ съ особымъ указаніемъ на ея значеніе. Только Р. Клаузиусъ и В. Томсонъ (въ 1850 году) оказались въ состояніи оцѣнить всю широту идей Карно. Главнымъ образомъ, Клаузиусъ доказалъ, что высказанное Карно положеніе, какъ это было уже раньше изложено, не зависитъ отъ перваго закона энергетики и потому, несмотря на неправильное допущеніе Карно, будто бы тепло въ тепловыхъ машинахъ не расходуется, это положеніе приводитъ къ вѣрнымъ результатамъ, если соответствующимъ образомъ соединить его вмѣстѣ съ первымъ закономъ. Томсонъ въ свою очередь сумѣлъ воспользоваться этимъ положеніемъ для вывода изъ него цѣлаго ряда важныхъ заключеній, не приходя

въ то же время еще къ окончательному рѣшенію, вѣренъ ли первый законъ энергетики или нѣтъ.

Такимъ образомъ вышло, что, въ то время какъ первый законъ очень легко для пониманія и въ настоящее время входитъ уже въ элементарное преподаваніе химіи, второй законъ носить характеръ чего-то трудно понятнаго и даже чего-то таинственнаго. Примѣненія этого закона названные выше великіе теоретическіе физики связали съ опредѣленными математическими операціями. Въ правильности этихъ математическихъ выкладокъ всѣ могли убѣждаться, всѣ дивились научнымъ успѣхамъ, вызываемымъ ими, но далеко не всѣ понимали, почему здѣсь необходимо какъ разъ это двукратное дифференцированіе, чтобы затѣмъ по исчезновенію второго дифференціала получились простыя соотношенія между конечными величинами. Съ другой стороны, открытіе второго закона за цѣлыхъ двадцать лѣтъ до перваго доказываетъ какъ разъ, что въ немъ кроется такое же общее положеніе, какъ и въ законѣ сохраненія энергіи.

Только въ самое послѣднее время оказалось, что, во первыхъ, второй законъ не ограниченъ примѣненіемъ его только къ ученію о теплотѣ, какъ это думали *Клаузіусъ* и *Томсонъ*, а что онъ имѣетъ мѣсто при превращеніи всѣхъ видовъ энергіи, во вторыхъ, что второй законъ устанавливаетъ наиболѣе общее условіе для того, *чтобы въ природѣ вообще могло происходить „что-нибудь“*. Первый законъ говоритъ вѣдь только, что *если „что-нибудь“* происходитъ, то при этомъ количества энергіи исчезающей и появляющейся находятся въ эквивалентномъ отношеніи; онъ не даетъ никакого указанія на то, *можетъ ли* происходить это „что-нибудь“ и *когда*, предполагая, такимъ образомъ, заранѣе, что данное явленіе имѣетъ уже мѣсто. Здѣсь выступаетъ на сцену уже второй главный законъ и устанавливаетъ опредѣленно тѣ условія, при которыхъ это „что-нибудь“ вообще можетъ происходить, причемъ въ основѣ этого условія лежатъ точно такія же соображенія, какими руководился *Карно* для теплоты.

Подобно тому, какъ *разница температуръ* опредѣляетъ

собою, может ли „что-нибудь“ происходить съ *теплотой*, такъ точно и *разница въ электрическихъ напряженіяхъ* обуславливаетъ собою то или другое дѣйствіе *электрической энергии*, а *разница въ давленіяхъ* вызываетъ соответственныя *механическія явленія*. Для всякаго рода энергии, какъ показываетъ детальное изслѣдованіе, можно найти такую величину, которая будетъ имѣть то же значеніе, какъ температура для теплоты, а слѣдовательно, для каждаго рода энергии имѣютъ мѣсто разсужденія *Карно*. Для химической энергии такой величиной будетъ „химическій потенциалъ“ и вотъ это-то и есть точное выраженіе того, что скорѣе пытались угадать, чѣмъ дѣйствительно представляли себѣ, подъ терминомъ химическое средство.

Химическій потенциалъ при посредствѣ соединительныхъ вѣсовъ находится въ тѣснѣйшемъ соотношеніи съ величиной, которую мы раньше назвали свободной энергіей. Слѣдовательно, чтобы могло произойти „что-нибудь“ химическое, необходима разница въ величинахъ химическаго потенциала.

Сначала химія была, дѣйствительно, слишкомъ далека отъ того, чтобы принимать участіе въ усилѣхъ, которые, благодаря открытію и примѣненію законовъ энергетики, переживала физика. На первомъ планѣ въ проблемахъ энергии, соответственно саной исторіи возникновенія этихъ проблемъ, стояла и разрабатывалась теорія паровыхъ и другихъ тепловыхъ машинъ; *Клаузиусъ* указывалъ, правда, между прочимъ на то, что выработанныя имъ понятія и выведенныя съ помощью этихъ понятій законы могли бы найти приложеніе и въ химіи, но пути къ этому онъ не указалъ. Приложеніе это было впервые въ 1870 году осуществлено *Горстманомъ* (August Horstmann род. 1842) и сразу же вполне удовлетворительнымъ образомъ. *Горстманъ* примѣнилъ формулы *Клаузиуса* и, главнымъ образомъ, его принципъ максимальной энтропіи къ случаю химическихъ реакцій въ газахъ, гдѣ дѣлается возможность вычислить значеніе введенныхъ *Клаузиусомъ* общихъ функций, и этимъ путемъ вывелъ между прочимъ законъ дѣйствія массъ, открытый экспериментально *Гульдбергомъ и Вааге*. Сперва

выводъ *Горстмана* относился, правда, только къ газамъ, но онъ тогда же ясно выразилъ мысль, что, судя по имѣющимся фактамъ, растворенныя вещества обладаютъ такимъ же характеромъ главныхъ функций, такъ что законы, найденныя для газовъ, могутъ быть перенесены и на растворы. Это было замѣчаніе, которое при дальнѣйшемъ развитіи приводитъ къ идеямъ *ван'т-Гоффа*.

Независимо отъ *Горстмана*, нѣсколько позднее, тѣ же мысли были высказаны французскими учеными, только въ болѣе узкомъ объемѣ. Но болѣе обширный и глубокомысленный трудъ въ этомъ отношеніи принадлежитъ *Джиббсу* (*Willard Gibbs 1839—1904*), который, основываясь точно такъ же на идеяхъ *Клаузиуса*, поставилъ все дальнѣйшее развитіе химической энергетикѣ на твердую почву.

Свои обширныя изслѣдованія *Джиббсъ* опубликовалъ въ очень мало распространенномъ журналѣ—*Transactions of Connecticut Academy*. Кромѣ того, онъ принадлежалъ къ тому классическому типу ученыхъ, которымъ дороже всего точность и строгость изложенія и у которыхъ болѣею частью нѣтъ особой потребности предавать свои результаты широкой гласности и нѣтъ, поэтому ни способности, ни склонности къ изложенію, возбуждающему интересъ. Вслѣдствіе всего этого вокругъ него не образовалось особой научной школы и тѣмъ самымъ его изслѣдованія были лишены возможности болѣе широкаго распространенія. Поэтому нѣтъ ничего удивительнаго, если и эти гениальныя работы оставались сперва совершенно неизвѣстными; только, благодаря отдельнымъ изслѣдователямъ, которые болѣе или менѣе случайно узнавали о сокрытыхъ здѣсь сокровищахъ и старались сдѣлать ихъ доступными соотечественамъ¹⁾, идеи *Джиббса*, если и сравнительно поздно, увидели свѣтъ и нашли себѣ приложеніе.

Всю совокупность открытій *Джиббса* не легко облечь въ понятную всѣмъ форму, такъ какъ они не стали еще достояніемъ общей научной мысли. Кромѣ того, идеи *Джиббса* настолько богаты и разнообразны, что, несмотря на чрезвычайно широкое

¹⁾ Главнымъ образомъ, благодаря самому *В. Оствальду*, который перевелъ въ 1892 году на нѣмецкій языкъ сочиненіе *Джиббса*: Термодинамическія изслѣдованія.

и разнообразное примѣненіе ихъ, и специалисты далеко не все еще въ нихъ исчерпали. Поэтому достаточно будетъ въ самыхъ общихъ чертахъ охарактеризовать научный прогрессъ, произведенный *Джиббсомъ*.

Среди всѣхъ областей теоретической физики термодинамика или, такъ какъ это названіе нѣсколько узко, энергетика слишкомъ выдается своей опредѣленностью и разработанностью. Кладя въ основу два главныхъ закона энергетикѣ, съ которыми мы выше познакомились, пользуясь при этомъ другими общими законами, какъ газовые, законы *Фарадея* и т. п., можно установить опредѣленные, количественныя соотношенія между самыми различными свойствами физическихъ системъ. Многія изъ такихъ соотношеній не были еще извѣстны на опытѣ, когда они были найдены теоретическимъ путемъ. Поставленные затѣмъ на основаніи теоріи опыты каждый разъ давали не только общее, но и численное подтвержденіе этихъ законовъ. Чтобы привести хотя одинъ примѣръ, упомянемъ о вліяніи давленія на точку плавленія. *Бунзеномъ* было найдено, что нѣкоторыя вещества, какъ воскъ, спермацетъ и др., подъ сильнымъ давленіемъ плавятся при болѣе высокой температурѣ, чѣмъ обыкновенно. Черезъ нѣкоторое время къ этому вопросу принѣняли теорію, которая показала, что есть соотношеніе между вліяніемъ давленія на точку плавленія, теплотой плавленія и измѣненіемъ объема при плавленіи. Это соотношеніе привело къ неожиданному результату, а именно, что у воды дѣло должно обстоять какъ разъ наоборотъ, чѣмъ у веществъ, изслѣдованныхъ *Бунзеномъ*: точка плавленія воды при повышеніи давленія должна не повышаться, а *понижаться*. Опытъ далъ не только подтвержденіе теоріи въ смыслѣ направленія этого вліянія, но и заранѣе вычисленное по теоріи пониженіе точки плавленія (очень незначительное) было найдено на опытѣ настолько точно, насколько это только позволяли ошибки опыта.

Такимъ образомъ, примѣненіе обоихъ главныхъ законовъ позволяетъ всю опытную естественную исторію природныхъ системъ, соотношенія энергіи въ которыхъ извѣстны, сдѣлать областью принѣненія теоріи комбинированія. Стоитъ только прило-

жить въ деталяхъ указаннаго *Клаузиусомъ*, *Томсономъ* и *Джиббсомъ* методы ко всѣмъ мыслимымъ комбинаціямъ участвующихъ въ данной системѣ видовъ энергій и тогда всѣ возможныя] соотношенія между ними получатся сами собою. Такимъ образомъ тотъ высшій идеаль, который могъ себѣ только представить великій *Лейбницъ*, находить свое осуществленіе въ областяхъ, гдѣ царить энергетика.

Значеніе работъ *Джиббса* заключается какъ разъ именно въ томъ, что ими создано такое идеальное положеніе въ ученіи о химическомъ равновѣсіи. У физиковъ давно уже признается, что термодинамика является не только одной изъ самыхъ плодотворныхъ, но и одной изъ самыхъ точныхъ областей науки. Въ этомъ отношеніи она не отстаетъ отъ теоретической механики, а съ другой стороны даже превосходитъ ее, благодаря своей гораздо болѣе тѣсной связи съ опытомъ. *Джиббсъ* своими работами открылъ доступъ къ соответственнымъ областямъ химіи и съ тѣхъ поръ, какъ химики научились обращаться съ его методами и открытіями, началась богатая жатва научныхъ плодовъ. Поле дѣятельности здѣсь, благодаря большому разнообразію химическихъ явленій по сравненію съ термодинамическими, еще такъ мало исчерпано, что почти ежедневно мы пожинаемъ все новые плоды и не хватаетъ скорѣе рукъ, чтобы срывать плоды висящіе даже въ непосредственной близости передъ нами.

Чтобы дать понятіе о характерѣ вызваннаго *Джиббсомъ* прогресса, я хочу нѣсколько подробнѣе изложить одинъ изъ законовъ, открытыхъ имъ,—законъ *фазъ*. Значеніе этого закона было признано раньше, чѣмъ всѣхъ другихъ, благодаря этому, онъ и получилъ, въ особенности трудами *Розебума* (*Vanhuis Roozeboom 1854—1906*), наиболѣе широкое приложеніе. На этомъ же примѣрѣ выяснится и тотъ всеобъемлющій характеръ соотношеній, которыя сумѣлъ открыть *Джиббсъ*.

Если мы возьмемъ какое нибудь однородное вещество, безразлично твердое, жидкое или газообразное, и будемъ наблюдать возможныя измѣненія его подъ вліяніемъ тепла или подъ какимъ-

нибудь механическимъ воздѣйствіемъ (мы ограничимся при этомъ только равномернымъ давленіемъ), то мы найдемъ, что состояніе этого вещества вполне точно и окончательно опредѣляется, разъ извѣстны его температура и давленіе. Непосредственно ясно это въ газахъ, къ которымъ приложимо уравненіе $pv = RT$; изъ трехъ заключающихся въ уравненіи переменныхъ *двумъ* мы можемъ придавать любыя величины; тогда величина третьей опредѣляется уже сама собою. Отсюда же можно видѣть, что не обязательно именно температура и давленіе должны быть тѣми двумя переменными, значенія которыхъ можно свободно выбирать; изъ трехъ переменныхъ можно брать какія угодно двѣ, но только двѣ, ни больше и ни меньше. Точно такъ же дѣло обстоитъ и съ твердыми веществами или жидкостями: объемъ ихъ вполне определенъ, разъ даны температура и давленіе,—вообще, выборъ двухъ переменныхъ свободенъ, третьей—нѣтъ.

Говорятъ поэтому, что каждое гомогенное вещество имѣетъ двѣ степени свободы или, короче, двѣ *свободы*.

Но теперь, съ этими свободами мы можемъ распорядиться еще и иначе, чѣмъ придавая опредѣленные значенія давленію, температурѣ и объему, а именно, если мы, напримѣръ захотимъ, чтобы жидкость у насъ находилась одновременно съ ея паромъ, твердое вещество было частью расплавлено и т. д. Различныя части такихъ системъ, когда эти отдѣльныя части обладаютъ различными свойствами, главнымъ образомъ, имѣютъ различную плотность, называютъ, по *Джиббсу*, *фазами*. Система изъ воды и пара состоитъ, слѣдовательно, изъ двухъ фазъ—жидкой и газообразной. Итакъ, вообще говоря, можно поставить такое обязательное условіе, чтобы двѣ фазы существовали одновременно другъ подлѣ друга.

Но очевидно невозможно, чтобы двѣ фазы находились между собою въ равновѣсіи (а въ равновѣсіямъ только и относятся всѣ наши разсужденія), разъ у нихъ температура и давленіе не одинаковы.

Такое, поставленное нами обязательное условіе, какъ показалъ *Джиббсъ*, всегда равноцѣнно исползованію одной степени сво-

боды. Такимъ образомъ, съ возрастаніемъ числа фазъ, которыя должны одновременно сосуществовать, уменьшается число свободъ данной системы. Итакъ, всякое однородное вещество, у котораго каждая фаза можетъ нѣсколько превращаться въ другія, обладаетъ одной свободой, если одновременно другъ подле друга находятся двѣ фазы его, и ни одной свободой, когда одновременно сосуществуютъ три фазы.

Съ другой стороны открывается однако цѣлый рядъ свободъ, если вещества сложны по составу. Каждая новая, независимая отъ другихъ составная часть вноситъ съ собою одну новую единицу свободы.

Если сооставить всё эти условія вмѣстѣ, и черезъ F обозначить число единицъ свободы, P — число фазъ, а B — составныхъ частей, то получится уравненіе:

$$P + F = B + 2$$

Сумма числа фазъ и свободъ равна числу составныхъ частей или компонентов плюсъ два.

Сразу изъ этого простейшаго уравненія не видно, каковымъ необъятнымъ содержаніемъ оно обладаетъ. Прежде всего мы посмотримъ, удовлетворяетъ ли оно тому простому случаю, изъ котораго мы исходили. Если мы имѣемъ одну составную часть при одной фазѣ, то $P = 1$, и $B = 1$, слѣдовательно $F = 2$: число свободъ равно двумъ, совершенно, какъ мы это и видѣли. Если одна составная часть т. е. однородное вещество будетъ находиться одновременно въ двухъ фазахъ, то $F = 1$, т. е. система обладаетъ только одной степенью свободы. Такъ, напримѣръ, если жидкость находится вмѣстѣ со своимъ паромъ, то свободно выбирать можно только одну величину, напр., температуру и тогда свобода выбора давленія уже не можетъ быть, — оно будетъ строго определеннымъ. И на самомъ дѣлѣ чистая жидкость при определенной температурѣ обладаетъ вполне определеннымъ давленіемъ пара и ни при какомъ другомъ давленіи при данной температурѣ пары данной жидкости не могутъ существовать одновременно съ нею самою. Если давленіе повысится, то пары исчезнутъ, сгустившись въ жид-

кость; если, наоборот, давление понизится, то жидкость перейдетъ въ парь.

Чтобы показать дальнѣйшее приложеніе правила фазъ, мы разберемъ соотношенія въ системѣ, состоящей изъ раствора и какого-нибудь твердаго вещества напр., соли. Мы имѣемъ здѣсь *два* составныя части и *два* фазы, растворъ и твердую соль: $F = 2$, система обладаетъ двумя единицами свободы. Мы можемъ выбрать ту или другую температуру, но тогда, какъ мы уже знаемъ, растворъ будетъ насыщенъ твердымъ веществомъ, т.-е. между жидкостью и твердымъ тѣломъ установится совершенно определенное соотношеніе и можетъ показаться, что здѣсь не будетъ второй единицы свободы, о которой гласитъ правило фазъ. Однако изслѣдованія показали, что, если измѣнять давленіе, то при этомъ будетъ измѣняться концентрація насыщеннаго раствора, т.-е. состояніе системы, при которомъ растворъ насыщенъ, будетъ уже другое. Конечно, это измѣненіе очень мало, но оно есть все-таки и правило фазъ не разъ ужъ обнаруживало существованіе такихъ измѣненій, которыя раньше ускользали отъ экспериментальнаго наблюденія, благодаря своей малой величинѣ.

Такимъ путемъ, который становится тѣмъ шире и разнообразнѣе, чѣмъ больше число составныхъ частей, законъ фазъ устанавливаетъ вѣщныя свойства всѣхъ возможныхъ химическихъ системъ, поскольку каждая изъ нихъ находится въ равновѣсїи. Онъ является, слѣдовательно, принципомъ, по которому можно распредѣлить научное изслѣдованіе всего, что касается взаимоотношеній веществъ и сводка всѣхъ нашихъ современныхъ знаній, связанныхъ съ правиломъ фазъ, заняла бы цѣлый рядъ толстыхъ фолиантовъ.

Наконецъ, не надо упускать изъ виду, что понятіе о фазѣ оказалось фундаментальнымъ понятіемъ при теоретическихъ изслѣдованіяхъ, касающихся основныхъ понятій химїи. Оно болѣе обще, чѣмъ понятіе вещества, такъ какъ оно обнимаетъ собою и чистыя вещества и растворы, и при помощи этого понятія могутъ быть выведены болѣе общимъ и свободнымъ отъ гипотезъ

способомъ, чѣмъ какимъ-нибудь другимъ путемъ, основные законы стехіометріи. Основная работа въ этомъ направлеініи была произведена *Францемъ Вальдомъ* (Franz Wald род. 1861) и на ней теперь усиленно строить дальше.

Пусть этотъ короткій обзоръ широты одного только изъ многихъ результатовъ труда *Джиббса* дастъ понятіе о томъ, какое значеніе имѣетъ весь его трудъ. Благодаря *Джиббсу*, математическая химія поднялась на ту же высоту точности и богатства, которую заняла физика больше чѣмъ около столѣтія тому назадъ. Характерно, что, въ то время какъ раньше учебники термодинамики заканчивались обыкновенно ученіемъ о паровыхъ машинахъ, какъ пунктомъ, въ которомъ отдѣльные теоретическіе выводы термодинамики сходились въ одно въ ихъ количественномъ, численномъ приложеніи, теперь вошло въ обычай приводить, какъ блестящій трофей термодинамики, главные выводы и результаты математической химіи.

Значеніе закона фазъ, какъ уже было выше замѣчено, касается исключительно *формальной* стороны равновѣсія. Оно даетъ намъ схему всѣхъ возможныхъ для данной системы равновѣсій, но не говоритъ ничего опредѣленнаго о свойствахъ самихъ этихъ равновѣсій. Здѣсь выступаетъ другой законъ, второй вытекаетъ изъ общаго представленія о равновѣсіи. Правда, и этого закона недостаточно, чтобы опредѣлить все, что касается того или другого равновѣсія самого по себѣ, но за то онъ совершенно опредѣленно указываетъ, какъ измѣняется установившееся равнѣсіе равновѣсія, когда измѣняются условія, при которыхъ оно находится. Другими словами, этотъ законъ даетъ намъ свѣдѣнія о взаимной связи равновѣсій, могущихъ имѣть мѣсто въ данной системѣ. Исторія этого закона довольно-таки запутана; ее можно при желаніи прослѣдить вплоть до механическихъ принциповъ безконечно малаго „насилія“ надъ системой и безконечно малаго противодѣйствія со стороны системы. Примѣнять его въ области физической химіи пытались болѣе или менѣе удачно многіе, яснѣе же всѣхъ это выполнили опять-таки *вант-Гоффъ*.

Понять этотъ законъ очень легко, если разсматривать его, какъ нѣсколько расширенное опредѣленіе состоянія равновѣсія вообще. Въ механикѣ, какъ извѣстно, различаютъ равновѣсія устойчивое, неустойчивое и безразличное. Въ болѣе тѣсномъ и собственномъ смыслѣ этого слова, равновѣсіе всегда должно быть устойчиво; оно обладаетъ свойствомъ противостоятъ всякому нарушенію, причемъ каждое оказанное на него дѣйствіе возбуждаетъ въ немъ такіа измѣненія, которыя стараются уничтожить это дѣйствіе или сгладить его послѣдствія. Для примѣра разсмотримъ тяжелую массу, подвѣшенную на нитѣ и находящуюся въ равновѣсіи. Всякое движеніе, которое можно сообщить этой массѣ, связано съ поднятіемъ ея, такъ какъ положеніе равновѣсія, именно на одной прямой съ точкой привѣса, будетъ самымъ низкимъ изъ всевозможныхъ положеній. Поэтому данная масса при всякомъ другомъ положеніи можетъ и должна опускаться къ положенію равновѣсія. Легко замѣтить, что положеніе равновѣсія или покоя характеризуется именно тѣмъ, что всякое сосѣднее съ нимъ положеніе можетъ быть достигнуто только съ поглощеніемъ работы и что поэтому всякое другое положеніе характеризуется тѣмъ, что масса сама стремится передвигаться изъ этого положенія въ положеніе равновѣсія, и, если масса вообще подвижна, то она и движется на самомъ дѣлѣ.

Разсматриваемый нами прогрессъ науки заключается именно въ томъ, что подобнаго рода устойчивыя состоянія равновѣсій могутъ существовать, какъ оказалось, не только въ механическихъ, но и во всякихъ другихъ системахъ. Заключать отсюда, что всѣ эти системы должны быть поэтому механической природы, очевидно логически не обоснованно, такъ какъ тогда сначала нужно было бы доказать, что никакія другія системы кромѣ механическихъ такимъ свойствомъ не обладаютъ. Такимъ образомъ, мы выразимъ всю совокупность фактовъ общѣе и лучше, если мы скажемъ, что рѣчь здѣсь идетъ о чрезвычайно общемъ свойствѣ всевозможныхъ энергетическихъ системъ, причемъ совершенно безразлично, какую форму энергія мы имѣемъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ.

Что касается, далѣе, неустойчиваго и безразличнаго состоянія равновѣсія, то первое—неустойчивое есть только теоретическая абстракція и въ реальныхъ системахъ никогда не существуетъ, а потому его можно оставить безъ разсмотрѣнія. Видѣ, какъ извѣстно, неустойчивой системой называютъ такую, у которой самой по себѣ нѣтъ, собственно, стремленія измѣняться ни въ ту, ни въ другую сторону, но за то такое стремленіе появляется у нея при малѣйшемъ намѣненіи ея состоянія и это стремленіе становится все сильнѣе и сильнѣе, чѣмъ дальше система удаляется отъ состоянія равновѣсія. Такъ какъ мы ни въ коемъ случаѣ не можемъ построить такой системы, которая не была бы подвержена никакимъ рѣшительно воздѣйствіямъ,—механическимъ, термическимъ или электрическимъ колебаніямъ окружающаго никогда не могутъ быть совершенно исключены,—то, слѣдовательно, фактически мы никогда не имѣемъ дѣла съ неустойчивымъ равновѣсіемъ въ тѣсномъ смыслѣ этого слова.

Безразличное равновѣсіе, наоборотъ, встрѣчается очень часто. Свойства безразличнаго и устойчиваго равновѣсія не исключаютъ другъ друга. Любое устойчивое равновѣсіе безразлично по отношенію къ такимъ измѣненіямъ, которыя не вызываютъ собою работы даннаго рода энергіи. Такъ напримѣръ, нашъ грузъ, подвѣшенный на ниткѣ, находится въ безразличномъ состояніи по отношенію къ термическимъ и электрическимъ явленіямъ. Собственно говоря, терминомъ „безразличное“ опредѣляютъ преимущественно такія равновѣсія, при которыхъ измѣненія, связанныя въ другихъ, сходныхъ системахъ съ работой, здѣсь ея не вызываютъ. Покоящійся на плоскости шаръ называютъ, напримѣръ, системой въ безразличномъ состояніи, такъ какъ здѣсь измѣненія положенія тѣла, въ отличіе отъ всѣхъ другихъ вѣсомыхъ системъ, не вызываютъ работы.

Въ химическихъ системахъ подобнаго рода безразличныя равновѣсія не рѣдки. Двѣ фазы какаго-нибудь однороднаго вещества, существующія другъ подле друга, находятся, напримѣръ, въ такомъ безразличномъ равновѣсіи по отношенію къ относ-

тельному и абсолютному количеству каждой изъ нихъ. Если ледъ и вода находятся одновременно при 0° , то можно любое количество льда перевести въ воду или воду въ ледъ, не нарушая этихъ равновѣсія. Вода и паръ ея при 100° и атмосферномъ давленіи тоже находятся въ безразличномъ равновѣсії. Сосудъ, въ которомъ находится эта система можно увеличивать или уменьшать; если при этомъ слѣдить за притокомъ или отдачей тепла, такъ чтобы температура и давленіе системы не измѣнялись, то паръ и вода, въ смыслѣ относительнаго количества каждаго изъ нихъ, будутъ принимать каждое новое положеніе и у нашей системы не будетъ, такимъ образомъ, никакого стремленія измѣняться, чтобы вернуться къ первоначальному положенію.

Если же, теперь, систему изолировать отъ отдачи и притока тепла, то она будетъ находиться въ устойчивомъ равновѣсії. При уменьшеніи объема будетъ происходить нагрѣваніе системы, а, слѣдовательно, и повышеніе давленія, которое будетъ уже оказывать сопротивленіе дальнѣйшему сжатію. При увеличеніи объема, наоборотъ, будетъ происходить охлажденіе и наступающее уменьшеніе давленія точно такъ же явится противодѣйствіемъ дальнѣйшему увеличенію объема. Если, наоборотъ, поддерживать постояннымъ объемъ и приводить къ системѣ тепло, то жидкость будетъ испаряться; приводимое тепло при этомъ потребляется и, такимъ образомъ, происходящее въ системѣ измѣненіе противодѣйствуетъ насильственному повышенію температуры. Наконецъ, если уводить тепло, то происходящее сгущеніе паровъ и освобождающаяся при этомъ теплота испаренія равнымъ образомъ противятся угрожающему пониженію температуры.

Наши разсужденія привели насъ къ самой сути интересующаго насъ закона и его примѣненій. Очевидно, что устойчивое равновѣсіе характеризуется тѣмъ, что при всякой попыткѣ произвести въ системѣ какія-нибудь измѣненія, въ ней наступаютъ такія реакціи, которыя стремятся ослабить послѣдствія этихъ измѣненій и привести систему въ ея первоначальное состояніе. Не менѣе ясно и то, что здѣсь дѣло не въ какихъ-ни-

будь таинственныхъ и не связанныхъ съ другими фактами особенностяхъ, а въ простомъ физическомъ опредѣленіи состоянія равновѣсія, къ которому и относится нашъ законъ.

Одно изъ наиболее элегантныхъ примѣненій этого закона состоитъ въ опредѣленіи кривой растворимости. Известно, что растворимость различныхъ веществъ въ какомъ-нибудь растворителѣ иногда увеличивается съ повышеніемъ температуры, иногда уменьшается; послѣдній случай встрѣчается сравнительно рѣже. Другими словами, между растворяющимся веществомъ и растворителемъ устанавливается равновѣсіе, измѣняющееся съ температурой. Возьмемъ теперь какую-нибудь такую систему при определенной температурѣ и зададимся вопросомъ, что будетъ происходить, если мы, сообщая тепло, захотимъ повысить температуру нашей системы. Ответъ, даваемый нашимъ закономъ, будетъ: произойдетъ то, что будетъ противодействовать повышенію температуры. Слѣдовательно, если дальнѣйшее раствореніе вещества сопровождается пониженіемъ температуры, то и будетъ происходить дальнѣйшее раствореніе. Въ противномъ случаѣ, т. е. если раствореніе сопровождается нагреваніемъ, то при насильственномъ повышеніи температуры будетъ выдѣляться вещество изъ раствора.

При опытной проверкѣ этого закона встрѣтились съ особенно интереснымъ случаемъ; былъ найденъ такой примѣръ, гдѣ дѣло обстояло совсѣмъ иначе, чѣмъ ему слѣдовало бы по закону,—это было съ хлористой мѣдью и водою. Исслѣдованія *Тамсена* показали, что хлористая мѣдь растворяется въ водѣ со слабымъ выдѣленіемъ тепла, и несмотря на это, растворимость ея въ водѣ съ повышеніемъ температуры не уменьшается, а увеличивается. Это кажущееся противорѣчіе объяснилось тѣмъ, что выдѣленіе тепла происходитъ, когда соль растворяется въ очень большомъ количествѣ воды. Въ данномъ же случаѣ вопросъ въ томъ, будетъ ли происходить поглощеніе или выдѣленіе тепла именно при *дальнѣйшемъ* раствореніи соли въ данныхъ условіяхъ т. е. при раствореніи соли въ растворѣ, насыщенномъ уже при болѣе низкой

температурѣ. Опытъ показалъ, что здѣсь имѣеть мѣсто первое т.-с. поглощеніе тепла; такимъ образомъ, это кажущееся пораженіе закона превратилось въ особенно убѣдительное подтвержденіе его.

Если принципъ нарушенія равновѣсія даетъ намъ, такимъ образомъ, свѣдѣнія обо всѣхъ явленіяхъ, связанныхъ съ измѣненіемъ условій равновѣсія, то, наконецъ, сами эти условія равновѣсія равновѣсія вплоть до константы равновѣсія мы получимъ изъ закона *дѣйствія массъ*. Въ исторіи этого вопроса уже было указано, какъ этотъ законъ, по которому дѣйствіе каждаго вещества пропорціонально его концентрации, былъ сначала въ видѣ предположенія высказанъ *Венцелемъ* для скоростей реакцій, а *Бертолли* для явленій равновѣсія, какъ затѣмъ много позднее онъ былъ экспериментально подтвержденъ *Гульдбергомъ* и *Вааге* съ одной стороны и *Юліусомъ Томсеномъ* и его послѣдователями съ другой.

Примѣненіе термодинамики къ химическимъ равновѣсіямъ въ газахъ даетъ тотъ же самый законъ, какъ это было доказано въ первый разъ *Горстманномъ*, а затѣмъ подробнѣе и глубже *Виллардомъ Джиббсомъ*. Благодаря открытію *ван'т-Гоффа*, что газовые законы безъ всякихъ измѣненій приложимы къ раствореннымъ веществамъ и къ производимому ими осмотическому давленію, оказалось возможнымъ чрезвычайное расширеніе области примѣненія закона дѣйствія массъ, такъ какъ онъ сталъ теперь относиться не только къ немногимъ газамъ, а и къ безчисленнымъ раствореннымъ веществамъ.

Правда, одновременно выяснились и границы примѣнимости этого закона. Такъ какъ его выводъ основанъ на правильности формулы $pv=RT$, то онъ не приложимъ уже къ такимъ состояніямъ газа или раствора, гдѣ сама эта формула не является уже больше выраженіемъ доступныхъ непосредственному измѣренію свойствъ, т.-е. законъ дѣйствія массъ приложимъ только къ разбавленнымъ растворамъ и газамъ и тѣмъ точнѣе, чѣмъ разбавленнѣе эти системы. Другими словами, законъ дѣйствія массъ такой же предѣльный законъ, какъ и сама формула $pv=RT$.

Здѣсь вполне естественно коснуться теорій *фанъ-деръ-Ваальса* (стр. 69) и ея приложений къ этимъ случаямъ; однако въ данномъ случаѣ мы имѣемъ передъ собою болѣе сложные соотношенія, чѣмъ въ простыхъ газахъ, такъ какъ въ реагирующихъ системахъ присутствуетъ обыкновенно по крайней мѣрѣ два вещества. Теорія же такихъ состояній не разработана еще настолько, чтобы лечь въ основаніе изслѣдованій подобныхъ вопросовъ.

Но, если въ этомъ направленіи существуетъ ограниченіе для примѣнимости закона дѣйствія массъ, то съ другой стороны область его примѣненія была значительно расширена, когда оказалось, что *іоны*, и по отношенію къ законамъ осмотического давленія, и по отношенію къ закону дѣйствія массъ ведутъ себя совершенно такъ же, какъ и всѣ другія вещества. Вслѣдствіе этого явилась возможность подчинить законамъ химической механики все, относящееся къ растворамъ солей и, такимъ образомъ, нашли себѣ объясненіе многочисленные факты, которые до тѣхъ поръ были, правда, извѣстны, но разсматривались вѣтъ всякой зависимости отъ другихъ фактовъ и, какъ таковыя, заносились въ лѣтописи науки.

Кромѣ общаго или теоретическаго успѣха при этомъ оказались и практическіе результаты. Такъ удалось, напримѣръ, разработать вполне достаточную, широко охватывающую теорію реакцій, которыми до этого умѣли только пользоваться для качественного и количественнаго опредѣленія веществъ въ *аналитической химіи*.

На томъ или другомъ примѣрѣ можно дать объ этихъ успѣхахъ закона дѣйствія массъ только очень приблизительное понятіе, такъ какъ фактически почти вся современная неорганическая химія представляетъ изъ себя область примѣненія этой части химической механики т. е. *равновѣсія іоновъ* или электрохимическаго равновѣсія.

Первымъ примѣромъ мы возьмемъ вопросъ о *силѣ кислотъ* и основаній,—вопросъ, который съ самаго начала, какъ мы уже видѣли это изъ историческаго обзора, занималъ центральное положеніе среди всего, касающагося кислотъ и основаній. Уже было

рассказано, что впервые *Томсенъ* научилъ опредѣлять съ помощью термохимическихъ методовъ состояніе веществъ въ гомогенномъ растворѣ, не нарушая при этомъ равновѣсія. Такимъ образомъ онъ установилъ, что существуютъ кислоты различной силы и что, напримѣръ, соляная кислота приблизительно въ два раза сильнѣе сѣрной. При этомъ, естественно, возникъ вопросъ, не зависитъ ли это соотношеніе отъ того основанія, изъ за котораго данныя кислоты конкурируютъ, и *Томсенъ* заключилъ изъ своихъ опытовъ о существованіи такой зависимости.

Когда же опыты были произведены другими, болѣе быстрыми, а отчасти и болѣе точными методами, то оказалось, что эта зависимость отъ природы основанія—только кажущаяся и происходитъ изъ тѣхъ или другихъ особенныхъ осложненій и что сила кислоты, какъ она при одновременномъ дѣйствіи двухъ кислотъ проявляется въ различной степени соединенія каждой изъ нихъ съ даннымъ основаніемъ, является характернымъ свойствомъ кислоты и не зависитъ отъ присутствующаго основанія.

Далѣе обнаружилось, что и въ громадномъ числѣ другихъ случаевъ, гдѣ кислоты функционируютъ ихъ кислыми свойствами, между различными кислотами получаютъ точно такія же численные соотношенія. Другими словами, явилась возможность установить для силы кислотъ константы, постоянныя величины, какъ это было сдѣлано въ свое время для эквивалентныхъ вѣсовъ, и тогда взаимное сродство кислоты къ основанію можно выразить произведеніемъ изъ ихъ силъ, подобно тому, какъ эквивалентный вѣсъ соли выражается суммой эквивалентныхъ вѣсовъ кислоты и основанія.

Въ такомъ положеніи находилось дѣло, когда *Аррениусъ* выступилъ со своими первыми публикаціями, которыя привели его въ послѣдствіи къ установленію теоріи іоновъ. Въ этихъ работахъ онъ выхватилъ уже напередъ существенные элементы своей будущей теоріи и пришелъ между прочимъ къ такому заключенію, что сила кислотъ и основаній должна быть пропорціональна ихъ электропроводности.

Знаніе этого послѣдняго свойства въ то время (1885) было

еще такъ незначительно, что *Аррениусъ* едва смогъ найти въ литературѣ съ полдюжины кислотъ, у которыхъ были установлены оба свойства—сила и электропроводность. Съ этими кислотами его предсказаніе согласовалось, по крайней мѣрѣ, въ смыслѣ послѣдовательности кислотъ и даже въ смыслѣ одного и того же порядка величинъ. Однако, не долго дѣло оставалось такъ: со стороны другихъ ученыхъ было точно такъ же обращено вниманіе на параллелизмъ этихъ двухъ свойствъ и вскорѣ же оказалось возможнымъ привести болѣе тридцати случаевъ, изъ которыхъ вытекало, что то общее свойство кислотъ, которое называли ихъ „силою“, на самомъ дѣлѣ настолько точно пропорціонально электропроводности, насколько можно было только ожидать.

Но здѣсь возникло затрудненіе. Электропроводность кислотъ, согласно данному раньше (стр. 135) опредѣленію этого понятія, оказывается величиной непостоянной,—она измѣняется съ разбавленіемъ. Измѣненіе это не у всѣхъ кислотъ одинаково: у сильныхъ (или хорошо проводящихъ токъ, что согласно указанному выше параллелизму, одно и то же)—относительная сила кислоты и электропроводность почти не зависятъ отъ разбавленія, у слабыхъ же эти величины съ разбавленіемъ сильно увеличиваются. При этомъ выяснилось, что это увеличеніе во всѣхъ случаяхъ происходитъ по одному и тому же закону, такъ что вліяніе разведенія можетъ быть представлено для всѣхъ кислотъ одной и той же кривой съ координатами—разбавленіе и электропроводность, необходимо только для каждой кислоты выбрать особую единицу разбавленія. Другими словами, если приготовить растворы двухъ кислотъ такъ, чтобы они показывали одинаковую электропроводность (причемъ, конечно, разбавленіе ихъ должно быть выбрано соответственно различнымъ), то эта одинаковость электропроводности сохраняется и дальше, если обѣ кислоты еще больше разводить или, наоборотъ, концентрировать въ одинаковыхъ отношеніяхъ. Особый рядъ опытовъ показалъ далѣе, что эта правильность относится не только къ электропроводности, но и вообще къ „силѣ“ кислотъ, въ приведенномъ выше смыслѣ. Этого

нужно было, собственно, ожидать на томъ же основаніи, какъ и изъ объёмнаго закона *Гей-Люссака* можно было напередъ заключить о существованіи общаго газоваго закона (стр. 55).

Всѣ эти закономѣрности разомъ нашли себѣ объясненіе, когда въ 1887 г. *Аррениусъ* опубликовалъ свою *теорію электролитической диссоціаціи* (стр. 138). Если разсматривать іоны, какъ самостоятельныя вещества, то можно, основываясь на законѣ химическаго дѣйствія массъ, выразить въ видѣ алгебраической формулы химическое равновѣсіе между іонами и недиссоциированной частью кислоты. Эта формула заключаетъ въ себѣ всѣ тѣ соотношенія, которыя были найдены на опытѣ и касались вліянія разбавленія на электропроводность и силу, какъ каждой кислоты въ отдѣльности, такъ и взаимной связи въ этомъ же смыслѣ между различными кислотами ¹⁾.

То обстоятельство, что всѣ кислоты въ мѣкоторыхъ отношеніяхъ имѣютъ общія свойства, напр., имѣютъ кислый вкусъ, окрашиваютъ лакмусъ въ красный цвѣтъ, все это оказалось просто свойствомъ ихъ общей составной части, *іона водорода*; различная степень, въ которой различныя и различно разбавленныя кислоты проявляютъ эти ихъ общія свойства, — ихъ „силу“, — соответствовала, какъ оказалось, просто содержанію въ нихъ іона водорода.

Однимъ словомъ, въ исторіи науки рѣдки были такіе случаи, когда бы опытъ и теорія, возникшіе совершенно независимо другъ отъ друга, такъ хорошо и точно согласовались, какъ это было здѣсь.

Такие результаты могли, дѣйствительно, заставить повѣрить невѣрующаго и число химиковъ, рѣшавшихся увидѣть въ этихъ изслѣдованіяхъ не „теоретическую“ гимнастику ума просто, а дѣйствительный, и къ тому же значительный, основанный на

¹⁾ Эта формула была выведена *В. Оствальдомъ* и называется „закономъ разведенія Оствальда“.

опытъ вкладъ въ науку, возростало съ каждымъ днемъ. Сначала, правда, это были исключительно молодые ученые, которые съ 1887 года, общаго года рожденія теорій *ван'т-Гоффа* и *Аррениуса*, присоединились къ новому движению. Если имъ и не пришлось такъ худо, какъ въ свое время *Гарвею* (*Harvey*), открывшему кровообращеніе, который изъ-за своего открытія и активнаго противодѣйствія своихъ коллегъ долженъ былъ лишиться блестящей практики врача и который не могъ привлечь на свою сторону ни одного изъ врачей старше сорока лѣтъ, то все-таки и здѣсь въ продолженіи цѣлаго ряда лѣтъ пришлось вести горячую борьбу, чтобы завоевать хотя бы сколько-нибудь серьезное вниманіе къ этимъ новымъ работамъ. Однако наше горячее время наряду съ его отрицательными сторонами имѣетъ въ этомъ отношеніи и преимущества: теперь ужъ не такъ необходимо, чтобы великій ученый умрала непрізнаннымъ съ тѣмъ, чтобы послѣ этого обнаруживалось значеніе его изслѣдованій. Правда, и по сегодня еще всякое крупное завоеваніе, особенно, если оно касается не открытія какихъ-нибудь новыхъ поразительныхъ фактовъ, а глубокаго разъясненія старыхъ и, казалось бы, очень хорошо азвѣстныхъ, имѣетъ обыкновенно свой скрытый періодъ и почти при каждомъ такомъ дарѣ человечеству мнѣ пришлось въ своемъ историческомъ обзорѣ замѣчать, что среди современниковъ данное открытіе оставалось совершенно безъ вниманія; но за то теперь этотъ скрытый періодъ сдѣлался все-таки много короче прежняго и мы находимся сейчасъ въ гораздо болѣе счастливомъ положеніи въ томъ смыслѣ, что мы имѣемъ возможность воздавать нашимъ духовнымъ вождямъ, когда мы, наконецъ, прониклись величіемъ ихъ дѣятельности, должную благодарность за сдѣланныя ими завоеванія въ наукѣ все-таки еще при жизни ихъ.

Далеко не одинъ только вопросъ о средствѣ кинетотъ былъ разрѣшенъ этимъ путемъ т. е. сталъ доступенъ непосредственному вычисленію на основаніи нѣсколькихъ константъ. Такимъ же образомъ было выяснено равновѣсіе и въ соляхъ.

Подобно тому, какъ общимъ опредѣленіемъ силы кислотъ является ихъ концентрація относительно іоновъ водорода, точно такъ же концентрація іоновъ гидроксила опредѣляетъ собою силу основанія. Наконецъ, у солей, гдѣ степень диссоціаціи приблизительно одинакова, такимъ опредѣляющимъ факторомъ выступаетъ ихъ *растворимость*, значеніе которой было усмотрѣно уже *Берталле*.

Естественно спросить, нѣтъ ли и здѣсь такого же общаго перехода отъ солей ко всемъ вообще химическимъ соединеніямъ, подобнаго тому, который выяснился относительно соединительныхъ вѣсовъ (стр. 38). Формально возможно, конечно, установить условія равновѣсія для всехъ, какъхъ угодно, химическихъ системъ, но, если для разбавленнаго состоянія функцію дѣйствія вещества, отъ которой и зависятъ равновѣсіе, можно принять просто пропорціональной концентраціи его, то въ сгущенныхъ системахъ, какъ, наиримѣръ, концентрированныхъ растворахъ или смѣсяхъ чистыхъ веществъ вовсе безъ растворителя, намъ еще не хватаетъ знанія этой функціи. Здѣсь мы должны пока довольствоваться одними опытными данными, которыя развѣ только что даютъ возможность набросать сравнительно грубую схему* существующихъ отношеній.

Такимъ образомъ, передъ нами открывается широкій просторъ сперва для терпѣливаго исслѣдованія, которое снабдило бы насъ необходимымъ матеріаломъ, а затѣмъ въ будущемъ—и для крутыхъ открытій, которыя позволятъ намъ соединить во едино всѣ многочисленныя отдѣльныя факты и представить ихъ, какъ частные случаи общихъ законовъ. Если же принять во вниманіе, что систематическое изученіе химическаго равновѣсія ведется сравнительно небольшимъ количествомъ лицъ и не такъ давно и что массовый научный трудъ, какъ онъ существуетъ, напр., въ органической химіи, здѣсь евосімъ еще и не организованъ, то не трудно видѣть, что недалекое будущее, быть можетъ, подаритъ насъ еще большими неожиданностями.

Химическая динамика.

Лекція седьмая.

Хотя химическая кинетика или учение о скорости химических превращеній обнимаетъ собою явленіе гораздо болѣе общее, чѣмъ ученіе о химическомъ равновѣсіи, все же статика химіи, подобно статикѣ въ механикѣ, развилась много раньше, чѣмъ динамика. Въ обоихъ случаяхъ это зависитъ отъ того, что представленіе о явленіи, протекающемъ во времени, относится къ измѣняющимся стадіямъ явленія и поэтому болѣе сложно, чѣмъ статика, которая предполагаетъ, что эти измѣняющіяся стадіи уже пройдены.

Тѣмъ не менѣе первая попытка уловить закономерность измѣняющихся химическихъ явленій отодвинетъ насъ въ очень ранній періодъ историческаго развитія. Онъ связанъ съ именемъ *Венцеля*, который, слѣдовательно, и самъ по себѣ вполне заслуживаетъ своей славы, помимо того (стр. 37) не принадлежащаго, но приписываемаго ему, хотя и безъ его вины, закона эквивалентныхъ количествъ. При обсужденіи закона дѣйствія массъ (стр. 159) уже шла рѣчь о замѣчательной идеѣ Венцеля измѣрять скорости дѣйствія различныхъ кислотъ на металлы (при постоянной формѣ и величинѣ поверхности металла) и выводить отсюда заключеніе о силѣ или сродствѣ кислотъ. Было разсказано такъ же, насколько правильно и рационально *Венцель* сумѣлъ обдумать всѣ условія предлагаемаго имъ опыта. Къ сожалѣнію, исторія сохранила намъ только самое предложеніе, а не выполненіе его. Тщетно я просматривалъ произведенія *Венцеля*, не ставилъ ли онъ дѣйствительно измѣренія скоростей реакцій по своему способу; но я ничего не могъ найти. Такимъ обра-

зомъ, приходится предполагать, что, быть можетъ, *Венцель* и ставилъ опыты, но, или они давали несогласные между собою результаты, или не оправдали его какихъ-либо ожиданій и поэтому онъ отказался отъ ихъ публикаціи. Вѣдь мы же знаемъ, что вопросы, стоящіе въ связи съ раствореніемъ металловъ въ разбавленныхъ кислотахъ, и по сегодня нельзя еще считать рѣшенными съ кинетической точки зрѣнія и что здѣсь предстоитъ еще выяснитъ нѣкоторыя соотношенія общаго характера, которыя намъ въ настоящее время далеко еще не понятны.

Послѣ этого полнаго надеждъ начала, которому не доставало только экспериментальной обработки, чтобы и въ это равнее время принести уже плоды, наступаетъ очень длинная пауза, только одинъ разъ прерванная отдѣльными замѣчаніями теоретическаго характера. Въ „химической статкѣ“ *Бертолле* упоминается о медленныхъ химическихъ процессахъ, какъ о явленіяхъ „распространенія“ химическихъ реакцій, причемъ послѣднее ставится въ параллель съ распространеніемъ тепла. Замѣчательна аналогія, которую проводилъ *Бертолле* между наблюдаемыми имъ химическими явленіями и потерей тепла излученіемъ, такъ называемой, виѣшней теплопроводностью. Для этого явленія *Ньютономъ* установленъ законъ, по которому количество излучаемаго тепла пропорціонально наличной разности температуръ, откуда съ помощью математическаго анализа выводится, что скорость охлажденія пропорціональна логарифму времени. Дѣйствительно, по крайней мѣрѣ формально, таковъ же законъ и наиболѣе простыхъ химическихъ явленій, если скорость ихъ поставить въ параллель со скоростью охлажденія. Однако у *Бертолле* мы совершенно не находимъ еще общаго опредѣленія самого понятія скорости реакцій и только, спустя столѣтія, это понятіе вводится рациональнымъ путемъ въ химию

Это произошло, благодаря фундаментальной работѣ одного точно такъ же оставшагося впоследствии совершенно неизвѣстнымъ ученаго по имени *Вильгельми* (*Wilhelmy*). Ничто болѣе ясно не знаменуетъ собою новизны общей химіи, какъ признанной уже науки, чѣмъ такая

малая извѣстность ея великихъ именъ. Въ то время какъ основатели астрономіи являются извѣстными всѣмъ историческими личностями и незнакомство съ такими именами, какъ *Коперникъ*, *Кеплеръ* и *Ньютонъ*, служитъ признакомъ почти невысказанной необразованности, такія имена какъ *Рихтеръ*, *Венцель*, *Вильгельми* не извѣстны и „образованный“ человѣкъ сталъ бы съ улыбкой или негодованіемъ открещиваться, если бъ его убѣждали, что онъ и объ этихъ людяхъ долженъ что-нибудь знать. Да собственно говоря, можно выразить нѣкоторое опасеніе, какъ бы не нашлось и не мало дѣльных химиковъ, считающихъ себя знатоками своего дѣла и пользующихся такой славой, которые, несмотря на это, очутились бы въ неловкомъ положеніи, если бъ имъ стали рассказывать о гениальной проницательности одного или фундаментальной работѣ другого изъ этихъ корифеевъ общей химіи.

Вильгельми былъ физикъ изъ круга молодого берлинскаго физическаго общества, къ которому принадлежали *Гельмгольцъ*, *Брюкке*, *Видеманнъ*, *Манусъ* и др. и изъ котораго въ значительной своей части распространялось дальнѣйшее развитіе физики въ Германіи. *Вильгельми* былъ довольно богатый человѣкъ и любитель науки; онъ не состоялъ профессоромъ ни одного изъ университетовъ и охотно тратилъ свои средства на всякіе новые и интересные аппараты. Среди другихъ приборовъ онъ приобрѣлъ поляриметръ, примѣненіе котораго для опредѣленія концентрации растворовъ сахара было какъ разъ тогда разработано въ пространнхъ и разностороннихъ трудахъ французскаго физика *Бю* (Biot 1774—1862). *Бю* въ сдѣланной имъ совместно съ *Регнозъ* работѣ показалъ, что превращеніе тростниковаго сахара въ другіе виды сахара (инвертированный сахаръ) въ растворѣ, содержащемъ кислоту, легко можно прослѣдить безъ всякаго вторженія въ реагирующую систему, наблюдая просто оптическое вращеніе раствора, и указалъ далѣе на интересъ, который связанъ съ подробнымъ изученіемъ этого процесса. *Вильгельми* поглядѣлъ на это удивительное явленіе въ своемъ прекрасномъ новомъ аппаратѣ и при своемъ математическомъ и

теоретическомъ складѣ ума сейчасъ же воспользовался случаемъ, чтобы этимъ удобнымъ и пріятнымъ способомъ проникнуть въ доселѣ неизвѣстную область. Конечно, для этого ему сперва необходимо было пробить дорогу: такъ онъ и сдѣлалъ, а именно, принялся за выработку необходимыхъ понятій.

Намъ, идущимъ по проторенной уже дорогѣ, кажется довольно легкой задачей открыть такимъ путемъ законы инверсій,—стоитъ только посмотрѣть, какъ зависить скорость реакціи отъ количества сахара, и дѣло сдѣлано. Однако здѣсь не принято во вниманіе, что само понятіе скорости реакціи еще не было тогда выработано и что оно могло возникнуть впервые только путемъ извѣстнаго предрѣшенія несуществующаго еще результата.

Подобно тому, какъ химикъ, который ищетъ въ своей реакціонной смѣси или въ какой-нибудь природной массѣ новыхъ веществъ или, наконецъ, желаетъ синтетически получить неизвѣстный еще продуктъ, долженъ направлять свою работу, предугадывая заранѣе и имѣя, такимъ образомъ, въ виду свойства новаго вещества, которыхъ онъ еще совсѣмъ не знаетъ, точно такъ же и теоретикъ приходится создавать въ новой области то или другое понятіе, не зная еще заранѣе, будетъ ли это понятіе наиболее подходящимъ. Чрезвычайное дарованіе, которое обыкновенно называютъ геніальностью, обнаруживается въ этихъ случаяхъ въ какомъ-то инстинктивномъ выборѣ именно тѣхъ приемовъ, которые затѣмъ прамѣйшимъ путемъ водуть къ намѣченной дѣли. Въ дѣйствительности такой химическій или вообще научный инстинктъ состоитъ въ рядѣ заключеній по аналогіи, детали котораго, можетъ быть, и не проникаютъ изслѣдователю въ сознаніе. Подобныя операциі ума не только возможны, но чрезвычайно часты и потому очень важны; въ этомъ можно убѣдиться изъ всевозможныхъ областей умственнаго творчества. Когда опытному живописцу приходится рѣшать задачу, какъ получить опредѣленный тонъ, смѣшивая основныя краски, то вѣдь онъ никогда не говоритъ себѣ: нужно взять красную охру съ ультрамаринномъ и прибавить кремзерскихъ бѣлизилъ; нѣтъ, его инстинтъ сама беретъ нужныя ей краски и онъ дѣлаетъ такимъ

образомъ свою смѣсь, думая въ это время сознательно, быть можетъ, совершенно о другихъ вещахъ. Точно такъ же сконцентрируются у изслѣдователя съ помощью хорошей и быстро функционирующей памяти (безъ которой и намыслимъ, собственно, успѣшный изслѣдователь) опытные умозаключенія, отдѣльныя стадіи которыхъ и не доходятъ до сознанія, и результатомъ этого процесса является уже не мысль сама, а непосредственно произведенная опытная операція.

Въ разсматриваемомъ нами случаѣ самую существенную часть творческой работы, связанной съ открытіемъ основныхъ законовъ химической кинетики, нужно видѣть, слѣдовательно, въ созданіи основнаго понятія *скорости реакціи*. Подъ химической скоростью подразумѣваютъ отношеніе между измѣненіемъ концентрации и потребнымъ для этого измѣненія временемъ. Въ обычномъ опредѣленіи говорится объ отношеніи количества превращеннаго вещества ко времени. Но отсюда бы слѣдовало, что если мы раздѣлимъ реагирующую систему на двѣ части въ отношеніи 1: 3, то скорость реакціи во второй части будетъ въ три раза больше, чѣмъ въ первой, такъ какъ въ одно и то же время тамъ превращается втрое большее количество вещества. Но, конечно, не это мы разумѣемъ подъ скоростью реакціи. Слѣдовательно, рѣчь здѣсь идетъ объ *относительныхъ* количествахъ т. е. о количествахъ, отнесенныхъ къ какой-нибудь единицѣ. Такой наиболѣе цѣлесообразной единицей является единица объема. Вліяніе объема уже ясно сознавалось *Венцелемъ*, когда онъ высказывалъ положеніе, что при прочихъ равныхъ условіяхъ дѣйствующее вещество для обнаруженія одинаковаго дѣйствія требуетъ тѣмъ больше времени, чѣмъ больше это вещество разбавлено.

Изъ такого же точно положенія исходилъ и *Вилгельми* въ изслѣдуемомъ имъ процессѣ инверсіи сахара. Онъ принялъ, что въ остающемся постояннымъ объемѣ его подкисленнаго раствора сахара скорость превращенія пропорціональна концентрации неизмѣнявшагося еще тростниковаго сахара, такъ что пре-

вращающееся въ единицу времени количество пропорціонально присутствующему въ каждый данный моментъ количеству сахара или, иными словами, въ единицу времени превращается всегда одинаковая часть наличнаго количества. Если чрезъ Z обозначить концентрацію находящагося въ моментъ T въ растворѣ сахара, чрезъ dZ количество, превращаемое во время dT , то сдѣланное выше допущеніе выразится такъ: $dZ/dT = kZ$, гдѣ k —постояннак, зависящая отъ различныхъ условій, которыя во время данной реакціи принимаются неизмѣняющимися.

При сравненіи произведенныхъ измѣреній съ этой формулой получилось превосходное согласіе и даже медленное измѣненіе температуры во время опыта удалось подмѣтить по соответствующему измѣненію скорости реакціи.

Вильгельми задался сейчасъ же вопросомъ, не является ли законность, найденная имъ для инверсіи сахара, общей. Отвѣтъ на это былъ утвердительный; и на самомъ дѣлѣ, при составленіи уравненія скорости реакціи онъ не принималъ во вниманіе никакихъ специальныхъ предположеній, которыя зависѣли бы отъ особенности именно данной, изслѣдуемой имъ реакціи; онъ исходилъ изъ того общаго положенія, что скорость реакціи самымъ простымъ, самымъ элементарнымъ образомъ зависитъ отъ участвующаго вещества, а именно, что скорость пропорціональна его концентраціи. Это было такое же самое допущеніе, которое болѣе чѣмъ 70-ю годами раньше сдѣлалъ *Венцель*, къ сожалѣнію, не подтвердивъ его опытно. Изъ того, что *Венцель* имѣлъ тогда въ виду совершенно иные процессы, чѣмъ инверсія сахара, которой въ то время и не знали, видно между прочимъ, насколько общій характеръ имѣетъ это допущеніе.

Если спросить, почему потребовалось такъ много времени, пока эта простая вещь могла быть вообще открыта, то на это придется отвѣтить, что въ теченіе всего рассматриваемаго періода научная химія занималась совершенно другими вопросами и работами. То была область совершенно иныхъ методовъ работы, совершенно иныхъ идей, которыми жили химики того вре-

мени, да и теперь какому-нибудь крупному химику, сдѣлавшемуся крупнымъ своими работами въ томъ направленіи, только та химія и представляется настоящей или чистой химіей. Что касается работъ надъ такими проблемами, какъ, напр., изложенная выше, то за ними, правда, готовы признать теоретическое „благое желаніе“ и даже извѣстное право претендовать на соответствующее мѣсто въ обширной области человѣческаго знанія, но подъ строгимъ условіемъ, чтобы такими посторонними наслоеніями не осквернился духъ чистой химіи.

Другое основаніе медленному развитію этихъ идей нужно искать въ томъ, что реакціи между солями, исключительно и разрабатывавшіяся въ прежнее время, протекають такъ быстро, что скорость ихъ до сихъ поръ вообще не могла быть измѣрена. Только органическая химія и познакомила насъ впервые болѣе или менѣе точно съ реакціями, протекающими медленно. Вся препаративная техника органической химіи характеризуется, собственно, такими приспособленіями, которыя позволяютъ произвести требуемое для увеличенія скорости реакціи повышеніе температуры, при чемъ такъ, чтобы не происходило одновременнаго испаренія летучихъ болѣею частью веществъ.

Не только одинъ *Вильгельми* выполнилъ свою фундаментальную работу на реакціи изъ органической химіи; мы увидимъ, что наъ нея же было взято и подавляющее большинство другихъ примѣровъ, на которыхъ развилась химическая кинетика. На самомъ дѣлѣ, среди неорганическихъ реакцій только и есть что процессы окисленія и восстановленія, у которыхъ мы находимъ сравнительно малую скорость и которые могутъ, слѣдовательно, служить объектомъ изслѣдованія съ точки зрѣнія химической кинетики.

Если теперь мы попытаемся представить себѣ то значеніе, которое можетъ имѣть точное знаніе законовъ скорости химическихъ реакцій, то наряду съ общимъ научнымъ интересомъ который заключается во всякомъ точномъ знаніи явленій природы, мы должны отмѣтить слѣдующее.

Съ одной стороны, для техники знаніе законовъ, управляющихъ

скоростью химических реакцій, является вопросом чрезвычайной важности, такъ какъ только при знаніи этихъ законовъ возможно овладѣть примѣняемыми въ каждомъ случаѣ реакціями. Особо важно это важно для медленно протекающихъ процессовъ, чтобы быть въ состояніи ихъ ускорить, такъ какъ и для химической индустріи, какъ и для всѣхъ, время—деньги.

Съ другой стороны, вся организація живыхъ существъ основана въ концѣ-то концовъ на взаимной регулировкѣ теченія химическихъ реакцій. Извѣстно вѣдь, что химическая энергія есть та форма, въ которой организмъ сохраняетъ весь запасъ всѣхъ формъ энергіи, которыми онъ оперируетъ и, слѣдовательно, всякое проявленіе дѣятельности организма сводится къ тому, что онъ съ той или другой, соответствующей наличкой въ данный моментъ цѣли скоростью превращаетъ химическую энергію въ другія формы. Насколько важно при этомъ точное соразмѣреніе скорости той или другой реакціи, лучше всего видно изъ тѣхъ сложныхъ приспособленій, которыми обладаютъ какъ разъ наиболѣе развитые организмы т. е. оба высшіе класса позвоночныхъ животныхъ для того, чтобы держать постоянной свою температуру. Состояніе это, для поддержанія котораго высшіе организмы тратятъ большую часть своей эпергін питанія и которое само-то по себѣ вовсе не необходимо для поддержанія жизни вообще, на что указываетъ, на примѣръ, существованіе холодно-кровныхъ, должно представлять особенную важность для отправления высшихъ функцій. Важность эту я усматриваю ни въ чемъ другомъ, какъ именно въ томъ, что при помощи этой высокой и постоянной температуры теченіе химическихъ реакцій во всѣхъ органахъ устанавливается и поддерживается на вполнѣ опредѣленныхъ и именно, наиболѣе цѣлесообразныхъ скоростяхъ. Новѣйшія изслѣдованія въ различныхъ областяхъ показали, что всевозможныя протекающія въ организмѣ реакціи, какъ напр., ритмъ біенія сердца, ассимиляція углекислаго газа, въ своемъ теченіи во времени подвержены точно такому же вліянію температуры, какъ и обыкновенныя химическія реакціи въ нашихъ лабораторныхъ опытахъ.

Это влияние температуры на скорость реакціи чрезвычайно велико. Врядъ ли есть какая-нибудь другая величина, которая такъ сильно измѣняется съ температурой, какъ скорость химическихъ реакцій: повышение температуры на 10 градусовъ увеличиваетъ скорость въ два раза, тогда какъ объемъ газа, гдѣ вѣдь то же влияние температуры сказывается очень замѣтно, при томъ же повышеніи температуры измѣняется всего на нѣсколько процентовъ, а для того чтобы объемъ газа увеличить вдвое, нужно повысить температуру на 273°.

Исслѣдованіе *Вильгельми* осталось совершенно незамѣченнымъ, какъ мы это уже привыкли видѣть на подобныхъ работахъ, хотя оно и было опубликовано въ довольно распространенныхъ „анналахъ физики“ *Понендорфа*, называвшихся тогда еще „анналами физики и химіи“. Не было оно извѣстно и позднѣйшимъ изслѣдователямъ, разрабатывавшимъ одинаковыя съ нимъ задачи; по крайней мѣрѣ, о немъ ничего не упоминалось и только въ послѣднее время, послѣ того, какъ эта отрасль знанія была настолько уже развита, что стали подумывать и объ исторіи ея, всплыла на свѣтъ эта основная работа *Вильгельми*. Кто знаетъ, не откроются ли когда-нибудь въ послѣдствіи въ какомъ-нибудь никогда не читанномъ фоліантѣ какой-нибудь академіи или какого-нибудь общества естествоиспытателей подобныя же, забытыя всѣми изслѣдованія, которыя увеличатъ еще одной главою древнѣйшую исторію химической кинетики.

Теперь пока назовемъ изъ дошедшей до насъ исторіи слѣдующую дальше работу, которая въ свое время точно такъ же была забыта, а затѣмъ обнаружена. Она касается того же вопроса, какъ и работа *Вильгельми*, т. е. инверсія тростяниковаго сахара; только измѣренія велись при помощи химическаго анализа (дѣйствіемъ фелинговой жидкости).

Авторы этой работы были *Левенталь* (Löwenthal) и *Ленссенъ* (Lepssen); свою статью они опубликовали въ 1852 г. въ „Журналѣ практической химіи“, но привлекли ею такъ же мало вниманія, какъ и *Вильгельми*. Съ другой стороны, они и не особенно выдвига-

лись своими какими-либо другими научными изслѣдованіями. Теоретически ихъ работы стоятъ далеко не на такой высотѣ, какъ у *Вильгельми*, ибо они и не пробовали установить какой-нибудь общій законъ скорости химическихъ реакцій. За то, правда, у нихъ приводится очень много отдѣльныхъ фактовъ относительно дѣйствія различныхъ кислотъ и различныхъ другихъ прибавокъ къ тростниковому сахару. Чтобы получить сравнимые результаты, эти изслѣдователи всегда ставили параллельные опыты, при чемъ изслѣдуемую реакцію пускали въ ходъ одновременно съ нормальной и одновременно прерывали; опыты, въ которомъ проинвертировалось большее количество сахара, содержалъ, слѣдовательно болѣе дѣятельный составъ.

Только третьей работѣ посчастливилось настолько привлечь вниманіе современниковъ, что вскорѣ же за ея опубликованіемъ она стала считаться достояніемъ признанной всѣми науки. Этому способствовало, какъ передовое имя самого изслѣдователя, такъ и предметъ, надъ которымъ изслѣдованіе производилось. Изслѣдователь этотъ былъ *М. Бертелло* (*M. Berthelot* 1827 — 1907), создавшій уже себѣ извѣстность цѣлымъ рядомъ важныхъ работъ изъ органической химіи; описываемую здѣсь работу *Бертелло* произвелъ въ сообществѣ съ *Péan de St. Gilles*. Материаломъ, изъ котораго черпались наблюденія, было соединеніе органическихъ кислотъ и алкоголей въ эфиры: реакція, имѣющая въ исторіи органической химіи то же значеніе, какъ образованіе солей въ исторіи общей химіи. Статьи, въ которыхъ были изложены эти обширныя изслѣдованія появились въ 1862—1863 годахъ.

Если смѣшать кислоту, напр. уксусную, съ алкоголемъ, напр., этиловымъ алкоголемъ, то, несмотря на формальное сходство образованія эфировъ съ образованіемъ солей, реакція пойдетъ здѣсь совершенно не такъ, какъ между кислотой и основаніемъ, которые моментально соединяются между собою; здѣсь же при обыкновенной температурѣ въ первое время нельзя даже и замѣтить никакой реакціи и только очень медленно начинается исчезаніе кислоты вслѣдствіе образованія эфира, какъ это можно установить титрованіемъ щелочью.

Если поддерживать температуру все время постоянной, то это явление все замедляющимся темпомъ будетъ продолжаться въ теченіе цѣлаго ряда лѣтъ и асимптотически приближаться къ состоянію равновѣсія, при которомъ двѣ трети названныхъ веществъ (если они смѣшаны въ эквивалентныхъ количествахъ) оказываются превращенными въ эфиръ и воду, послѣдняя же треть взятыхъ количествъ такъ и останется несоединенной. Это состояніе будетъ оставаться неизмѣннымъ во все дальнѣйшее время.

Если поставить этотъ же опытъ при высокой температурѣ, то онъ будетъ идти точно такъ же, только соответственно быстрѣе. Точка равновѣсія, на которой останавливается реакція, оказывается болѣе или менѣе независимой отъ температуры. Она зависитъ за то отъ природы реагирующихъ веществъ и находится въ опредѣленномъ соотношеніи съ ихъ строеніемъ. Ну, это послѣднее обстоятельство—дѣло, собственно, стереохиміи, а не химической кинетики.

Очевидно, что этотъ случай много сложнѣе, чѣмъ инверсія тростниковаго сахара. Послѣдняя характеризуется тѣмъ, что измѣненіе количества сахара, и, слѣдовательно, концентраціи его является здѣсь единственнымъ измѣненіемъ, которое происходитъ во время реакціи или съ которымъ нужно, во крайней мѣрѣ, считаться ¹⁾. Затѣмъ, реакція эта протекаетъ практически до конца, а образовавшіеся продукты не могутъ при условіяхъ опыта снова соединяться въ исходныя вещества. При образованіи же эфира мы имѣемъ дѣло, прежде всего, съ двумя веществами, кислотой и спиртомъ, которыя исчезаютъ при реакціи и, слѣдовательно, концентрація которыхъ мѣняется одновременно. Далѣе, реак-

¹⁾ Химически эта реакція выражается такъ:

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$, гдѣ находящаяся съ правой стороны молекулы $C_6H_{12}O_6$ представляютъ одинаковыя части декстрозы и левулозы. Наряду съ тростниковымъ сахаромъ здѣсь исчезаетъ, конечно, и вода, но относительное измѣненіе ея количества, ввиду того, что по большей части работаютъ съ разбавленными растворами, такъ незначительно, что оно не можетъ болѣе или менѣе замѣтнымъ образомъ входить въ расчетъ.

ція не протекаетъ здѣсь до конца, а прекращается раньше, чѣмъ потребляется все количество исходныхъ веществъ. Это зависитъ отъ того, что вода и эфиръ, какъ показали тѣ же *Бертло* и *Пеанс де ст. Жилья*, при тѣхъ же условіяхъ даютъ противоположную реакцію, образуя опять кислоту и алкоголь, такъ что вмѣсто одного процесса здѣсь нужно считаться съ двумя противоположными.

Изъ двухъ новыхъ задачъ, которыя при этомъ возникаютъ, была разрѣшена по существу только одна. *Бертло* предположилъ, что, когда въ реакціи измѣняются свою концентрацію одновременно два вещества, то на скорость реакціи оказываютъ вліяніе концентрація и того и другого вещества; поэтому скорость реакціи онъ принималъ пропорціональной произведенію изъ обѣихъ концентрацій. Это совершенно правильно и сейчасъ же здѣсь напрашивается обобщеніе, что въ реакціяхъ съ любымъ числомъ участвующихъ веществъ скорость опредѣляется произведеніемъ изъ концентрацій всѣхъ веществъ. И это положеніе оказалось правильнымъ. Не удалось, напротивъ, подходящимъ образомъ формулировать то обстоятельство, что возможны, а, поведимому, и происходятъ одновременно двѣ противоположныя реакціи.

Центръ тяжести названныхъ выше работъ заключается, главнымъ образомъ, въ ихъ экспериментальной части, содержащей чрезвычайно богатый и разнообразный числовой матеріалъ. Исслѣдованія эти стали особенно цѣнными для будущаго именно въ томъ смыслѣ, что позднѣйшіе теоретики черпали изъ нихъ данныя для своихъ вычисленій.

Изъ такихъ теоретиковъ я назову троику, работавшихъ совершенно независимо другъ отъ друга и пришедшихъ къ одинаковымъ результатамъ. То были англичане *Гаркурз* и *Эссонз* (*Harcourt und Esson*), норвежцы *Гулдберга* и *Вааге* (*Guldberg und Waage*) и голландецъ *ван'т-Гоффз* (*van't-Hoff*).

Работы *Гаркура* и *Эссона* были опубликованы въ 1866 г. и обнаруживаютъ собою высшую степень самостоятельности ихъ авторовъ.

Эти работы касаются реакцій неорганической химіи: окисленія іодистаго водорода перекисью водорода и щавелевой кислоты—перманганатомъ калия. При этомъ ими были мастерски выяснены очень сложныя соотношенія. Существенный прогрессъ, заключавшійся въ этой работѣ, какъ и въ работахъ остальныхъ названныхъ выше наслѣдователей, состоялъ въ томъ представленіи, что если между наличными веществами возможно много различныхъ реакцій, то каждая изъ этихъ реакція протекаетъ такъ, какъ она, соотвѣтственно концентраціямъ участвующихъ въ ней веществъ, и должна была бы протекать, если бы она происходила одна. Такъ какъ при такихъ условіяхъ концентрація различныхъ веществъ одновременно зависятъ отъ нѣсколькихъ реакцій, то численныя соотношенія отъ этого довольно таки осложняются, самъ же основной фактъ остается все тотъ же и выражаетъ собою, дѣйствительно, наиболѣе простое допущеніе, какое только можно сдѣлать при такихъ условіяхъ.

Гульдбергъ и *Вааге* развили свою теорію скорости реакцій въ непосредственной связи съ установленнымъ и экспериментально доказаннымъ ими же законѣмъ дѣйствія массъ при химическомъ равновѣсіи (стр. 166). Эта важная связь между этими двумя областями впервые стала ясна только изъ ихъ работы: химическое равновѣсіе можно рассматривать, какъ результатъ теченія двухъ противоположныхъ реакцій, и именно, если концентрація веществъ, принимающихъ участіе въ реакція, становятся таковыми, что при одной реакціи образуется столько же продуктовъ реакціи, сколько ихъ при другой, ей противоположной, потребляется, то дальше не будетъ происходить измѣненія концентрацій и, такимъ образомъ, достигается независимое отъ времени состояніе т.-е. состояніе равновѣсія. Слѣдовательно, химическое равновѣсіе есть равновѣсіе динамическое, а не статическое. Такое представленіе съ того времени всегда оправдывалось. Правда, *Гульдбергомъ* и *Вааге* это положеніе было высказано не впервые, но во всякомъ случаѣ ими въ первый разъ оно было правильно примѣнено къ химической кинетикѣ.

Та же точка зрѣнія была особенно ясно выражена въ появившейся нѣсколько позже соответственной работѣ *ван'т-Гоффа*.

Гульдберг и *Вааге* представляли себѣ еще, какъ скорость реакцій, такъ и равновѣсіе, результатомъ дѣйствія особыхъ химическихъ силъ, при чемъ будто бы оба эти явленія находятся отъ нихъ въ одинаковой зависяемости, *ван'т-Гоффъ* же рассматриваетъ равновѣсіе болѣе свободнымъ отъ гипотезъ и, слѣдовательно, болѣе цѣлесообразнымъ образомъ, какъ непосредственное слѣдствіе скоростей теченія данныхъ противоположныхъ другъ другу реакцій.

Этимъ впервые было положено теоретическое основаніе химической кинетики. Какъ это обыкновенно бываетъ въ подобныхъ случаяхъ, примѣры, на которыхъ можно было бы нагляднѣе всего иллюстрировать эти основныя положенія, были найдены только позже. Сперва они появлялись что-то очень скупо, но происшедшее затѣмъ развитіе физико-химическихъ методовъ, которые позволяли самыми разнообразными способами изслѣдовать состояніе химическихъ системъ, не врываясь такъ или иначе внутрь ихъ, даюѣзскорѣ же богатый матеріалъ. Такъ какъ, съ другой стороны, изслѣдованія касались по большей части такихъ случаевъ, гдѣ скорость реакцій настолько мала, что для достиженія измѣримаго измѣненія требовались часы, даже дни, то явилась возможность, примѣняя быстро протекающія аналитическія реакціи, дѣлать достаточно точныя измѣренія скорости реакцій, хотя во время измѣренія и измѣняются, конечно, данныя условія. Такъ, на примѣръ, можно довольно просто получить данныя относительно реакціи образованія эфира, опредѣляя все время содержаніе кислоты въ растворѣ при помощи титрованія щелочью. Конечно, образованіе (или распаденіе) эфира происходитъ дальше и во время самого титрованія, да и щелочь, находящаяся подъ конецъ титрованія въ избыткѣ, съ своей стороны разлагаетъ эфиръ, нейтрализуясь затѣмъ получающейся при этомъ кислотой. Но эти оба явленія протекаютъ такъ медленно, что они имкоимъ образомъ не препятствуютъ опредѣленію и не мѣшаютъ ему, хоть сколько-нибудь замѣтно.

Припомнимъ изъ послѣдней лекціи то обстоятельство, что законъ дѣйствія массъ при химическомъ равновѣсіи слѣдуетъ не только изъ непосредственныхъ наблюденій; онъ можетъ быть выведенъ въ общемъ видѣ изъ основныхъ положеній надежнѣйшаго изъ знаній, какими мы только обладаемъ, — именно, на основаніи двухъ главныхъ законовъ энергетики, съ помощью законовъ, управляющихъ газами и растворами. Такъ и хочется спросить сейчасъ же, не будетъ ли того же самаго и для законовъ химической кинетики. Къ сожалѣнію, отвѣтъ на это долженъ быть скорѣе отрицательнымъ.

Конечно, въ общемъ, вліяніе закона дѣйствія массъ въ кинетикѣ должно во всякомъ случаѣ стоять въ связи съ его проявленіемъ въ статикѣ, такъ какъ вѣдь каждое статическое состояніе можетъ быть рассматриваемо какъ результатъ одинаково скоро идущихъ противоположныхъ процессовъ и въ этомъ смыслѣ скорости и равновѣсія при различныхъ концентраціяхъ должны управляться однимъ общимъ закономъ. Но каждое динамическое равновѣсіе выражается отношеніемъ скоростей двухъ противоположныхъ реакцій т. е. одна изъ этихъ двухъ скоростей можетъ имѣть любую величину и тогда другая опредѣляется, конечно, сама собою, такъ чтобы между ними существовало требуемое отношеніе. Слѣдовательно, и оба главныхъ закона энергетики будутъ управлять только этимъ отношеніемъ скоростей, а не величиной каждой изъ нихъ въ отдѣльности. Что касается этихъ величинъ самихъ по себѣ, то пока что, здѣсь царитъ неограниченная свобода.

Мы можемъ впрочемъ указать нѣкоторыя ограниченія, которыя находятся въ связи съ величинами указаннаго выше отношенія скоростей. Нужно, напримѣръ, считать необходимымъ, что, если какое-нибудь условіе оказываетъ вліяніе на абсолютную величину скорости одной реакціи, то оно должно имѣть точно такое же вліяніе и на скорость противоположной реакціи, разъ это условіе не нарушаетъ самого равновѣсія. Если, напримѣръ, температура, какъ было выше сказано, оказываетъ большое влія-

ніе на какую-нибудь реакцію, то необходимо ожидать, что и на противоположную реакцію она вліяетъ соответственнымъ же образомъ. Вліяніе температуры на равновѣсіе по большей части не велико, по крайней мѣрѣ несравненно меньше, чѣмъ на абсолютную величину скорости реакціи. Крімъ того, вліяніе ея на равновѣсіе можно энергетически (термодинамически) вычислить, такъ какъ съ повышеніемъ температуры равновѣсіе сдвигается по виолнѣ определенному закону въ сторону той реакціи, которая протекаетъ съ поглощеніемъ тепла. Слѣдовательно, если данныя относительно измѣненія равновѣсія извѣстны или выведены соответственнымъ образомъ энергетически изъ другихъ, то можно изъ одной скорости всегда вычислить другую. Дальше этого возможность вычислений не идетъ и, такимъ образомъ, здѣсь лежитъ тотъ пунктъ, начиная съ котораго могутъ проявляться совершенно другого рода вліянія, чѣмъ тѣ, которыми опредѣляется равновѣсіе и его измѣненія.

Это обстоятельство нужно всегда имѣть въ виду, когда хотятъ изслѣдовать абсолютную скорость какой-нибудь реакціи. Если имѣютъ дѣло съ такой реакціей, которая практически идетъ только въ одномъ направленіи, то при этомъ отпадаетъ и возможность и необходимость принимать такъ или иначе во вниманіе скорость протявоположной реакціи, а вмѣстѣ съ этимъ, конечно, отпадаетъ и возможность энергетическаго опредѣленія искомой величины. Поэтому насъ не должно удивлять, если окажется, что иногда тѣ или другія обстоятельства, которыя не вызываютъ собою совершенно никакого заслуживающаго вниманія измѣненія энергіи, могутъ тѣмъ не менѣе колоссально измѣнять скорость реакцій. Какъ разъ эти обстоятельства, не стояція ни въ какомъ соотношеніи съ совершеніемъ работы, напяримѣръ, присутствіе въ реакціонной смѣси незначительныхъ слѣдовъ, собственно, чуждыхъ данной реакціи веществъ, возбуждали съ давнихъ поръ удивленіе всѣхъ тѣхъ, кому приходилось случайно сталкиваться съ ихъ вліяніемъ, и долгое время явленія эти считались какими-то чудодѣйственными и противорѣчащими всякимъ ожиданіямъ, до тѣхъ поръ, пока явля-

гаемое дальше общее воззрѣніе на нихъ не лишило эти явленія таинственности и не пробило дорогу къ ихъ объясненію.

Мы разумѣемъ здѣсь такъ называемыя каталитическія явленія. Еще нѣсколько лѣтъ тому назадъ каждый химикъ, отважившійся употребить слово каталитическій, подвергался упрекамъ въ ненаучности и эти упреки сыпались тѣмъ щедрѣе, чѣмъ меньше смыслилъ въ дѣлѣ самъ хулитель. Теперь все это значительно стало иначе и это, долго бывшее подъ запретомъ слово, регулярно примѣняется, какъ и всякій другой научный терминъ, получившій ясное опредѣленіе и установленное содержаніе.

Исторія этого вопроса начинается довольно рано, еще въ началѣ 19 столѣтія. Въ то время петербургскій аптекарь *Кирхгофъ* сообщилъ однажды, что крахмалъ при кипяченіи съ разбавленными кислотами переходитъ сначала въ „гумми“ (декстринъ), а затѣмъ въ сахаръ. Помимо технического интереса, который возбудило это открытіе, сами подобныя явленія были тогда совершенно не извѣстны. Дѣло въ томъ, что *Кирхгофъ* сообщалъ также, что кислота, примѣняемая здѣсь, сама не претерпѣваетъ при этомъ никакого измѣненія; ее можно обратно получить изъ содержащаго сахаръ раствора во взятомъ первоначально количествѣ. При этой реакціи не происходитъ ни выдѣленія какого-нибудь газа, ни поглощенія кислорода, такъ какъ ее можно произвести совершенно одинаково и въ закрытомъ, и въ открытомъ сосудѣ. Наконецъ, количество получаемого сахара по вѣсу ничуть не меньше взятаго крахмала, а скорѣе даже немного больше, хотя это ввиду сиропообразности получаемого сахара нельзя было точно установить.

Сомнѣнія, которыя возникли сперва относительно вѣрности этого сообщенія, вскорѣ же были разсѣяны, такъ какъ при неоднократномъ повтореніи опытовъ все подтверждалось.

Затѣмъ было найдено, что природа кислоты съ одной стороны какъ будто бы и не оказываетъ при этомъ рѣшительнаго вліянія, такъ какъ получить вообще сахаръ можно, напримѣръ, одинаково хорошо и съ сѣрной кислотой, и съ соляной, но въ нѣкоторыхъ случаяхъ природа кислоты при этомъ проявляется: такъ, фосфор-

ная кислота дѣйствуетъ много слабѣе, а съ углусной и совсѣмъ не получается сахара. Съ другой стороны, уже при кипяченіи съ чистой водою крахмалъ мало-по-малу такъ же превращается, но только въ „гумми“.

Наукѣ не оставалось тогда ничего другого, какъ зарегистрировать эти факты безъ всякой попытки къ ихъ объясненію. Техника же быстро завладѣла этимъ таинственнымъ для науки открытіемъ и извлекала изъ него пользу задолго еще до того, какъ было найдено ему объясненіе.

Приблизительно десять лѣтъ спустя, въ совершенно другой области было открытъ и описанъ рядъ фактовъ, которые, казалось, если и имѣли что-нибудь общее съ только что описанными, то развѣ только ихъ непонятность.

Французскій химикъ *Тенаръ* (Thenard) получалъ при дѣйствіи на перекись барія различными кислотами растворы, которые обладали удивительными свойствами. Это не могли быть соли перекиси барія, такъ какъ весь барій можно было удалить изъ раствора сѣрной кислотой, такъ что въ растворѣ и оставалась только та или другая примѣнявшаяся для реакціи кислота, а растворъ всетаки продолжалъ сохранять свои таинственные свойства. *Тенаръ* думалъ поэтому, что здѣсь получаютъ соединенія различныхъ кислотъ съ содержащимся въ перекиси барія въ избыткѣ кислородомъ и описывалъ свои опыты въ томъ смыслѣ, что онъ открылъ цѣлый рядъ новыхъ кислотъ, которыя отличаются отъ обыкновенныхъ кислотъ гораздо большимъ содержаніемъ кислорода, въ остальномъ же сходятся въ большинствѣ химическихъ реакцій съ прежними. Въ концѣ концовъ онъ убѣдился, что открытыя имъ особенности раствора остаются и послѣ того, какъ изъ раствора удалены свободныя кислоты. Такимъ образомъ *Тенаръ* дошелъ до открытія перекиси водорода, которая образуется при дѣйствіи кислотъ на перекись барія.

То, что водородъ можетъ давать съ кислородомъ кромѣ воды еще другое соединеніе, само по себѣ не представляетъ ничего особенно удивительнаго. Удивительнымъ здѣсь было то, что это

новое соединеніе само-по-себѣ въ водномъ растворѣ довольно стойко, если же къ раствору прибавлять нѣкоторыхъ веществъ, то съ бурнымъ всучиваніемъ, могущимъ дойти до взрыва, это соединеніе теряетъ свой кислородъ, при чемъ вещества эти съ своей стороны вовсе не были какія-нибудь обѣдныя кислородомъ, да и вообще они сами не подвергались при этомъ совершенно никакимъ измѣненіямъ. Такими веществами были, напримѣръ губчатая платина и браунштейнъ т. е. перекись марганца: эти вещества были однако далеко не единственными, которыя оказывали такое замѣчательное дѣйствіе: свѣже-приготовленный фибринъ крови разлагалъ перекись водорода такъ же энергично, не измѣняясь самъ при этомъ, — весь кислородъ перекиси водорода выдѣлялся въ газообразномъ состояніи и оставалась одна вода. И эти факты были зарегистрированы наукой, которая не могла сказать при этомъ ни одного слова въ ихъ объясненіе.

Въ это время въ Іенѣ жилъ химикъ по имени *Дѣберейнеръ* (Döbereiner). Это былъ усердный экспериментаторъ, изведшія и описавшія много разныхъ интересныхъ опытовъ. *Дѣберейнеръ* наблюдалъ, что если въ струѣ вытекающаго въ воздухъ водорода держать губчатую платину, то она накаливается, а при соответственномъ положеніи можетъ даже зажечь эту струю. Тогда еще не знали спичекъ. Теперь пожалуй трудно себѣ и представить такое положеніе, но это было такъ: чтобы развести огонь, нужно было прибѣгать къ кремню, огниву, труту и сѣрнымъ ниткамъ, если не хотѣли пользоваться только что изобрѣтенными постоянными огнивами, которыя большею частью не дѣйствовали или же обжигали пальцы отъ неожиданнаго взрыва. Практическому профессору очень понравилось получать огонь такимъ чистымъ способомъ и вотъ онъ сконструировалъ маленькій саморегулирующійся аппаратъ для выдѣленія водорода, а у самого края его онъ расположилъ капсулу съ губчатой платиной, такъ что при открытіи края съ капсулы снимался предохранительный чехольчикъ и въ это время струя водорода вспыхивала. Это приспособленіе почти

въ неизмѣненномъ видѣ пережило вотъ уже цѣлое столѣтіе и далеко еще не вышло совершенно изъ употребленія. Даже больше того, въ современныхъ автоматическихъ зажигателяхъ газа оно отпраздновало свое второе воскресеніе, да еще такъ, что и въ безъ того слишкомъ большомъ техническомъ спросѣ на скудно встрѣчающуюся въ природѣ платину произошло очень нежелательное повышеніе.

Описанныя только что явленія слишкомъ разнородны и пѣтъ ничего удивительнаго, если въ нихъ не подмѣтили проявленія одного и того же общаго принципа. И когда это внослѣдствіи случилось, то поводомъ къ этому послужило одно изслѣдованіе изъ области, казалось бы, еще болѣе отдаленной.

Изъ изложенной раньше (стр. 59) исторіи проблемы о химическомъ строеніи у читателя, навѣрное, осталось еще въ памяти, что образованіе изъ спирта эфира подъ обезвоживающимъ вліяніемъ сѣрной кислоты сыграло тамъ очень важную роль. Эта же самая реакція послужила поводомъ и въ разсматриваемой сейчасъ области къ очень значительному шагу впередъ.

Реакція полученія эфира, какъ извѣстно, производится такъ, что смѣшиваютъ спиртъ съ сѣрной кислотой и перегоняютъ; гонится при этомъ смѣсь эфира и воды; но теперь, по мѣрѣ отгонки прореагировавшей жидкости, къ остающейся массѣ можно непрерывно приливать спиртъ и, такимъ образомъ, данное количество сѣрной кислоты можетъ превратить въ эфиръ и воду почти неограниченное количество спирта.

Подробности этого замѣчательнаго процесса были изучены *Е. Митчерлихомъ* (Eilhard Mitscherlich 1794—1863), который и выяснять приводимыя здѣсь опытные данныя. Такъ, было доказано, что дѣло тутъ не просто въ обезвоживающемъ дѣйствіи сѣрной кислоты, такъ какъ другія отнимающія воду вещества не вызываютъ образованія эфира, а кромѣ того, сѣрная кислота при условіяхъ опыта ничуть не мѣшаетъ отгоняться тому количеству воды, которое получается при реакціи. Слѣдовательно, если сѣрная кислота не можетъ задерживать воду, то она не можетъ и отнять ея.

Далѣ, между количествомъ сѣрной кислоты и количествомъ превратившагося въ эфиръ спирта нѣтъ никакого опредѣленнаго соотношенія. Результаты своей работы, указывающей на величайшую независимость ума и критическій талантъ, *Митчерлихъ* резюмировалъ такимъ образомъ: мы имѣемъ здѣсь случай, гдѣ вещество вызываетъ химическое дѣйствіе только своимъ присутствіемъ, при чемъ само вещество это не связывается въ теченіе реакціи на болѣе или менѣе продолжительное время. Подобнаго рода дѣйствія, а такихъ случаевъ онъ зналъ уже нѣсколько, онъ назвалъ дѣйствіями контактными, причемъ этимъ названіемъ онъ не хотѣлъ еще выразить какихъ-либо теоретическихъ представленій.

Работа *Митчерлиха* послужила поводомъ къ тому, что *Берцелиусъ* написалъ въ своемъ „Ежегодникѣ“ (Jahresbericht) одну изъ тѣхъ геніальныхъ сводокъ, въ которыхъ обыкновенно подводились подъ одну общую точку зрѣнія разбросанные отдѣльные факты и вводились въ науку новыя понятія. *Берцелиусъ* указывалъ на приведенныя выше работы *Кирхгофа*, *Тснара* *Деберейнера* и др., сообщилъ о детальныя изслѣдованія *Митчерлиха* (послѣдній былъ его ученикомъ и о немъ *Берцелиусъ* былъ очень высокаго мнѣнія). Силу, дѣйствующую во всѣхъ этихъ явленіяхъ, онъ назвалъ каталитической силой, которую опредѣлялъ слѣдующимъ образомъ: каталитическая сила состоитъ, повидимому, въ томъ, что то или другое вещество однимъ своимъ присутствіемъ, а не своимъ средствомъ можетъ разбудить дремлюція при данной температурѣ средства, такъ что вслѣдствіе этого элементы въ какомъ-нибудь сложномъ веществѣ перегруппировываются въ такой новый порядокъ, которымъ вызывается болѣе сильная электрохимическая нейтрализація.

Съ перваго взгляда это опредѣленіе кажется очень гипотетическимъ, тѣмъ болѣе, что оно опирается на повинутый уже тогда, какъ общій принципъ химическаго средства, электрохимическій дуализмъ. Но при болѣе внимательномъ разсмотрѣніи этотъ электро-

химическій дуализмъ окажется просто формой выраженія, которая вовсе не нарушаетъ собою основной идеи этого опредѣленія. Идея же гласитъ, что есть такія химическія системы, которыя не находятся въ равновѣсіи, но, несмотря на это, не измѣняются во времени; вотъ смыслъ выраженія „дремлющее средство“. Присутствіе каталитически дѣйствующихъ веществъ въ такихъ системахъ вызываетъ химическую реакцію; эта реакція, какъ и всякій химическій процессъ, ведетъ къ большесу удовлетворенію химическаго сродства, т. е. къ болѣе устойчивому положенію равновѣсія. Здѣсь содержится, такимъ образомъ, то важное положеніе, что катализъ ни въ коемъ случаѣ не можетъ вызвать химическую реакцію, которая сама по себѣ не была бы возможна т. е. каталитическимъ дѣйствіемъ только какъ бы разрѣшаются такія по существу безусловно возможныя реакціи, которыя не происходятъ только въ силу тѣхъ или другихъ причинъ.

Берцелиусъ самъ старался болше всего огородить себя отъ того, что будто бы выраженіемъ каталитическая сила, онъ хотѣлъ ввести въ науку новое неизвѣстное еще свойство. Для него важно было только объединяющее названіе для дѣйствительныхъ явленій, какъ бы ихъ свойства и ни были тамъ еще невыяснены. Самымъ опредѣленнымъ образомъ онъ предостерегаетъ отъ того, чтобы преждевременными, основанными на гипотетическихъ представленіяхъ теоріями изслѣдователи не задерживали экспериментальной разработки этой проблемы.

Насколько это предостереженіе было основательно и своевременно и насколько въ тоже время тщетно, это слишкомъ достаточно показало послѣдующее время. Сейчасъ мы подходимъ къ чрезвычайно печальной главѣ въ исторіи нашей науки. Къ сожалѣнію, нельзя обойти ее молчаніемъ, какъ и много другихъ моментовъ, въ которыхъ проявляется человѣческое несовершенство не только, какъ близорукость, но и какъ недоброжелательство, прикрывающееся наукой. Въ данномъ случаѣ всевозможныя недоразумѣнія имѣли такое большое вліяніе, что совершенно затормозили собою развитіе вопроса. Достаточно уже припомнить только то

состояніе, въ которомъ находилось до самаго послѣдняго времени одно названіе катализъ: всякій, отважившійся употребить этотъ терминъ, навлекалъ уже на себя подозрѣніе въ научномъ легкомысліи и подвергался опасности услышать со стороны какого-нибудь наименѣе компетентнаго коллеги поученія въ томъ смыслѣ, что названіе катализъ не есть еще объясненіе непонятныхъ явленій. Точно *Berzelius* не поставилъ во главѣ всехъ своихъ разсужденій о понятіи катализа предостереженіе противъ подобныхъ недоразумѣній!

Вождемъ въ борьбѣ противъ достигнутыхъ *Berzelius*омъ успѣховъ былъ никто иной, какъ *Либихъ*. Большую часть своей жизни *Либихъ*, какъ это неизбѣжно для всякаго реформатора, провелъ въ борьбѣ съ ретроградными взглядами своихъ современниковъ и, если въ деталяхъ онъ иногда и ошибался, то въ главномъ онъ былъ почти всегда правъ. Совершенно правильно поступалъ *Либихъ* и тогда, когда онъ поднималъ борьбу тамъ, гдѣ она казалась ему необходимой и дѣлалъ это со всей рѣзкостью и энергіей своего характера, такъ какъ вѣдь безъ такого ялишняго проявленія энергіи и невозможно расшевелить инертную массу. Но въ данномъ случаѣ у него оказалась „тяжелая“ рука не только въ томъ смыслѣ, что онъ не замѣтилъ, гдѣ истина, но скорѣе еще въ томъ, что онъ ореоломъ своего авторитета укрѣпляетъ общее заблужденіе. Ошибки великихъ людей распространяются и оказываютъ свое дѣйствіе быстрѣе и легче, чѣмъ ихъ правильныя новыя идеи, такъ какъ своими ошибками великіе люди платятъ дань своему времени. Ихъ заблужденія не становятся на пути современному ямъ теченію мыслей, какъ новыя идеи, и имъ, т.-е. этимъ заблужденіямъ, не приходится преодолевать той существующей всегда косности и сопротивленія, которыя противодѣйствуютъ всякому значительному шагу впередъ.

Поводомъ къ выступленію *Либиха* противъ *Berzelius*а на почвѣ ученія о катализѣ послужила рознь, которая возникла между этими великими учеными въ вопросѣ о строеніи органическихъ соединеній.

Послѣ того, какъ возрѣнія въ смыслѣ электрохимическаго дуализма сдѣлались для *Берцелиуса* чѣмъ-то неотдѣлимымъ отъ самой науки, онъ сталъ критиковать въ своемъ „ежегодникѣ“ *Либиха* и его реформаторскія идеи часто довольно-таки несправедливо. Слѣдствіемъ этой розни было въ свою очередь предвзятое отношеніе *Берцелиуса* къ дальнѣйшимъ стремленіямъ *Либиха*, особенно въ химико-физиологической области, и эта предвзятость мѣшала ему воздать должное фундаментальнымъ изслѣдованіямъ *Либиха*. Къ этому прибавлялись еще чрезвычайно натянутыя отношенія между *Либихомъ* и *Митчерлихомъ*, что, конечно, такъ же обостряло положеніе ввиду близкихъ отношеній *Митчерлиха* къ *Берцелиусу*.

Всѣ эти обстоятельства объясняютъ, быть можетъ, почему *Либихъ* опомнился на введенное *Берцелиусомъ* новое понятіе и, несмотря на особенныя предостереженія *Берцелиуса*, поступилъ совершенно обратно тому, какъ считалъ необходимымъ *Берцелиусъ*, основываясь на своемъ глубокомъ познаніи законовъ развитія науки. Онъ отбросилъ терминъ, введенный *Берцелиусомъ*, такъ какъ этотъ терминъ не заключаетъ въ себя (какъ этого и хотѣлъ *Берцелиусъ*) и не общаетъ въ будущемъ объясненія самихъ явленій. Съ своей стороны *Либихъ* далъ каталитическимъ процессамъ объясненіе, которое въ высшей степени было проникнуто какъ разъ именно той, тормозящей дальнѣйшее изслѣдованіе ошибкой, которой такъ боялся *Берцелиусъ*. Это была бесплодная гипотеза молекулярныхъ ударовъ.

Либихъ высказалъ такой взглядъ, что каталитическія явленія состоятъ въ томъ, что катализаторъ передаетъ свои колебанія катализируемому веществу. Такое пониманіе катализа составилось у него изъ представленія о способѣ дѣйствія дрожжей, о которомъ у него какъ разъ въ то время шелъ споръ съ *Пастеромъ*. *Пастеръ* защищалъ организованную природу дрожжей и превращеніе сахара въ спиртъ и углекислый газъ, рассматривалъ, какъ непосредственный результатъ жизнедѣятельности дрожжевыхъ клетокъ. *Либихъ* же считалъ природу дрожжей, какъ спорообразую-

щихъ грибовъ, несущественной (подобно тому, какъ несущественны, по его собственному сравненію, растенія, живущія на истлѣвающемъ стволѣ дерева, для еснаго процесса тлѣнія), а дѣйствіе дрожжей, которому *Berzelius* приписывалъ каталигическій характеръ, онъ объяснялъ тѣмъ импульсомъ къ движенію, который переносится будто бы на сахаръ съ органическаго вещества, заключающагося въ дрожжахъ и каходящагося въ состояніи разложенія.

Очень поучительно прервать здѣсь на моментъ наше историческое изложеніе и посмотрѣть на дальѣйшее развитіе этого вопроса. Какъ извѣстно, въ этомъ спорѣ *Paster* побѣдилъ тогда *Либиха*, главнымъ образомъ, благодаря опытамъ *Людерсдорфа*, который растиралъ дрожжи въ ступкѣ такъ долго, пока не были разрушены всѣ клѣтки; полученная такимъ образомъ масса не возбуждала больше броженія и отсюда было заключено, что для броженія необходимо жизненное состояніе клѣтокъ въ томъ смыслѣ, какъ это толковалъ *Paster*. То, что и живыя клѣтки должны оказывать ихъ химическое дѣйствіе химическимъ же путемъ, оставалось тогда незатронутымъ, скорѣе какъ-то успокоились на томъ представленіи, что жизнь вообще таинственное явленіе и что таинственность броженія сахара находится съ этимъ въ полномъ соотвѣтствіи. Это было, конечно, самый ненаучный изъ всѣхъ возможныхъ выходовъ, такъ какъ онъ уже окончательно отрѣзывалъ путь дальѣйшему изслѣдованію. Собственно говоря, надо было разсуждать скорѣе наоборотъ, т. е. что, если таинственность явленій жизни и можетъ быть вообще хоть сколько-нибудь разоблачена, то въ очень значительной степени это можно было бы сдѣлать путемъ изслѣдованія каталигическихъ явленій. Между тѣмъ *Paster* послѣ своего блестяще удавшася доказательства необходимости для процессовъ гніенія, броженія и т. д. присутствія живыхъ существъ, былъ настолько заполненъ самой этой цѣлью всѣхъ своихъ доводовъ и доказательствъ, что ужъ какъ-то совершенно произвольно считалъ весь вопросъ научно вполне разрѣшеннымъ, если ему удавалось доказать

присутствіе и необходимость тѣхъ или другихъ живыхъ существъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ. Хотя, собственно, ему уже и были извѣстны случаи, когда органическіе катализаторы или ферменты были отдѣлены отъ самого организма и независимо отъ послѣдняго могли все-таки оказывать такое же дѣйствіе (напр., діастазъ солода, который и въ стеклянной пробиркѣ осахариваетъ крахмаль), но *Пастеръ* принималъ ихъ въ соображеніе только въ томъ смыслѣ, что онъ усматривалъ въ нихъ „неорганизованные“ ферменты и отличалъ ихъ отъ ферментовъ, связанныхъ съ живымъ существомъ и дѣятельныхъ только во время жизни, т. е. отъ „организованныхъ“ ферментовъ.

Какъ извѣстно, впоследствии все-таки выяснилась болѣе рациональная точка зрѣнія, именно, что въ этомъ различіи между организованными и неорганизованными ферментами вопросъ заключается только въ чисто технической задачѣ, умѣть выдѣлить изъ организма ферментъ, не разрушая его. Тамъ, гдѣ эти вещества—ферменты обладаютъ большой стойкостью, эта операція не представляетъ затрудненій и сообразно съ этимъ, такіа вещества и были уже давно извѣстны, какъ неорганизованные ферменты. Если же, наоборотъ, это выдѣленіе представляетъ трудности, то можно только тогда доказать, что дѣйствіе фермента независимо отъ жизни организма, когда такъ или иначе найденъ сначала способъ извлекать его оттуда неизмѣненнымъ. Приведенный выше опытъ *Людередорфа* могъ бы дать совершенно противоположный результатъ, если бы растираніе дрожжей не производилось такъ долго, что ферментъ, вслѣдствіе ли соприкосновенія съ воздухомъ или, благодаря какимъ-нибудь другимъ обстоятельствамъ, былъ совершенно разрушенъ. Послѣ того какъ въ послѣднее время *Бухнеру* (Buchner) удалось произвести это выдѣленіе осторожнѣе и быстрѣе, и дрожжевой ферментъ оказался „неорганизованнымъ“, а *Пастеръ* оказался снова не правъ.

Отсюда не вытекало, правда, еще ничего относящагося къ *Либиху* съ его гипотезой передачи колебаній. Оказалось только, что органическіе катализаторы, ферменты или, какъ ихъ теперь

называютъ, энзимы дѣйствуютъ вполне сходно съ неорганическими катализаторами. Этимъ не дано еще, конечно, теоріи этого дѣйствія, но за то мы получаемъ цѣнное указаніе, что дѣло идетъ здѣсь объ общемъ явленіи и что поэтому и раціональная теорія его должна носить такой же общій характеръ.

Въ полемикѣ по этому вопросу между *Берцелиусомъ* и *Либихомъ* побѣдителемъ вышелъ сперва *Либихъ*, если можно только судить объ этомъ потому, что его воззрѣнія были приняты современными ему, а затѣмъ и послѣдующими учеными. Непрестанно, то съ той, то съ другой стороны появлялись сообщенія, въ которыхъ развивалась все та же идея и каждый изъ авторовъ, казалось, находится подъ такимъ впечатлѣніемъ, будто онъ самъ сдѣлалъ величайшее открытіе. Я могу привести слѣдующую, относящуюся уже къ 1894-му году теорію одного извѣстнаго химика, который особенно усердно и продуктивно занимался физиологическими вопросами: „катализъ—это явленіе движенія атомовъ въ молекулахъ неустойчиваго вещества. Это движеніе происходитъ при поступленіи въ молекулы силы, исходящей отъ какого-нибудь другого вещества и, сопровождаясь потерей энергіи, ведетъ къ образованію веществъ болѣе устойчивыхъ“.

Самый еще маловажный недостатокъ въ этомъ представленіи тотъ, что принимаемая имъ движенія не могутъ быть ни доказаны, ни измѣрены. И атомовъ нельзя, правда, доказать, но тѣмъ не менѣе атомистическая гипотеза въ теченіе долгаго времени оказывалась очень полезнымъ научнымъ орудіемъ. Большая же и основная даже ошибка въ этомъ представленіи о молекулярныхъ ударахъ та, что изъ него нельзя сдѣлать ни одного болѣе или менѣе вѣроятнаго экспериментальнаго вывода, правильность котораго можно было бы провѣрить на опытѣ. Какъ бы изображеніе того или другого реальнаго явленія съ помощью гипотетической картины ни было несовершенно, оно во всякомъ случаѣ должно удовлетворять тому условію, чтобы эта картина, хотя бы въ видѣ догадокъ, давала указанія на неизвѣстныя еще соотношенія, которыя однако можно провѣрить опытомъ. Другими словами,

картинка должна связывать изображаемое ею явление съ какими-нибудь другими фактами и, такимъ образомъ, подавать намъ поводъ пслѣдовать, существуетъ ли дѣйствительно предполагаемая связь. Если же эта гипотетическая картина ограничена самимъ только однимъ изображаемымъ ею явленіемъ, то она представляетъ тогда пустое названіе безъ всякихъ реальныхъ послѣдствій.

Такими особенностями и отличается какъ разъ механическая теорія катализа. Можно, конечно, допускать какіе угодно толчки и движенія, но какъ же узнать, производитъ ли вещество, рассматриваемое какъ катализаторъ, дѣйствительно такіа движенія, которыя побуждаютъ другое, данное вещество въ химической реакціи. На это не дастъ отвѣта ни одинъ изъ многихъ представителей механической гипотезы. Такъ же мало наводитъ эта гипотеза на какіе-либо опредѣленные вопросы относительно возможныхъ законовъ каталитическаго дѣйствія и вся проблемма катализа остается такой же неподвижной, какою была и безъ этой гипотезы. Это отсутствіе плодотворности проявляется самымъ рѣзкимъ образомъ и въ историческомъ развитіи всего вопроса.

Химія полна катализомъ. Уже *Berzelius* указалъ, что живой организмъ постоянно пользуется помощью каталитическихъ дѣйствій, чтобы удовлетворять своимъ потребностямъ, примѣняясь во времени и къ пространству; великій физиологъ *Karl Ludwig* видѣлъ въ каталитическихъ реакціяхъ главную часть физиологической химіи. Точно такъ же оказалось, что препаративная химія, и органическая, и неорганическая на каждомъ шагѣ пользуется примѣненіемъ каталитическихъ средствъ. Достаточно, напр., вспомнить, что и старый и новый способы полученія сѣрной кислоты основаны на катализѣ; въ старомъ способѣ катализаторомъ служила двуокись азота, въ новомъ—платина. Среди безчисленнаго множества каталитическихъ реакцій въ органической химіи укажемъ хотя бы на дѣйствіе хлористаго алюминія въ реакціи *Фриделя* и *Крафуса*,—дѣйствіе, которое компетентными людьми сравнивалось въ свое время со сказочной скатертью са-

мобранкой, настолько оно облегчает образование различных, трудно получаемых веществ. Даже наши старинные, искони употребляющіеся въ домашнемъ обиходѣ способы приготовления, особенно, хлѣба и пива точно такъ же основаны на каталитическихъ реакціяхъ, какъ это уже выяснилось отчасти изъ исторіи вопроса о броженіи. Однимъ словомъ, повсюду, куда мы не обратимъ свой взоръ, мы наталкиваемся на каталитическія явленія.

И вотъ, если мы съ важностью и распространенностью каталитическихъ явленій сравнимъ то вниманіе, которое наука удѣляла разрѣшенію этой проблемы по существу, то мы изумимся такому продолжительному отсутствію всякой попытки проникнуть экспериментальнымъ путемъ въ законы катализа. Въ то время какъ гораздо менѣе важныя вещи подвергались самому детальному изученію, катализа наука сторонилась, какъ какого-то заколдованнаго мѣста; все, что время отъ времени и дѣлалось, вращалось все около той же механической гипотезы. Все ученіе о катализѣ заключалось въ отдѣльныхъ несвязанныхъ фактахъ, которые ни разу не были ни собраны, ни сопоставлены другъ съ другомъ. Въ учебникахъ тщетно было бы искать главы о катализѣ.

Къ этому нужно еще прибавить, что первая реакція, на которой впоследствии была открыта основной законъ химической динамики, именно инверсія тростяничковаго сахара кислотами, есть чисто каталитическая реакція. Слѣдовательно, болѣе полустолѣтія тому назадъ здѣсь была открыта уже доступъ въ область катализа, но никто не пользовался этимъ.

Вотъ положеніе, которое создано, благодаря механической гипотезѣ. Теперь дѣло обстоитъ иначе. Слово катализъ потеряло свой нечистый духъ, чаще и чаще оно стало попадаться и въ научной, и въ технической литературѣ. Монографіи и работы со сводками литературы по катализу сдѣлались обычнымъ явленіемъ на книжномъ рынкѣ и, повидимому, надо полагать вопросомъ самаго непродолжительнаго времени, что мы будемъ имѣть возможность обзрѣвать весь запасъ нашихъ знаній о катализѣ въ какомъ-нибудь прекрасно составленномъ, если даже и порядочной

толщины, руководства. Отчего же произошел этот переворот?

Произошел онъ благодаря рациональной выработкѣ понятій. Познаніе того, что при катализѣ дѣло заключается въ вопросахъ химической кинетики, произвело весь этотъ переворотъ. Я не знаю въ исторіи науки ни одного примѣра, гдѣ бы одна только рациональная выработка понятій безъ всякаго значительнаго увеличенія фактическаго матеріала съ такимъ блестящимъ проявила бы свое рѣшающее, благотворное вліяніе на развитіе науки, какъ въ данномъ случаѣ.

Какъ это понималъ уже *Берцелиусъ* и какъ это впоследствии болѣе или менѣе ясно все поняли, съ помощью катализа нельзя заставить протекать ни одной такой реакціи, которая противорѣчила бы законамъ энергіи, какъ нельзя изъ ничего создать, ни общей, ни свободной энергіи, да и тѣ чрезвычайно малыя количества посторонняго вещества, которыхъ часто вполне достаточно, чтобы вызвать сильнѣйшее каталитическое дѣйствіе, совершенно исключаютъ собою то, чтобы прибавка катализатора являлась сообщеніемъ системѣ энергіи, тѣмъ болѣе, что самъ катализаторъ въ большинствѣ случаевъ по окончаніи реакціи оказывается неизмѣненнымъ. Что же однако остается въ химической реакціи такого, что можно свободно измѣнять съ помощью катализатора? Отвѣтъ на это находится уже въ нашихъ прежнихъ разсужденіяхъ (стр. 205).

Мѣра времени или скорость химическихъ реакцій не устанавливается законами энергіи. Здѣсь, слѣдовательно, имѣютъ свою сферу дѣйствія другія причины—и здѣсь-то и есть область катализа. Другими словами, только такіе процессы могутъ вообще подвергаться каталитическому вліянію, которые сами по себѣ возможны и безъ этого вліянія. Затѣмъ, вліяніе катализа не можетъ распространяться на равновѣсіе, такъ какъ последнее ограничено законами энергіи; каталитическое же дѣйствіе проявляется только на скорости, съ которой реакція достигаетъ равновѣсія. Такимъ образомъ, катализаторъ—это такое вещество, которое измѣняетъ скорость химической

реакціи, не принимая участія въ конечныхъ продуктахъ реакціи.

Если мы подвергнемъ это опредѣленіе критикѣ съ точки зрѣнія *Берцелиуса*, то увидимъ, что оно удовлетворяетъ его требованіямъ, такъ какъ оно ничего не говоритъ о причинахъ измѣненія скорости и оставляетъ, такимъ образомъ, все поле детальному экспериментальному изслѣдованію. Съ другой стороны, это опредѣленіе отвѣчаетъ такъ же и тому требованію, которое немного выше мнѣ пришлось предъявить ко всякой плодотворной теоріи: она должна наводить на тѣ или другіе вопросы и опыты. Разъ тутъ дѣло идетъ объ измѣненіи скорости реакціи, то сейчасъ же возникаютъ и безчисленные вопросы относительно законовъ этого измѣненія. Скорость реакціи величина измѣримая и все то, что оказываетъ на нее вліяніе, будетъ, слѣдовательно, въ свою очередь измѣримо по измѣненію численной величины этой скорости. То, что до сихъ поръ казалось недоступной тайной, стало ясной и опредѣленной задачей для систематической работы, а разъ мы знаемъ законы того или другого явленія, мы знаемъ все, что насъ могло бы въ данномъ явленіи вообще интересовать, т. е. мы знаемъ сущность явленія.

Какія неожиданныя соотношенія открылись здѣсь объективнымъ изслѣдованіямъ, лучше всего видно какъ разъ на той же классической реакціи инверсія сахара. Мы видѣли, какъ на этомъ примѣрѣ впервые было открыто и экспериментально доказано общій законъ химической динамики; на немъ же было произведено и первое измѣрительное изслѣдованіе катализа. Уже *Бю* (*Biot*) вполне основательно замѣтилъ, что изслѣдованіе скоростей, съ которыми сахаръ инвертируется различными кислотами, могло бы привести къ интереснымъ результатамъ. Такія измѣренія были затѣмъ въ нѣкоторомъ объемѣ произведены, при этомъ однако не удалось подмѣтить никакого соотношенія между наблюдаемыми константами скорости и другими свойствами кислотъ. Когда же различными способами была измѣрена сила средства кислоты, при чемъ получившіяся для различныхъ кислотъ числа

были независимы от той или другой реакции, служившей для измерения, тогда оказалось, что скорость инверсии сахара пропорциональна величине средства или силе кислоты. А когда затѣмъ на основаніи теоріи электролитической диссоціаціи выяснилось, что величина средства кислоты пропорциональна концентрации свободныхъ іоновъ водорода, то этимъ истолковывалось значеніе и указанныхъ выше результатовъ съ инверсіей сахара: каталитическое дѣйствіе кислотъ на тростниковый сахаръ есть ничто иное, какъ дѣйствіе іоновъ водорода, и потому каталитическое дѣйствіе пропорционально концентрации этихъ іоновъ. Такимъ образомъ, не только былъ найденъ интересный законъ для катализа, но и этотъ же катализъ оказался вслѣдствіе этого въ состояніи дать одинъ изъ самыхъ удобныхъ методовъ для измерения силы кислоты, и внесъ, такимъ образомъ, свою значительную лепту въ рѣшеніе этой старой проблемы химіи.

Сейчасъ же направляются здѣсь два вопроса общаго характера: возможно ли всѣ тѣ многочисленныя реакціи, которыя становятся замѣтны, только благодаря катализу, наблюдать и въ отсутствіи катализатора? И второй вопросъ: если вещество своимъ присутствіемъ ускоряетъ реакцію, то измѣняется ли при этомъ только темпъ реакціи, или, можетъ быть, наступаетъ одновременно и измѣненіе самого характера реакціи, напримѣръ, вслѣдствіе образованія особыхъ промежуточныхъ веществъ? На эти оба вопроса мы можемъ отвѣтить вообще настолько удовлетворительно, что послѣ этого не будетъ оставаться ничего существенно загадочнаго, хотя, конечно, наши предположенія должны быть въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ сначала провѣрены на опытѣ и снабжены реальнымъ математическимъ содержаніемъ.

Что касается перваго вопроса, то на первый взглядъ отвѣтъ на него кажется нѣсколько сомнительнымъ. Допущеніе, что растворъ сахара самъ по себѣ распадается на алкоголь и углекислый газъ, хотя бы и въ самыхъ малыхъ количествахъ, кажется намъ затруднительнымъ. И, несмотря на это, я ни на минуту не задумаюсь сказать, что, если въ будущемъ мы найдемъ такую чувствительную реакцію на

спиртъ, при помощи которой мы будемъ въ состояніи открывать тысячную или стотысячную долю того количества его, которое мы можемъ открыть теперь, то въ каждомъ растворѣ сахара при подходящихъ условіяхъ и безъ дѣйствія фермента дрожжей мы сможемъ доказать присутствіе спирта. Увѣренность въ этомъ имѣеть свое основаніе въ томъ представленіи, къ которому приводятъ общія энергетическія соображенія, а именно: всякая возможная въ гомогенной средѣ реакція дѣйствительно и происходитъ, хотя можетъ быть и съ неизмѣримо малой скоростью.

Чтобы дать примѣръ того, съ какими скоростями въ химіи можно и приходится считаться, мы рассмотримъ инверсію сахара. Инаверсія происходитъ тѣмъ медленнѣе, чѣмъ разбавленнѣе кислота, или общѣе, чѣмъ меньше концентрація іоновъ водорода въ растворѣ. Далѣе, эта скорость очень сильно увеличивается съ повышеніемъ температуры; въ круглыхъ числахъ на каждые десять градусовъ она удваивается. Для нѣкоторыхъ цѣлей были измѣрены реакціи, гдѣ замѣтная инверсія наступаетъ только черезъ 24 часа, если жидкость находится при 100° . Если держать эту жидкость при 0° , то скорость реакціи будетъ въ 2^{10} разъ меньше. Слѣдовательно, замѣтную реакцію можно будетъ наблюдать только черезъ 10^{24} дней, т. е. на третій годъ послѣ начала опыта. О томъ, что мы большею частью не имѣемъ никакого понятія, что произойдетъ съ даннымъ веществомъ или съ данной смѣсью веществъ черезъ два—три года, нѣтъ нужды рассказывать ни одному химикѣ. Въ большинствѣ случаевъ мы знаемъ только, что будетъ съ нашими веществами черезъ нѣсколько часовъ; расширение нашихъ наблюденій на нѣсколько дней уже необычно, а нѣсколько недѣль являются практически уже границей нашихъ знаній.

Такимъ образомъ, допущеніе, что возможная реакція и дѣйствительно всегда происходитъ, не встрѣчаетъ какихъ-нибудь затрудненій по существу. Правда, какъ-то утверждалось, что въ извѣстныхъ случаяхъ есть рѣзкая граница между областью медленно протекающихъ реакцій и областью, гдѣ реакція абсо-

лютно прекращается, и мы имѣемъ тщательно разработанныя математическія теоріи, которыя представляютъ изъ себя слѣдствія изъ этого допущенія. Между тѣмъ провѣрка экспериментальныхъ примѣровъ, которые должны были подтвердить собою это допущеніе, доказала его несостоятельность и, наоборотъ, вполне подтвердила непрерывность измѣненія скоростей медленно протекающихъ реакцій въ сторону ихъ дальнѣйшаго замедленія. Мы можемъ сказать вообще, что по отношенію ко времени нигдѣ еще не наблюдалось ни малѣйшаго указанія на замѣтную прерывистость.

Итакъ, представленіе, что всѣ реакціи, обусловленныя катализомъ, можно себѣ представить какъ ускоренія такихъ реакцій, которые могутъ идти и сами-по-себѣ, но только съ другой скоростью, можетъ быть проведено повсюду и нигдѣ не наталкивается на какія-нибудь существенныя затрудненія. Отъ такихъ случаевъ, гдѣ скорость самой катализируемой реакціи можно еще легко измѣрять, черезъ такіе, гдѣ она можетъ быть какъ разъ только обнаружена (сахаръ при продолжительномъ дѣйствіи инвертируется и водою), наконецъ, до такихъ, гдѣ мы не можемъ ее еще и обнаружить, существуютъ совершенно постепенные переходы и нѣтъ никакихъ указаній на существованіе какой-нибудь границы. Такимъ образомъ, первый вопросъ мы можемъ считать достаточно разрѣшеннымъ.

Нечего особенно беспокоиться и изъ-за того факта, что иногда, смотря по природѣ катализатора, изъ однихъ и тѣхъ же веществъ могутъ получиться различные продукты. Когда, напр., хлоръ дѣйствуетъ на бензолъ, то въ зависимости отъ примѣненнаго катализатора—іода или хлорнаго олова, получается или продуктъ присоединенія—гексахлорбензолъ или продуктъ замѣщенія—хлорбензолъ. Здѣсь мы должны сдѣлать допущеніе, что безъ катализатора протекаютъ обѣ эти реакціи и названныя выше катализаторы отличаются другъ отъ друга тѣмъ, что въ одномъ случаѣ ускоряется одна изъ двухъ реакцій, въ другомъ—другая. Что такое допущеніе основательно, доказывается тѣмъ, что смѣсь обоихъ катализа-

торовъ вызываетъ образованіе сравнимыхъ количествъ обихъ продуктовъ.

Представленіе это, по которому въ зависимости отъ природы катализатора изъ многочисленныхъ возможныхъ въ данной, особенно болѣе сложной, системѣ реакцій та или другая реакція можетъ настолько выдвинуться на первый планъ, что практически будетъ протекать исключительно она, особенно цѣнно для пониманія физиологическихъ процессовъ; тамъ мы видимъ, что изъ одной и той же жидкости—крови, смотря по органу, который она омываетъ, могутъ возникать самыя разнообразныя продукты. Уже *Берцелиусъ* указывалъ на то, насколько такому факту не соответствуютъ наши свѣдѣнія относительно химическихъ реакцій въ нашихъ лабораторныхъ опытахъ. Съ точными знаніями относительно каталитическихъ процессовъ эта загадка превращается въ задачу съ опредѣленными путями къ ея разрѣшенію.

Второй вопросъ касается ближайшихъ свойствъ каталитическихъ реакцій или, какъ это картинно выражаютъ, „механизма“ ихъ. Если главные законы энергетикки и не даютъ никакихъ основаній для опредѣленія скорости данной реакціи, то съ своей стороны величина этой скорости должна же имѣть себѣ достаточное основаніе, т. е. должна существовать какая-нибудь связь между скоростью реакціи и другими свойствами данной системы. а эти свойства должны какии-нибудь образомъ зависѣть отъ катализатора, для того чтобы онъ могъ оказывать свое вліяніе на скорость реакціи.

Скорость химическихъ реакцій относится къ широкой группѣ явленій, называемыхъ обыкновенно явленіями разсѣиванія. Эти явленія состоятъ въ томъ, что тотъ или другой запасъ свободной энергіи превращается въ какую-нибудь другую форму энергіи и при этомъ въ большей или меньшей степени теряетъ свою способность къ дальнѣйшему превращенію.

Самый характерный примѣръ такихъ явленій представляетъ теплопроводность. Если какое-нибудь количество тепла находится при болѣе высокой (или болѣе низкой) температурѣ, чѣмъ окру-

жающая среда, то сейчас же наступает процесс, состоящий в томъ, что эта, отличающаяся по температурѣ отъ окружающей среды теплота переходитъ къ нѣкоторой средней температурѣ и тѣмъ самымъ дѣлается неспособной къ дальнѣйшему превращенію. Разъ температуры сравнялись, то прежнее состояніе можетъ быть восстановлено только путемъ притока откуда-нибудь со стороны свободной энергіи; сама-по-себѣ система неспособна къ этому, такъ какъ теплота никогда не можетъ сама переходить отъ низшей температуры къ высшей.

Если теперь такой результатъ т. е. сравненіе температуръ рано или поздно долженъ наступить и, мы знаемъ, дѣйствительно наступитъ, то время, необходимое для этого, чрезвычайно различно. Въ зависимости отъ того, хорошими или дурными проводниками соединено нагрѣтое выше тѣло съ окружающей средой, выравниваніе температуры будетъ происходить быстро или медленно; скорость эта зависитъ также отъ геометрической формы системы и т. д. Пусть будетъ нагрѣтое тѣло отдѣлено отъ окружающей среды безвоздушнымъ пространствомъ, — сравниваніе температуры будетъ происходить очень медленно. Если же въ это пространство помѣститъ кусокъ мѣди, то онъ очень сильно будетъ ускорять выравниваніе температуръ и, слѣдовательно, будетъ дѣйствовать такъ же, какъ катализаторъ. Даже въ томъ случаѣ, если этотъ кусокъ мѣди и не будетъ одновременно касаться обѣихъ системъ, а будетъ только качаться между ними, какъ маятникъ, онъ вызоветъ все-таки ускоренный переносъ тепла. При этомъ мѣдь опять-таки совершенно подобно катализатору по окончаніи процесса будетъ находиться въ томъ же состояніи, какъ и въ началѣ его.

Подобные же, но болѣе сложные примѣры, находятся во всѣхъ областяхъ физики. Два электрически заряженныхъ тѣла съ разными потенциалами могутъ точно такъ же сравнивать свои потенциалы, если ихъ соединить проводникомъ, при чемъ, смотря по природѣ, температурѣ, формѣ и т. д. проводника, могутъ быть всевозможныя скорости разряда — отъ нуля до скорости свѣта. Эти болѣе сложные случаи характеризуются тѣмъ, что часть наличной

свободной энергіи при такихъ процессахъ выравниванія переходить обыкновенно въ теплоту, которая съ своей стороны посредствомъ теплопроводности сравнивается съ окружающей средой и не можетъ быть получена обратно. Вслѣдствіе этого и весь такой процессъ въ цѣломъ будетъ необратимъ — свойство общее всѣмъ реальнымъ природнымъ явленіямъ.

Такія разсѣивательныя явленія представляютъ собою и всѣ химическія реакціи и для нихъ конечное состояніе энергетически вполне опредѣляется, если система сама обладаетъ опредѣленными свойствами, но путь, которымъ достигается это конечное состояніе, и особенно скорость, съ которой система приближается къ нему, могутъ быть самыми разнообразными. Здѣсь вступаютъ въ силу законы, независимые отъ обоихъ законовъ энергетики.

Общую теорію одного изъ такихъ явленій очень хорошо развилъ И. Фурье (I. Fourier 1768—1830) въ своей „Теоріи теплопроводности“. Позже затѣмъ Омъ (G. S. Ohm) съ одной стороны и Фикъ (A. Fick) съ другой стороны установили, что эта теорія применима такъ же къ электропроводности и къ диффузии.

Къ химическимъ явленіямъ эта теорія не приложима, правда, непосредственно, такъ какъ въ основу ея развитія положено представленіе о пространственномъ характерѣ процесса, а самый главный случай химической реакціи, реакція въ однородной средѣ, протекаетъ или можетъ протекать безъ всякихъ измѣненій въ смыслѣ пространства. Однако нарисованную выше общую теорію скоростей химическихъ реакцій можно все-таки разсматривать, какъ особый случай теоріи Фурье, переведенный на химическій языкъ и даже, собственно, какъ самый простой и типичный случай явленій разсѣиванія, въ томъ смыслѣ, что здѣсь исключено пространственное измѣненіе и остается только измѣненіе во времени.

Разнообразіе факторовъ, отъ которыхъ зависитъ проводимость тепла или электричества, дастъ намъ хорошую аналогію съ еще большимъ, навѣрное, разнообразіемъ факторовъ, влияющихъ на скорость химическихъ реакцій. Каждый изъ этихъ факторовъ,

разъ онъ можетъ быть отдѣлемъ отъ реагирующихъ веществъ, можетъ быть размариваемъ, какъ факторъ каталитическій. Обыкновенно такіе факторы, напр., ускореніе реакціи отъ повышенія температуры, не называютъ каталитическими; это названіе сохраняютъ исключительно для такихъ случаевъ, гдѣ измѣненіе скорости реакціи зависитъ отъ присутствія вѣсимаго вещества.

Мы будемъ вѣроятно правы, если сдѣлаемъ такой выводъ, что одна какая-нибудь теорія каталитическаго вліянія на скорость реакціи не будетъ въ состояніи обнять научно весь относящійся сюда случай. Задача заключается, такимъ образомъ, прежде всего въ томъ, чтобы изслѣдовать отдѣльные случаи катализа въ смыслѣ управляющихъ ими закономерностей, а затѣмъ, когда будетъ собранъ достаточный матеріалъ, выразить такъ или иначе общія соотношенія между отдѣльными случаями.

Очень часто, повидимому, основаніемъ каталитическаго ускоренія служитъ появленіе промежуточныхъ реакцій. Такъ напр., стеклообразная мышьяковистая кислота очень медленно превращается въ фарфорообразную кристаллическую форму. Если прибавить воды, то это превращеніе происходитъ много скорѣе. Весьма вѣроятно, вліяніе воды заключается въ томъ, что она растворяетъ мышьяковистую кислоту. Существуетъ довольно общій законъ, что неустойчивая форма растворяется сильнѣе устойчивой; такимъ образомъ, вода, насыщенная стеклообразной кислотой, пересыщена относительно фарфорообразной и, слѣдовательно, мышьяковистая кислота должна выдѣляться на находящіяся здѣсь же кристаллахъ въ формѣ фарфорообразной кислоты. Вслѣдствіе этого растворъ станетъ ненасыщеннымъ относительно стеклообразной формы, тогда новыя количества ея будутъ растворяться и, такимъ образомъ, весь циклъ реакцій начинается снова. Итакъ, вода является здѣсь ускорителемъ вслѣдствіе того, что она попеременно растворяетъ мышьяковистую кислоту въ стеклообразной формѣ и выдѣляетъ ее въ фарфоровидномъ измѣненіи.

Конечно, можно спросить, не можетъ ли непостоянная стекло-

образная форма и непосредственно переходить въ постоянную фарфоровидную, особенно при соприкосновеніи съ этой послѣдней. Конечно, и въ этомъ случаѣ происходитъ переходъ, но очень медленно, тогда какъ раствореніе и выдѣленіе—процессы, протекающіе сравнительно быстро. Итакъ, если черезъ промежуточнымъ реакціи весь процессъ протекаетъ быстрѣе, чѣмъ прямымъ путемъ (что, конечно, не всегда такъ), то такое промежуточное вещество дѣйствуетъ, какъ ускоритель, т. е. мы имѣемъ передъ собой случай катализа. Если же, наоборотъ, протеканіе этихъ промежуточныхъ реакціи требуетъ больше времени, чѣмъ прямая реакція, то тогда данное вещество уже не будетъ катализаторомъ. На основаніи общихъ соображеній можно ожидать, что такихъ случаевъ, гдѣ непосредственная реакція протекаетъ быстрѣе промежуточныхъ, гораздо больше, чѣмъ обратныхъ случаевъ: потому понятно, что хотя каталитическія ускоренія не представляютъ изъ себя рѣдкости, даже, наоборотъ, встрѣчаются гораздо чаще, чѣмъ это склонны были до сихъ поръ принимать, все же они являются исключительными случаями, для существованія которыхъ необходимы особенныя условія.

Мысль, объяснить каталитическія явленія промежуточными реакціями, гораздо древнѣе самого понятія о катализѣ; эта идея была первой раціональной теоріей образованія сѣрной кислоты, а создана она была ровно сто лѣтъ тому назадъ. Какъ извѣстно, сѣрную кислоту раньше получали перегонкой желѣзкаго купорося при высокой температурѣ. Извѣстно было и то, что сѣрнистая кислота, образуемая при сгораніи сѣры, въ водномъ растворѣ постепенно превращается въ сѣрную; однако эта реакція протекаетъ такъ медленно, что техническаго способа полученія сѣрной кислоты на ней нельзя было основать. Исторія не сохранила намъ имени того ученаго, которому пришло въ голову прибавлять къ горящей сѣрѣ селитры и этимъ доставлять недостающій ей кислородъ, да и не трудно заранѣе видѣть, что въ этомъ, собственно, не было ничего особенно остроумнаго, такъ какъ изъ-за такого дорогого кислорода и сама сѣрная кислота

становилась бы очень дорогою. Какъ ни какъ, опытъ былъ пронаведенъ и оказалось, что сѣрная кислота получалась такимъ путемъ въ гораздо большемъ количествѣ и много скорѣе. Затѣмъ однако выяснилось, что для этого достаточно гораздо меньше селитры, чѣмъ это соотвѣтствуетъ недостающему въ сѣрнистой кислотѣ кислороду, такъ какъ при прибавленіи всего нѣсколькихъ процентовъ селитры—уже наступало ея дѣйствіе.

Такимъ образомъ, на основаніи не понятой реакціи быстро развилось цѣлое производство сѣрной кислоты и только въ 1806 г. *Клеманъ* (Clément, умеръ 1841) и *Дезормъ* (С. В. Desormes 1777—1862) взялись разрѣшить эту загадку и выполнили это въ своей мастерской работѣ. Результатомъ ихъ изслѣдованія оказалось слѣдующее: азотная кислота или, собственно правильнѣе, какой-то низшій окисель азота переноситъ кислородъ на сѣрнистую кислоту и именно такимъ путемъ, что, соединяясь съ кислородомъ воздуха, этотъ окисель переходитъ въ болѣе богатый кислородомъ окисель азота, а этотъ послѣдній сѣрнистой кислотой восстанавливается обратно въ низшій окисель. Аппаратъ, съ помощью котораго они демонстрировали эту реакцію, вводилъ въ большой стеклянный баллонъ двуокись сѣры, пары воды, окись азота и воздухъ, и по сіе время несетъ свою службу при преподаваніи химіи, точно такъ же, какъ и ихъ теорія. Такимъ образомъ, и здѣсь, подобно случаю съ мышьяковистой кислотой, ускореніе происходитъ отъ того, что окисленіе окиси азота кислородомъ воздуха въ двуокись азота и затѣмъ окисленіе сѣрнистой кислоты двуокисью азота протекаетъ гораздо быстрѣе, чѣмъ непосредственное окисленіе сѣрнистой кислоты кислородомъ воздуха.

Итакъ, образованіе сѣрной кислоты изъ сѣрнистой въ присутствіи незначительныхъ количествъ окисловъ азота происходитъ такъ быстро потому, что окислы азота переносятъ кислородъ на сѣрнистую кислоту.

Теорія эта была тогда сейчасъ же принята и удержалась до сихъ поръ, возникавшіе же впоследствии сомнѣнія касались не самой теоріи, а только природы возможныхъ промежуточныхъ

продуктовъ, но на этомъ мы здѣсь не будемъ останавливаться. Удивительно, что *Berzelius* въ своемъ разборѣ извѣстныхъ въ то время каталитическихъ реакцій упустилъ изъ виду этотъ классическій случай, такъ что только сравнительно поздно стало извѣстнымъ, какииъ роскошнымъ примѣромъ для уясненія каталитическихъ процессовъ обладала наука въ этой реакціи.

Нѣтъ ничего удивительнаго, что сначала теоріей промежуточныхъ реакцій довольно сильно злоупотребляли и прилагали ее къ объясненію всѣхъ случаевъ катализа, не подвергая этого въ каждомъ случаѣ экспериментальной критикѣ. Очевидно, что промежуточные реакціи только тогда ускоряютъ теченіе всей реакціи, когда во всѣхъ своихъ частяхъ онѣ протекаютъ быстрѣе непосредственной реакціи. Благодаря тому обстоятельству, что въ томъ или другомъ случаѣ промежуточными реакціями дѣйствительно удалось разъяснить каталитическое дѣйствіе, установилось такое представленіе, что и во всѣхъ остальныхъ случаяхъ для объясненія катализа достаточно доказать, а то и просто предположить промежуточные реакціи. Существованіе промежуточной реакціи считали уже доказаннымъ, если какимъ-либо образомъ удавалось въ реакціонной смѣси найти предполагаемое промежуточное вещество. А является ли это вещество дѣйствительно промежуточнымъ веществомъ данной реакціи или же просто продуктомъ какой-нибудь совершенно случайной побочной реакціи,—это оставалось потому уже нерѣшеннымъ вопросомъ, что не было ни одного средства отличить другъ отъ друга эти случаи.

И здѣсь только развитіе самой химической кинетики доставило необходимыя средства. Въ нѣкоторыхъ особенно демонстративныхъ случаяхъ путемъ измѣренія всѣхъ отдѣльныхъ скоростей, принимающихъ участіе въ ходѣ всей реакціи было доказано, что каталитическое ускореніе реакціи можетъ быть количественно выяснено при помощи промежуточныхъ реакцій. Тѣмъ самымъ было по существу доказано, что такого рода объясненія вообще допустимы, но будетъ ли такое объясненіе вѣрнымъ для какого-ни-

будь даннаго случая, это должно быть каждый разъ специально доказано соответствующими кинетическими изслѣдованіями.

Если спросить, не можетъ ли теорія промежуточныхъ реакцій развиться въ общую теорію катализа, то на это нужно отвѣтить, что вѣроятно этого не будетъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказалось, напр., что, по крайней мѣрѣ, принимавшіеся до сихъ поръ промежуточные продукты не способны играть приписываемой имъ роли: когда къ реакціонной смѣси прибавляли эти вещества вмѣсто соответствующаго катализатора, то никакого дѣйствія не наступало. Въ другихъ случаяхъ, напр., въ классической реакціи—инверсіи сахара разбавленными кислотами, не извѣстно даже, какіе промежуточные продукты могли бы здѣсь производить дѣйствіе. Съ другой стороны, нужно все-таки сознаться, что такой общій вопросъ, какъ поставленный нами выше, нельзя рѣшать съ плеча и что число вполне достаточно изслѣдованныхъ случаевъ катализа не такъ еще велико, чтобы дать оправданіе, хотя бы даже до извѣстной только степени, окончательному рѣшенію.

Но, какикъ бы въ концѣ концовъ это рѣшеніе имъ оказалось. Пути, по которымъ мы должны слѣдовать, чтобы достигнуть цѣли.— передъ нами.

Измѣненія и дополненія, внесенныя авторомъ во второе нѣмецкое изданіе.

Стр. 19. Находящееся внизу примѣчаніе выкинуто, а вмѣсто него непосредственно за словами „чѣмъ больше воды уже выкипѣло“ вставленъ въ текстъ слѣдующій отрывокъ:

„Въ связи съ этимъ стоитъ еще одно важное обстоятельство. Если кипяченію подвергается чистая вода, то остатокъ жидкости послѣ частичнаго удаленія воды сохраняетъ тѣ же самыя свойства, какими обладала первоначальная жидкость такъ, наиримѣръ, остатокъ имѣетъ ту же самую точку кипѣнія. Поэтому и та часть жидкости, которая улетучилась въ видѣ пара, послѣ конденсаціи оказывается точно такъ же чистой водой съ тѣми же свойствами, такъ какъ, если бы удалившаяся часть была бы какимъ-нибудь другимъ веществомъ, то вѣдь и остатокъ не могъ быть неизмѣнной водою. Такія превращенія фазъ, которыя можно произвести такъ, чтобы имъ остатокъ, ни вновь образующаяся фаза не измѣняли первоначальныхъ свойствъ, называются *илотропными*. Чистыя вещества характеризуются, такимъ образомъ, иллотропными превращеніями, растворы же не способны къ таковымъ.“

Стр. 21. Въ связи съ предыдущимъ подверглись нѣкоторому измѣненію въ смыслѣ формулировки опредѣленія понятія „элементы“

Первое: „*это такія вещества, которыя при всевозможныхъ измѣненіяхъ давленія и температуры претерпѣваютъ только иллотропныя превращенія.*“

Второе: „*элементы — это такія чистыя вещества, которыя могутъ испытывать только иллотропныя превращенія, какимъ бы вліяніемъ той или другой энергіи они не подвергались.*“

Находящееся здѣсь же большое примѣчаніе выкинуто.

Стр. 24—25. Выпущенъ отрывокъ, находящійся въ концѣ 24-ой и началѣ 25-ой страницъ, начинающійся словами: „Итакъ, мы можемъ избѣжать“ и кончающійся словами: „работающихъ надъ этими явленіями“. Вмѣсто него вставлено:

„Въ самое послѣднее время Рамсею удалось доказать еще слѣдующіе удивительные факты. Если возникающій изъ радія газо-

образный продукт т. е. эманацию предоставить въ закрытомъ сосудѣ самой себѣ, то, какъ сказано, она даетъ *селій*. Если же привести ее въ соприкосновеніе съ водой, то изъ нея образуется другой газообразный элементъ—*неонъ*, а въ присутствіи мѣдныхъ или серебрянныхъ солей возникаетъ третій элементъ—*аргонъ*. Одновременно въ растворѣ оказываются еще другіе вновь образующіеся элементы ¹⁾).

Мы находимся здѣсь передъ кореннымъ переворотомъ въ нашихъ представленіяхъ объ извѣстныхъ намъ до сихъ поръ элементахъ“.

Стр. 42 внизу. Вмѣсто предложенія: „не считая, конечно, тѣхъ случаевъ, когда согласно закону кратныхъ отношеній имѣютъ мѣсто совершенно новыя пропорціи“, вставлено:

Этотъ основной законъ мы называемъ *закономъ интегральныхъ реакцій*“.

¹⁾ Этими элементами по изслѣдованіямъ Рамсея и Камерона были главнымъ образомъ литій, а затѣмъ калий и натрій, причѣмъ ихъ образованіе необходимо было приписать превращенію мѣди подъ вліяніемъ разложенія эманации. Недавно знаменитая профессоръ физики Парижскаго Университета Madame Curie подвергла открытіе Рамсея тщательнѣйшей провѣркѣ, употребляя для своихъ опытовъ исключительно платиновую посуду и специально очищенные отъ всѣхъ примѣсей препараты, главнымъ образомъ, мѣдный купоросъ, заключающій въ себѣ обыкновенно слѣды литія.

Результатъ оказался отрицательный. Послѣ соответственной обработки подвергавшихся дѣйствию эманации растворовъ мѣднаго купороса получался, правда, незначительный остатокъ (4—5 десятитысячныхъ долей грамма), содержащій въ себѣ натрій и немного калия, но литія въ немъ невозможно было доказать. Кромѣ того, такой же остатокъ ($\frac{3}{10000}$ — $\frac{4}{10000}$ гр.) получался и послѣ обработки тѣхъ же растворовъ мѣднаго купороса, не подвергавшихся дѣйствию эманации, причѣмъ и здѣсь были обнаружены натрій и немного калия, а литія не было. Наконецъ, специально было доказано, что въ остаткѣ, получающемся послѣ совершенно такой же обработки раствора мѣднаго купороса, въ которому заранѣе были прибавлены слѣды литія, послѣдній очень легко было обнаружить. Этими исключается возможность предположенія, что, быть можетъ, въ опытахъ съ эманацией и образуется литій, но что во время дальнѣйшей обработки раствора онъ такъ или иначе ускользалъ.

Такимъ образомъ, вопросъ о превращеніи мѣди подъ вліяніемъ эманации остается съ экспериментальной стороны открытымъ.

Прим. ред.

Алфавитный указатель встречающихся въ текотъ назва собственныхъ именъ.

- Авогадро**—Avogadro A.—56.
Алкоголь и эфиръ—59.
Алхимия—5.
Амперъ—Ampère A.—56-58.
Аналитическая химія—8.
Аналитическія реакціи между іонами—140.
 " " " теорія ихъ—185.
Аніонъ—132.
Аномальная плотность пара—63.
Аргонъ—234.
Аристотель—3.
Аристотелевы элементы—3.
Аррениусъ—Arrhenius —139-141.
 186-190.
Атомы—37.
 " какъ реальныя частицы—62.
 " относительный вѣсъ—38.
 " недѣлимость—56.
Атомныя вѣса—38.
 " " и плотность пара—56.
Атомистическая гипотеза—9, 37.
 " " затрудненія—10.
Байеръ—Bayer A. v.—106.
Банксъ—Banks—121.
Бензолъ—91.
 " символъ его—106.
Бергманъ—Bergmann—28, 159, 161.
Бертло—Berthelot M.—164, 200, 202.
Бертолле—Berthollet C.—28-40, 158
 —162, 165, 184, 190.
Бехеръ—Becher—13.
Берцелиусъ—Berzelius J. J.—17, 36,
 40, 59, 85-102, 105, 110, 125, 130,
 133, 141, 149, 211-220, 231.
Бю—Biot—193, 221.
Бюэ—Sylvius de la Boë—8.
Бойль—Boyle R. 6, 9, 54.
Брюкке—Brücke—193.
Булзень—Bunsen—109, 124, 174.
Бутлеровъ—108.
Бухнеръ—Buchner—216.
Бѣлый свинецъ—11.
Вааге—Waage—166, 172, 184, 202—
 204.
Валентность постоянная—107.
 " элементовъ—104.
Вальденъ—Walden P.—113.
Вальдъ—Wald Fr.—42, 179.
Ван-дер-Ваальсъ—van der Waals—
 69, 185.
вант Гоффъ—van't Hoff J. H.—71-
 75, 109-111, 138, 173, 184, 189
 202.
Велеръ—Wöhler F. 88, 38, 96.
Великіе люди—участъ—97.
Венцель—Wenzel K.—37, 159, 191.
 195.
Вещество—10.
 " чистое—12, 19, 29.
 " какъ сущность—6.
Видеманъ—Wiedemann—193.
Вильгельми—Wilhelmy—192-199.
Вильямсонъ—Williamson—60.
Виноградная кислота—91, 110.
Вода—электрическое разложеніе—
 123.
Бодоредный іонъ—186.
Возстановленіе—13.
Волластонъ—Wollaston W.—39.
Вольтъ—Volta A. 53, 86, 99, 115—
 122, 144-148, 150, 152.
Вольтовъ „основной опытъ“—145.
Второй главный законъ—170.

- Вытѣсненіе вещества изъ его соединенія—27.
 Вытѣсненіе металловъ—157.
 Вѣсовыя соотношенія—14.
 Вюрцъ—Wurtz—56.
- Газъ** идеальный—67.
 „ плотность, и атомный вѣсъ—56.
 „ газовые законы и молек. вѣса—61.
 „ газовая инварианта—81.
 Галилей—Galilei—84.
 Гальвани—Galvani—85, 119, 144.
 Гальваническія явленія—119.
 Гальваническій токъ—работа его—150.
 Гарвей—Harvey—189.
 Гаркуръ—Harcourt—203.
 Гей-Люссакъ—Gay-Lussac—53-56, 59, 81, 130.
 Гелій изъ радія—34, 234.
 Гельмгольцъ—Helmholtz—151, 162, 193.
 Гельмонтъ—van Helmont—8.
 Гессъ—Hess G.—37, 163.
 Гётъ—Goete—89, 156.
 Гизингеръ—Hisinger—85, 125.
 Гилотронія—233.
 Гитторфъ—Hittorf W.—133-135.
 Главный законъ—170.
 Глауберъ—Glauber—8.
 Гмелинъ—Gmelin—17, 101.
 Горстманъ—Horstmann A. 172, 184.
 Гротгусъ—Grotthus—127.
 Гюльдбергъ—Guldberg C.—166, 172, 184, 202-204.
 Гумбольдтъ, Humboldt A. v.—53.
- Давленіе**—вліяніе на точку плавленія—174.
 (авленіе осмотическое—72.
 Дальтонъ—Dalton J.—37-42, 130.
 Даниель—Daniell—132-134.
 Даниелева цѣпь—132.
 „ „ теорія ел.—153.
 Движеніе іоновъ—131.
- Движеніе іоновъ, скорость—134.
 „ „ законъ независимости—135.
 Двойственная природа солей—86.
 Дёберейнеръ—Döbereiner—48, 209, 211.
 Девн—Davy—86, 122-126, 132.
 Дезормъ—Desormes—230.
 Дестилляція дробная—20.
 Джауль—Joule—151.
 Джиббсъ—Gibbs W.—18, 173-179, 184.
 Динамика химическая—191.
 Диссоціація электролитическая—139
 „ „ теорія—188.
 „ „ паровъ нашатыря—83.
 Диффузія—64.
 Дуализмъ электрохимическій—58.
 Дуалистическія системы—2.
 Дюлонгъ и Пти—Dulong and Petit—67.
 Дюма—90.
- Жераръ—Gerhardt—102.**
Жидкія вещества—молекул. вѣсъ—75.
- Замѣстители**—радикалы—105.
Замѣщеніе—101.
Замѣстительная значность—103.
- Идеальный газъ**—67.
Избирательное средство—157.
Измерія—82, 91.
Изомерные хлорметилы—105.
Изомерныя вещества, содержаніе энергіи—115.
 „ „ структурная теорія—105.
Инварианты—46.
Интегральныя реакціи—234.
Интерполяція—51.
- Іоны**—131.
 „ аналитическія реакціи—140.
 „ движеніе—131-134.
 „ законъ независимости движенія—136.

- „ какъ вещества—143.
 „ равновѣсiе—188.
 „ химическое пониманiе—142.
- Кантъ**—Kant—166.
Карлейль—Carlisle—121, 127.
Карно—Carnot S.—167-172.
Катализаторъ—66.
Катализъ, опредѣленiе—220.
 „ механическая теорiя—214.
 „ механизмъ—225.
 „ какъ проблема химической кинетики—220.
 „ пзмѣненiе направленiя реакцiи—224.
Каталитическая сила—211.
Каталитическiе процессы—207.
Катионъ—132.
Кекуле—Kekulé—105.
Кеплеръ—Kepler—193.
Кинетическая гипотеза—77.
Кирхгофъ—Kirchhoff—207, 211.
Кислоты—сила ихъ—186.
Клапейронъ—Clapeyron—170.
Клаузиусъ—Clausius R.—137, 170, 172, 175.
Клеманъ—Clement—230.
Кольерушъ—Kohlrausch F.—135.
Комбинированiе—теорiя—174.
Контактная теорiя гальванической цѣпи—145-150.
Контактныя дѣйствiя—211.
Коперникъ—Copernicus—193.
Кирпускулярная гипотеза—9.
Косность—97.
Крафтсъ—Crafft—218.
Кристаллизацiя дробная—20.
Кунеръ—Courag—104.
Кюри—22, 234.
- Лавуазье**—Lavoisier—14-17, 26, 84.
Ле-Валь—Le-Val—109.
Левенгаль—Löwenthal—199.
Лейбницъ—Leibniz—175.
Ленсенъ—Lensesen—190.
Либихъ—Liebig J.—56, 66, 95, 97, 133, 213-219.
- Лоранъ**—Lorenz—95, 102, 104.
Людвигъ—Lüdwig—218.
Лудерсдорфъ—Ludersdorf—215.
- Магнусъ**—Magnus—193.
Майеръ—Mayer R.—150, 167.
Майовъ—Mayow—14.
Массъ дѣйствию—160.
 „ законъ—184.
Математическая химiя—179.
Матерiя—9.
Медленные процессы—197.
Мейеръ Лотаръ—Meyer L.—49.
Менделѣевъ—49.
Металлы—4.
 „ высажденiе—157.
 „ рядъ напряженiя—119.
Метамерiя—91.
Механическая химiя—84.
Механизмъ катализа—225.
Митчерлихъ—Mitscherlich E.—90, 210.
Молекулы—60.
Молекулярная электропроводность—135.
Молекулярныя величины растворенныхъ веществъ—71.
 „ „ твердыхъ веществъ—75.
Молекулярный вѣсъ—его истинный смѣсь—66.
Молекулярныя соединенiя—108.
Молекулярные удары—214.
Муриъ—84.
- Натурфилософiя**—1.
Нашатырь—диссоциация паровъ—63—66.
Невѣсомые элементы—16.
Недѣлимость атомовъ—56.
Нейтрализацiя—32.
Ненасыщенныя вещества—106.
Несогъ—234.
Нернстъ—Nernst W.—153.
Несжимаемый объемъ—70.
Несовременные предѣлы—158.
Неустойчивыя промежуточныя формы—116.

Инвольсонъ—Nicholson—121.
 Ньюлендсъ—Newlands—49.
 Ньютонъ—Newton—85, 192.
 Обращеніе реакцій—28.
 Объемъ несжимаемый—70.
 Объемы газовые—законъ—55.
 Объемы паровъ, равные—60.
 Окисленіе—13.
 „ рядъ окисленія—119.
 Отбавы—законъ—49.
 Омъ—Ohm G.—227.
 Оптическая изомерія—110.
 Органическая химія—58.
 Осадочныя перепонки—72.
 Осмотическое давленіе—72.
 Основной опытъ Вольты—145.
 Основные углеводороды—101.
 Основные вещества—1.
 Пастеръ—Pasteur L.—110, 214-216.
 Пепаль—Pébal—64.
 Péal de st. СіПез—200.
 Перезитки языка—84.
 Перипатетическіе элементы—3.
 Периодическій законъ—49.
 Периоды въ жизни великихъ людей
 — 97.
 Perpetuum mobile второго рода—170.
 Persoz—193.
 Петтенкоферъ—Pettenkofer—49.
 Платиновый зажигатель—210.
 Плотность пара аномальная—63.
 Поверхностное натяженіе—78.
 Поггендорфъ—Poggendorf—170.
 Подтверженія поразительныя—112.
 Полимерія—91.
 Полимерфія—90.
 Поляризація—130.
 Постоянныя отношенія—законъ—30.
 Потенціалъ химическій—172.
 Предѣлы ошибокъ—67.
 Предѣльный законъ—71, 184.
 Препаративная химія—162.
 Пристлей—Pristley—14.
 Проводимость электролитовъ—135.
 Проводимыя первого и второго класса
 —127.

Промежуточныя реакціи—228.
 „ „ теорія—231.
 Пру—Proust—29, 161.
 Пфафъ—Pfaff—150.
 Пфефферъ—72-74.

Работа гальваническаго тока—151.
 Равновѣсіе—179.
 Радій—22, 234.
 Радикалы—59, 101.
 „ какъ замѣстители—105.
 Рамсей—Ramsay—23, 78, 234.
 Растворенныя вещества—молекуляр-
 ный вѣсъ—71.
 Растворимость—кривая—183.
 Растворъ—12, 19.
 Растворы разведенные, законъ—71
 —75.
 Рауль—Raoult—74.
 Реакціи—законъ интегральный—
 234.
 „ возможные и действитель-
 ныя—223.
 Реакціи, не до конца идущія—158.
 „ скорость реакцій—значеніе
 ея—198.
 „ понятіе скорости реакціи
 —195.
 Де-ла Ривъ—De-la-Rive—147.
 Ритгеръ—Ritter—119, 148.
 Рихтеръ—Richter J.—31-48, 4, 193.
 Розебуумъ—Rozeboom—175.
 Руть—4.
 Рядъ напряженія—66.
 „ металловъ—119.
 „Само собою понятное“—12, 31.
 Сахаръ, законъ инверсіи—193.
 „ „ связь со средствомъ
 кислоты—221.
 Свобода—число единицъ—176.
 Свободная энергія—165.
 Свойства общія—3.
 „ какъ функція состава—27.
 89.
 Сгораніе—теорія—14.
 Семейства естественныя—6.
 Слая кислота—186.

Систематика—15.
 Смѣщеніе равновѣсія—законъ—179.
 Соединительный вѣсъ—34.
 „ „ теоретическій вы-
 водъ—47.
 Соли—4, 58.
 „ двойственная природа—85.
 „ электролизъ—125.
 Составъ—27, 89.
 Сохраненіе элементовъ—7.
 Spiritus nitro-aereus—14.
 Средство—157.
 „ величина у кислотъ—222.
 „ константы средства—186.
 „ термодинамическое ученіе—
 164.
 Сталь—Stahl—13, 157.
 Стась—Stas J.—30, 43.
 Statique chimique—36, 160.
 Стереохимія—109, 112.
 Столбикъ—120.
 Строеніе—82.
 „ кислородныхъ солей—83.
 Структурная теорія и изомерія—108.
 Сульфатіонъ } 132.
 Сульфатіонъ }
 Сѣра—4.
 Сѣрная кислота—образованіе—229.
 Твердые вещества—75.
 Температуры сравнимыя—79.
 Тенаръ—Thénard—208, 211.
 Теорія—судьба химическихъ теорій
 —111.
 Тепловое вещество—15.
 Теплоемкость—62.
 Теплопроводность—227.
 Теплота сжаренія—80.
 „ суммы теплотъ—законъ по-
 стоянства—183.
 Тетраэдрический углеродъ—109.
 Техническая электрохимія—124.
 Типы—неопредѣленность—103.
 „ теорія типовъ—102.
 Томсенъ—Thomson J.—166, 184.
 Томсонъ—Thomson W.—151, 167.
 Точка плавленія—вліяніе давленія
 —174.

Траубе—72.
 Триады—48.
 Троимсдорфъ—Tromsdorf—48.

Углеродъ—тетраэдрический атомъ
 —109.
 „ четырехвалентность—104.
 Удары молекулярные—214.
 Унитарная теорія—101.
 Унитарныя системы—2.
 Устойчивыя формы—116.
 Участь великихъ людей—97.

Фазы—19, 176.
 „ законъ фазъ—176-180.
 Фарадэй—Faraday M.—91, 123, 128—
 130, 149, 150.
 Фикъ—Fick A.—227.
 Философскій камень—5.
 Фишеръ—Fischer E. 35.
 Флюгистонная теорія—14, 157.
 Формулы химическія—41.
 Фридель—Friedel—218.
 Функція существованія—117.
 Фурье—Fourier J.—227.

Химическій потенциалъ—172.
 Химическая теорія гальванической
 цѣпи—147.
 Химія математическая—179.
 „ механическая—84.
 „ органическая—58.
 Химіата Scepticus—6.
 Хлористый алюминій—его дѣйстви-
 е—218.
 Хлористый аммоній—постоянство
 состава—30.
 Хлористые метилы—изомеріе—106.

Цѣпанъ—59.
 Цѣпь—электромоторная сила—152.
 „ постоянная—132.
 „ источникъ возбужденія—122.
 „ теорія Даниелевской—153.

Черный свинец—11.
 Чистыя вещества—12, 19, 29.

Шанкуртуа—de-Chancourtois—49.
 Шееле—Scheele—14.
 Шиллеръ—Schiller—89.

Щелочные металлы—открытіе
 —124.

Эквивалентъ—34.
 Эквиваленты электрохимическіе
 —129.
 Эквивалентные вѣса—34.
 Электрическія рыбы—120.
 Электрическое возбужденіе въ цѣпи
 —122.
 Электрическое разложеніе воды—121.
 Электричество—количество его—61.
 „ проводимость—135.
 Электроды—133.
 Электролизъ—теорія—132.
 Электролитическая диссоціація—139,
 —141.
 Электролитическая теорія—133.
 Электролиты—134.
 Электромоторная сила—152.
 Электрохимическая полярность—93.
 Электрохимическая теорія—87, 95,
 118, 125.
 „ „ борьба противъ
 ней—95.
 Электрохимія—118.

Электрохимія препаративная—121.
 „ техническая—124.
 Элементарный анализъ—7.
 Элементарныя количества электричества—142.
 Элементы—1.
 „ абсолютная характеристика
 —21, 233.
 Элементы Аристотелевы—3.
 „ законъ сохраненія—7.
 „ валентность—104.
 „ невѣсомые—16.
 „ опредѣленіе 17, 21, 233.
 Энергетика—174.
 Энергія—1.
 „ законы въ химіи—172.
 „ свободная—165.
 „ сохраненіе энергіи—150.
 „ тока—151.
 „ содержаніе энергіи въ изомерныхъ веществахъ—115.
 Энзимы—217.
 Эссонъ—Esson—202.
 Этерификація—квинтезна—200.
 Эфиръ и спиртъ—59.
 Эфиръ—образованіе—210.
 Эшесь—Eshesъ—78.

Юнгиусъ—Jungius—7.

Явленія разсѣиванія—226.
 Ядра, теорія ядеръ—102.

Эалесъ—1.

ЗАМѢЧЕННЫЯ ОПЕЧАТКИ.

<i>Страница.</i>	<i>Строчка.</i>	<i>Напечатано.</i>	<i>Слѣдуетъ.</i>
1	6 сверху	философiи	философiи
15	4 снизу	отношенiя: и	отношенiя и.
"	6 "	теорiи	теорiи,
18	14 "	льда	льда,
"	16 сверху	состоящей изъ системой	системой, состоя- щей изъ
19	4 "	Такъ	Такъ,
22	5 "	изъ даннаго	изъ даннаго,
26	15 "	даже свойствѣ	свойствѣ
29	9 снизу	устанавливалась	устанавливалось.
30	17 сверху	1813—1818	1813—1878
31	13 снизу	химiи, и несмотря	химiи и, несмотря
33	9	что, это,	что это,
34	3 "	опредѣлить,	опредѣлить
43	15 "	выясненiя себѣ	выясненiя
50	14 сверху	видѣ	въ видѣ
83	11 "	они	онѣ
127	8 снизу	Гротгусъ	Гротгусъ
224	13 сверху	которыя	которыя
