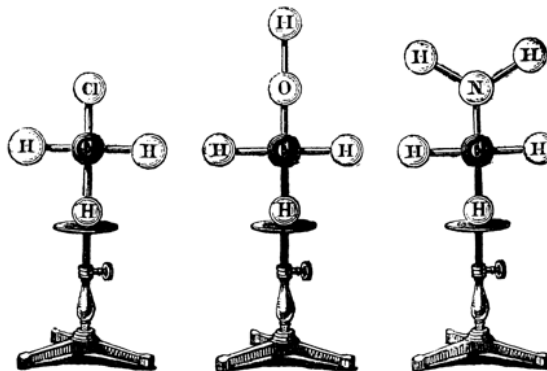
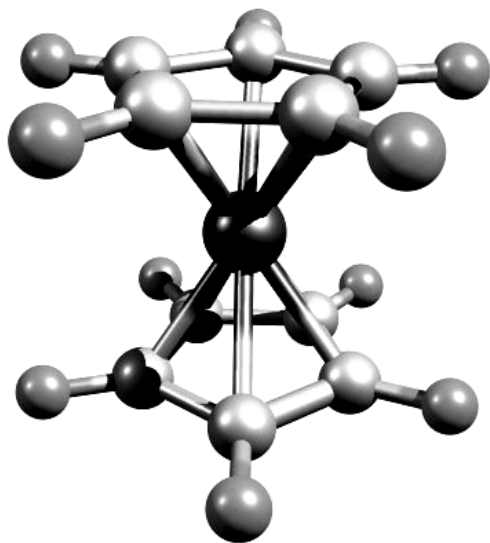
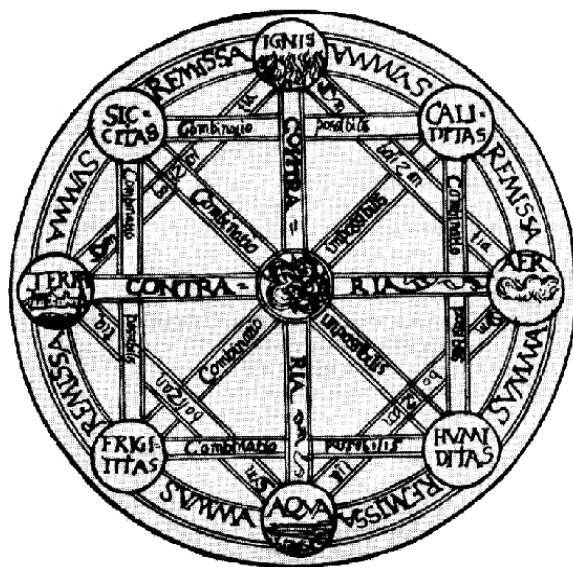


Сергей Иванович ЛЕВЧЕНКОВ

# КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ ХИМИИ



## СОДЕРЖАНИЕ

<b><u>ВВЕДЕНИЕ</u></b>	3
<b><u>I. ПРЕДАЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД</u></b>	9
<u>Ремесленная химия</u>	9
<u>Античная натурфилософия</u>	11
<u>Милетская школа натурфилософии (континуализм)</u>	11
<u>Античный атомизм</u>	16
<b><u>II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД</u></b>	18
<u>Александрийская алхимия</u>	18
<u>Арабская алхимия</u>	21
<u>Европейская алхимия</u>	25
<u>Иатрохимия и техническая химия</u>	29
<b><u>III. ПЕРИОД СТАНОВЛЕНИЯ</u></b>	32
<u>Экспериментальное естествознание XVII века</u>	32
<u>Роберт Бойль и возникновение научной химии</u>	34
<u>Теория флогистона</u>	36
<u>Кислородная теория горения</u>	40
<u>Химическая революция</u>	41
<b><u>IV. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ</u></b>	45
<u>Стехиометрия</u>	45
<u>Атомистическая теория Дальтона</u>	46
<u>Проблема определения атомных масс</u>	47
<u>Электрохимические теории Дэви и Берцелиуса</u>	52
<b><u>V. ПЕРИОД КЛАССИЧЕСКОЙ ХИМИИ</u></b>	55
<b><u>V.1. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ</u></b>	55
<u>Систематизация элементов. Периодический закон</u>	55
<u>Развитие периодического закона</u>	62
<b><u>V.2. СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ</u></b>	65
<u>Возникновение структурной химии</u>	65
<u>Создание теорий структурной химии</u>	66
<u>Сtereoхимия</u>	74
<u>Координационная химия</u>	77
<b><u>V.3. УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</u></b>	79
<u>Термохимия</u>	79
<u>Термодинамика</u>	83
<u>Химическое равновесие</u>	85
<u>Химическая кинетика</u>	88
<u>Катализ</u>	89
<u>Учение о растворах</u>	91
<u>Итоги развития химии в XIX веке</u>	94
<b><u>VI. ХИМИЯ XX ВЕКА</u></b>	95
<u>Делимость "неделимого"</u>	95
<u>Модели строения атома</u>	100
<u>Представления о природе химической связи</u>	105
<u>Квантовая химия</u>	108
<b><u>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</u></b>	113
<b><u>ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ</u></b>	116
<b><u>ПРИЛОЖЕНИЯ</u></b>	128

## ВВЕДЕНИЕ

«Краткий очерк истории химии» представляет собой учебное пособие, основанное на лекциях, которые автор читает студентам и аспирантам химического факультета Южного федерального университета.

Целью курса истории химии является, прежде всего, создание представления о науке как о логически единой, непрерывно и закономерно развивающейся системе знаний о материальном мире, формировавшейся на протяжении столетий усилиями множества учёных – как великих, так и малоизвестных. При изучении истории науки следует отдавать себе отчёт в том, что всякий исторический очерк имеет своей целью представить события в виде некоей неразрывной цепи, ведущей от одного открытия к другому, от одной теории к другой. На самом деле, однако, открытие далеко не всегда является непосредственным следствием событий, которые мы склонны рассматривать как шаги по направлению к нему.

Истории химии посвящено огромное количество учебников и учебных пособий, и «Краткий очерк истории химии» никоим образом не призван заменить их. Автор попытался дать здесь максимально сжатое изложение курса, намеренно избегая биографических данных и детального описания экспериментов.

Основное внимание как при чтении курса, так и в настоящем очерке автор уделяет рассмотрению развития теоретических воззрений химии. История накопления опытных данных – открытия химических элементов и основных законов природы, развития органического синтеза, создания и совершенствования химических технологий и т.п. – в значительной степени входит в состав основных курсов химии. В то же время эти исторические сведения сами по себе, вне современных им теоретических концепций, не способны дать истинное представление об их ценности и значимости для развития науки. Более того, такие сведения в отрыве от исторического контекста зачастую производят совершенно ложное впечатление на учащихся, оценивающих их с высоты современного уровня знаний.

Поскольку в кратком очерке невозможно рассмотреть развитие каждой из теорий, зачастую представлявших собой целую эпоху в истории науки, автору представлялось разумным излагать рассматриваемые воззрения, как правило, не в первоначальном, а в окончательно сформировавшемся виде.

## Основные этапы развития химии

История химии изучает и описывает сложный процесс накопления специфических знаний, относящихся к изучению свойств и превращений веществ; её можно рассматривать как пограничную область знания, которая связывает явления и процессы, относящиеся к развитию химии, с историей человеческого общества. При изучении истории развития химии возможны два взаимно дополняющих подхода: *хронологический* и *содержательный*.

При хронологическом подходе историю химии принято подразделять на несколько периодов. Следует учитывать, что периодизация истории химии, будучи достаточно условной и относительной, имеет скорее дидактический смысл. При этом на поздних этапах развития науки (в случае химии – уже с начала XIX века) в связи с её дифференциацией неизбежны отступления от хронологического порядка изложения, поскольку приходится отдельно рассматривать развитие каждого из основных разделов науки.

Как правило, большинство историков химии выделяют следующие основные этапы её развития:

### 1. *Предалхимический период*: до III в. н. э.

В предалхимическом периоде теоретический и практический аспекты знаний о веществе развивались относительно независимо друг от друга. Происхождение свойств вещества рассматривала *античная натурфилософия*, практические операции с веществом являлись прерогативой *ремесленной химии*.

### 2. *Алхимический период*: III – XVI вв.

Алхимический период, в свою очередь, разделяется на три подпериода – *александрийскую (греко-египетскую)*, *арабскую* и *европейскую* алхимию. Алхимический период – это время поисков *философского камня*, считавшегося необходимым для осуществления *трансмутации* металлов. В этом периоде зародилась экспериментальная химия, началось накопление запаса знаний о веществе. Алхимическая теория, основанная на античных философских представлениях об элементах, была тесно связана с астрологией и мистикой. Наряду с химико-техническим «златоделием» алхимический период примечателен также и созданием уникальной системы мистической философии.

### 3. *Период становления (объединения)*: XVII – XVIII вв.

В период становления химии как науки произошла её полная рационализация. Химия освободилась от натурфилософских и алхимических

взглядов на элементы как на носители определённых качеств. Наряду с расширением практических знаний о веществе начал вырабатываться единый взгляд на химические процессы и в полной мере использоваться экспериментальный метод. Завершающая этот период *химическая революция* окончательно придала химии вид самостоятельной (хотя и тесно связанной с другими отраслями естествознания) науки, занимающейся экспериментальным изучением состава тел.

4. *Период количественных законов (атомно-молекулярной теории): 1789 – 1860 г.*

Период количественных законов, ознаменовавшийся открытием главных количественных закономерностей химии – стехиометрических законов, и формированием атомно-молекулярной теории, окончательно завершил превращение химии в точную науку, основанную не только на наблюдении, но и на измерении.

5. *Период классической химии: 1860 г. – конец XIX в.*

Период классической химии характеризуется стремительным развитием науки: были созданы периодическая система элементов, теория валентности и химического строения молекул, стереохимия, химическая термодинамика и химическая кинетика; блестящих успехов достигли прикладная неорганическая химия и органический синтез. В связи с ростом объёма знаний о веществе и его свойствах началась дифференциация химии – выделение её отдельных ветвей, приобретающих черты самостоятельных наук.

6. *Современный период: с начала XX века по настоящее время.*

В начале XX века произошла революция в физике: на смену системе знаний о материи, основанной на механике Ньютона, пришли квантовая теория и теория относительности. Установление делимости атома и создание квантовой механики вложили новое содержание в основные понятия химии. Успехи физики в начале XX века позволили понять причины периодичности свойств элементов и их соединений, объяснить природу валентных сил и создать теории химической связи между атомами. Появление принципиально новых физических методов исследования предоставило химикам невиданные ранее возможности для изучения состава, структуры и реакционной способности вещества. Всё это в совокупности обусловило в числе прочих достижений и блестящие успехи

биологической химии второй половины XX века – установление строения белков и ДНК, познание механизмов функционирования клеток живого организма.

### **Концептуальные системы химии**

Содержательный подход к истории химии основывается на изучении того, как изменялись со временем теоретические основы науки. Вследствие изменений в теориях на всём протяжении существования химии постоянно менялось её определение. Химия зарождается как «искусство превращения неблагородных металлов в благородные»; Менделеев в 1882 г. определяет её как *«учение об элементах и их соединениях»*. Определение из современного школьного учебника в свою очередь значительно отличается от менделеевского: *«Химия – наука о веществах, их составе, строении, свойствах, взаимных превращениях и законах этих превращений»*.

Следует отметить, что изучение структуры науки мало способствует созданию представления о путях развития химии в целом: общепринятое деление химии на разделы основано на целом ряде различных принципов. Деление химии на органическую и неорганическую произведено по различию их предметов (какое различие, кстати, может быть правильно понято только при историческом рассмотрении). Выделение физической химии основано на её близости к физике, аналитическая химия выделена по признаку используемого метода исследования. В целом общепринятое деление химии на разделы является в значительной степени данью исторической традиции; каждый раздел в той или иной степени пересекается со всеми остальными.

Основной задачей содержательного подхода к истории химии является, говоря словами Д. И. Менделеева, выделение «неизменного и общего в изменяемом и частном». Таким неизменным и общим для химических знаний всех исторических периодов является *цель химии*. Именно цель науки – не только теоретический, но и исторический её стержень.

*Целью химии на всех этапах её развития является получение вещества с заданными свойствами*. Эта цель, иногда именуемая основной проблемой химии, включает в себя две важнейших задачи – практическую и теоретическую, которые не могут быть решены отдельно друг от друга. Получение вещества с заданными свойствами не может быть осуществлено без выявления способов управления свойствами вещества, или, что то же самое, без понимания причин происхождения

и обусловленности свойств вещества. Таким образом, химия есть одновременно и цель и средство, и теория и практика.

Теоретическая задача химии имеет ограниченное и строго определённое число способов решения, которые задаются структурной иерархией самого вещества, для которого можно выделить следующие уровни организации:

1. Субатомные (элементарные) частицы.
2. Атомы химических элементов.
3. Молекулы химических веществ как унитарные (единые) системы.
4. Микро- и макроскопические системы реагирующих молекул.
5. Мегасистемы (Солнечная система, Галактика и т.п.)

Объектами изучения химии является вещество на 2 – 4 уровнях организации. Исходя из этого, для разрешения проблемы происхождения свойств *необходимо рассмотреть зависимость свойств вещества от трёх факторов:*

1. От элементарного состава;
2. От структуры молекулы вещества;
3. От организации системы.

Таким образом, иерархия изучаемых материальных объектов предопределяет иерархию т.н. *концептуальных систем химии* – относительно самостоятельных систем теорий, описывающих вещество на каком-либо уровне организации. Обычно выделяют три концептуальных системы, а именно:

1. Учение о составе;
2. Структурная химия;
3. Учение о химическом процессе.

Следует отметить, что указанные концептуальные системы не противоречат друг другу и не сменяют одна другую, но являются взаимно дополняющими.

*Учение о составе* возникло значительно раньше двух других концептуальных систем – уже в античной натурфилософии появляется понятие об элементах как о составных частях тел. Научная химия воспринимает это учение, но уже основанное на принципиально новых представлениях об элементах, как о неразложимых далее телах (частицах), из которых состоят все «смешанные тела» (соединения). Основной тезис учения о составе состоит в следующем: *свойства вещества определяются его составом, т.е. тем, из каких элементов и в каком их соотношении образовано данное вещество.* Объектом учения о составе является вещество как совокупность атомов.

*Структурная химия* появляется в первой половине XIX-го века и исходит из следующего тезиса: *свойства вещества определяются структурой молекулы вещества, т.е. её элементарным составом, порядком соединения атомов между собой и их расположением в пространстве*. Причиной появления структурной химии стало открытие явлений изомерии и металеписии (см. гл. V.2.), которые не могли быть объяснены в рамках существующих понятий. Для объяснения этих экспериментальных фактов предлагаются новые теории; объектом структурной химии становится молекула химического вещества как единое целое. Применительно к химической практике появление новой концептуальной системы означало в данном случае ещё и превращение химии из науки преимущественно *аналитической* в науку *синтетическую*.

*Учение о химическом процессе*, сформировавшееся во второй половине XIX столетия, исходит из посылки, что *свойства вещества определяются его составом, структурой и организацией системы, в которой это вещество находится*. Учение о процессе выделяется в самостоятельную концепцию химии, когда накапливаются экспериментальные факты, указывающие на то, что законы, управляющие химическими реакциями, не могут быть сведены к составу вещества и структуре его молекулы. Знания состава вещества и структуры молекул часто оказывается недостаточно для предсказания свойств вещества, которые в общем случае обусловлены ещё и природой сореагентов, относительными количествами реагентов, внешними условиями, в которых находится система, наличием в системе веществ, стехиометрически не участвующих в реакции (примесей, катализаторов, растворителя и т.п.). Предметом изучения химии на этом уровне становится вся кинетическая система, в которой состав вещества и структура его молекул представлены лишь как частности. Эмпирические понятия химического сродства и реакционной способности получают теоретическое обоснование в химической термодинамике, химической кинетике и учении о катализе. Создание учения о химическом процессе дало возможность решить важнейшие практические вопросы управления химическими превращениями, внедрить в химическую технологию принципиально новые процессы.

Таким образом, в рамках содержательного подхода история химии может быть рассмотрена как история возникновения и развития концептуальных систем, каждая из которых представляет собой принципиально новый способ решения основной задачи химии.



# І. ПРЕДАЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

## Ремесленная химия в доантичный и античный периоды

Проблема получения материалов (веществ) с заданными свойствами в практическом плане возникает, видимо, одновременно с человеком, который на протяжении достаточно длительного с точки зрения эволюции времени не столько приспосабливается к окружающей среде, сколько приспосабливает окружающую среду к себе. Важнейшую роль в преобразовании человеком природы играют разного рода химические операции с веществом. Однако начало зарождения ремесленной химии следует в первую очередь связывать, видимо, с появлением и развитием *металлургии*. В истории Древнего мира традиционно выделяются Медный, Бронзовый и Железный века, в которых основным материалом для изготовления орудий труда и оружия являлись соответственно медь, бронза и железо. Соответственно и в развитии древней металлургии можно выделить следующие основные этапы:

1. *Медь* впервые получена выплавкой из руд, видимо, примерно за 9000 лет до н. э. Достоверно известно, что в конце VII тысячелетия до н. э. существовала металлургия меди и свинца. В IV тысячелетии до н. э. уже имеет место широкое распространение изделий из меди.
2. Приблизительно 3000 годом до н. э. датируются первые изделия из *оловянной бронзы*, сплава меди и олова, значительно более твёрдого, чем медь. Несколько раньше (примерно с V тысячелетия до н. э.) широко распространились изделия из *мышьяковистой бронзы* – сплава меди с мышьяком. Бронзовый век в истории длился около двух тысяч лет; именно в бронзовом веке зародились крупнейшие цивилизации древности.
3. Первые изделия из *железа* неметеоритного происхождения были изготовлены примерно за 2000 лет до н. э. Начиная с середины II тысячелетия до н. э., изделия из железа получили широкое распространение в Малой Азии, несколько позднее – в Греции и Египте. Появление металлургии железа представляло собой существенный шаг вперёд, поскольку технологически получение железа значительно сложнее выплавки меди или бронзы. Для получения железа необходимо применение *дутья* – продувания воздуха через горящий древесный уголь, а также использование добавок – флюсов, облегчающих отделение примесей в виде шлаков.

Переход к металлургии железа предполагает также существенное усложнение технологии обработки металла после плавки – ковка, науглероживание поверхностного слоя, закалка и т. п.

В III тысячелетии до н. э. были известны также и способы получения из руд золота и серебра. В середине II тысячелетия до н. э. впервые получена ртуть. Таким образом, в Древнем мире были известны в чистом виде семь металлов: медь, свинец, олово, железо, золото, серебро и ртуть, а в виде сплавов – ещё и мышьяк, цинк и висмут. Достижения металлургов древности стали основой металлургической техники всего средневековья. Сколько-нибудь существенные усовершенствования в старинные методы выплавки металлов, особенно в технику получения железа, были внесены лишь в Новое время.

Помимо металлургии, накопление практических знаний происходило и в других областях химической технологии. Уже в III-м тысячелетии до н. э., помимо известной с древнейших времён терракоты (обожжённой глины), получили широкое распространение изделия из майолики, покрытой слоем обливной глазури, окрашенной оксидами свинца, железа, меди, кобальта. Примерно к тому же времени относятся и первые изделия из стекла, обнаруженные в Месопотамии, Египте и Палестине. Настоящее производство стекла, которое окрашивалось в разные цвета, появилось в Древнем Египте в середине II тысячелетия до н.э. Египетские рецепты, датируемые II-м тысячелетием до н.э., свидетельствуют также и о весьма высоком уровне развития парфюмерного искусства, косметики, технологий крашения тканей и дубления кож, фармации и т.п.

Следует отметить, что в доантичные и ранние античные времена именно Египет являлся общепризнанным лидером в области химической технологии (исключая, пожалуй, металлургию). Весьма важной особенностью ремесленной химии в Древнем Египте являлось то, что все ремёсла находились под эгидой храмов, в которых жрецы тщательно записывали и сохраняли используемые технологии и рецептуры. Наивысшего расцвета химические (как, впрочем, и все прочие) технологии Древнего мира достигли в эллинистическом Египте и императорском Риме. Своеобразной энциклопедией естественнонаучных знаний античности стала 37-томная "Естественная история" Плиния Старшего, содержащая сведения по медицине, минералогии, металлургии, астрономии, физической географии, метеорологии, зоологии, ботанике и прочим разделам естествознания.

Накопление запаса практических сведений и навыков, получение большого числа новых веществ с разнообразными свойствами уже в античные времена не только позволяло, но и требовало сделать некоторые обобщения. Именно в античной философии была впервые поставлена *проблема происхождения свойств вещества*.

## **Античная натурфилософия**

Первые философские представления о природе вещества и происхождении его свойств зародились практически одновременно в разных цивилизациях около VII века до н. э. В Китае это Конфуций и Лао Цзы, в Индии – Будда, в Персии – Зороастр (Заратустра), в Греции – философы т.н. Милетской школы.

Все эти натурфилософские учения имеют общие черты:

1. *Космологический подход*. Учение о природе вещества и его свойств является частью учения о мироздании в целом, причем свойства вещества с необходимостью следуют из свойств Вселенной.
2. *Дуализм*. Важнейшим элементом любого натурфилософского учения является существование пар противоположных мировых начал (Ян – Инь, светлое – тёмное, активное – пассивное, любовь – ненависть и т.п.).

Отличительная особенность греческой натурфилософии – её в значительной степени светский (нерелигиозный) характер. В греческой натурфилософии можно выделить два течения, выделившиеся по способу ответа на вопрос о делимости материи: континуализм и атомизм.

*Континуализм* исходит из предположения, что материя непрерывна и делима до бесконечности; любая сколь угодно малая часть материи тождественна тому телу, делением которого она получена.

*Атомизм* утверждает, что материя дискретна и состоит из множества неделимых частичек – атомов, – движущихся в пустоте.

### **Милетская школа натурфилософии и её последователи**

Фалес Милетский (ок. 625-547 до н. э.) явился основателем греческой натурфилософии. По мнению Фалеса, поскольку все вещества способны к взаимопревращениям, все они являются проявлениями одного основного вещества – *архесомы* (элемента). У Фалеса основным веществом является *вода*. Причина выбора воды – в её всеобщести, поскольку Земля представлялась Фалесу в виде

диска, плывущего по бесконечному Океану и накрытого полусферой Неба. При этом сама Земля образована «сгущением» воды.

Учение Фалеса о существовании некоего первоначала всех веществ было воспринято большинством более поздних философов; различие взглядов выражалось лишь в вопросе о том, что является первоначалом.

Анаксимен из Милета (ок. 585-525 до н. э.), опираясь на новые представления о том, что Земля представляет собой шар, окружённый воздухом, утверждал, будто первоосновой Вселенной и всех тел (веществ) является именно *воздух*. Сгущаясь к центру Вселенной, воздух образует воду и землю.

Ксенофан (ок. 565-473 до н. э.) считал, что первоначалом всех вещей является, напротив, именно *земля*, находящаяся в центре Вселенной. Из земли и воды произошли все остальные вещи.

Гераклит Эфесский (ок. 540-475 до н. э.) выделял первоначало всех вещей по иному принципу. Поскольку основным свойством Вселенной является постоянное изменение, первосубстанцией должно быть нечто, наделённое способностью к изменению в максимальной степени. Таковой субстанцией, по мнению Гераклита, является *огонь* – изменчивый и всё изменяющий.

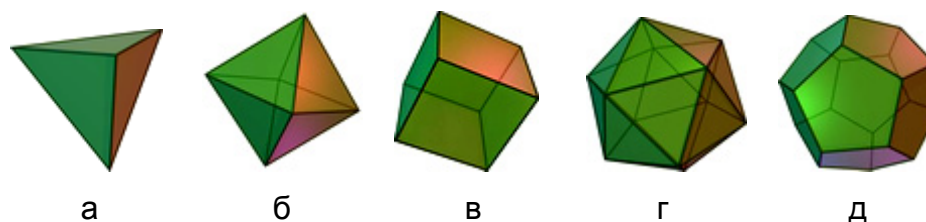
Некоторые философы выражали сомнение в том, что все вещества могут иметь одно-единственное первоначало; появились учения, в которых предполагалось существование нескольких начал (элементов).

Анаксимандр (ок. 610-546 до н. э.) высказал предположение о том, что некая *первосубстанция* – бесконечная, вечная, объемлющая все миры – предстаёт нам в виде трёх известных основных субстанций – *воды*, *земли* и *огня*. Эти субстанции (стихии) находятся в вечной борьбе, однако некий естественный закон (необходимость) не позволяет одной стихии возобладать над другими. Все вещества (тела) окружающего мира образуются в результате сочетания воды, земли и огня.

Эмпедокл из Агригента (ок. 490-430 до н. э.) довёл число элементов-стихий до четырёх. По Эмпедоклу, вещество образовано смешением *земли*, *воды*, *воздуха* и *огня*. Элементы Эмпедокла материальны и наделены свойствами *филии* (любви) и *фобии* (вражды). Эти две противоположности, присущие всем телам, и приводят материю в движение.

Идею существования четырёх начал всех вещей (элементов) – земли, воды, огня и воздуха – поддерживали и такие великие философы античности, как Пифагор (ок. 500 до н. э.) и Платон (428-348 до н. э.).

Физическое учение Платона изложено в диалоге "Тимей". Заимствовав у своих предшественников представление о четырех видах материи (земле, воде, воздухе и огне), он считал их способными ко взаимопревращениям. Эти виды материи, по мнению Платона, являются проявлением единой первичной материи. Частицы разных видов материи представляют собой правильные геометрические тела. Платон объяснял свойство видов материи – твердость, плавкость, воздухообразность, огнеобразность – геометрией многогранников. Как было доказано греческими геометрами, существует лишь пять правильных многогранников: тетраэдр, октаэдр, куб, икосаэдр и додекаэдр. Поскольку из существующих видов материи самым устойчивым и наименее подвижным является Земля, то ей соответствует четырехугольная плоскость куба (в) как наиболее обеспечивающая эту устойчивость. Свойство других видов материи обеспечиваются соответствующими многогранниками: огню соответствует тетраэдр, воде – октаэдр, воздуху – икосаэдр. Поскольку не было элемента, соответствующего додекаэдру, Платон высказал идею, что существует еще пятый элемент, который бог использовал, чтобы создать небесные тела.



**Рисунок 1.** Правильные многогранники (платоновы тела): а) – тетраэдр, б) – октаэдр, в) – куб, г) – икосаэдр, д) – додекаэдр.

Платоновы тела в некотором отношении можно сравнить с атомами, однако Платон категорически отрицал их неделимость. Элементы, по мнению Платона, представлены числами, которые находятся в постоянной пропорции, т.е. огонь относится воздуху, как воздух к воде и как вода к земле.

Данная картина перекликалась с идеями Пифагора, развившего идею объяснения явлений реальности на основе математической закономерности. Однако у Пифагора опытное познание в области физических явлений подменялось мистикой чисел. Идеалом познания пифагорейцев было пассивное созерцание, а не активный эксперимент. Вместе с тем для развития физических концепций была

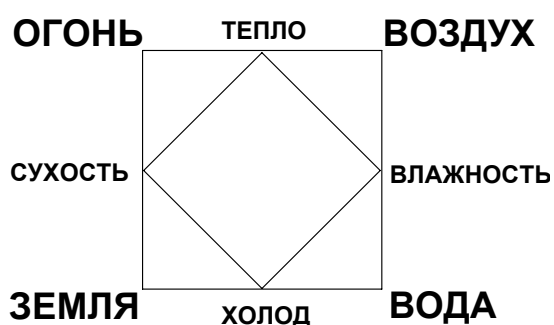
чрезвычайно важна установленная пифагорейцами возможность операций с физическими величинами путём сведения их к мере и числу.

До логического совершенства систему четырёх стихий довёл один из величайших мыслителей античности – Аристотель из Стагиры (384-322 до н. э.). По мнению Аристотеля, четыре известные стихии не материальны, а являются лишь различными проявлениями (состояниями) *первоматерии*. Первоматерия предстаёт человеку, проявляя одновременно два из двух пар противоположных свойств – *холода* или *тепла* и *влажности* или *сухости*:

<i>Тепло + сухость = огонь</i>	<i>Тепло + влажность = воздух</i>
<i>Холод + сухость = земля</i>	<i>Холод + влажность = вода</i>

Существование двух пар противоположных элементов, являющихся носителями двух противоположных пар качеств, Аристотель представлял графически в виде т.н. квадрата противоположностей.

В результате соединения элементов в различных сочетаниях возможно образование сложных тел с различными свойствами. Образование нового тела (с иным сочетанием элементов) возможно, по Аристотелю, в результате *миксиса* – истинного смешивания (в отличие от механического). Важным моментом в учении Аристотеля является способность элементов к взаимопревращению. Это возможно, поскольку каждый элемент представляет собой лишь одно из состояний единой *первоматерии* (определённое сочетание качеств). Положение о возможности превращения одного элемента в другой стало позднее основой алхимической идеи о возможности взаимных превращений металлов (трансмутации).



**Рисунок 2.** «Квадрат противоположностей» Аристотеля.

Ещё одним моментом в учении Аристотеля является сделанное им предположение о существовании *пятого элемента* (по латыни *quinta essentia*; эфир или начало движения), из которого состоят небесные тела. Поскольку

небесам присущи вечность и совершенство, они не могут быть образованы теми же элементами, что и земные тела (тела «*подлунного мира*»).

По мнению Аристотеля, Вселенная и Разум подчинены одним и тем же законам. Поэтому учение Аристотеля построено в точном соответствии с законами формальной логики, созданием которой человечество также обязано ему (именно в формальной логике Аристотеля впервые использован упомянутый выше квадрат противоположностей). Система Аристотеля имеет чрезвычайно важное с точки зрения натурфилософии достоинство – она *внутренне непротиворечива*, т.е. ни одно из следствий не находится в противоречии с исходными посылками. Поскольку в спорах античных философских школ именно логика является главным инструментом (эмпирические данные использовались натурфилософами лишь в качестве иллюстрации), учение Аристотеля со временем заслужило широкое признание. Особенно популярным оно стало у арабов и в средневековой Европе. Несомненной заслугой Аристотеля было создание рациональной, всеобъемлющей, целостной, упорядоченной на основе его логики системы знаний, оказавшей огромное влияние на развитие позднейшей философской мысли.

В целом космология последователей Аристотеля, который, в отличие от Анаксимандра, считал Вселенную конечной, может быть представлена следующим образом. Вокруг центра Вселенной (центра Земли) расположены последовательно сферы четырёх элементов в порядке уменьшения их тяжести – земли, воды, воздуха и огня. Далее следуют планеты, обращающиеся вокруг Земли, в следующем порядке: Луна, Меркурий, Венера, Солнце, Марс, Юпитер и Сатурн. За орбитами планет расположена *сфера неподвижных звёзд*. Движение планет по небосводу чрезвычайно точно описывалось разработанной около 150 г. н. э. геоцентрической системой Клавдия Птолемея (ок. 90-160), у которого в силу совершенства небес орбиты обращения планет вокруг Земли являлись правильными окружностями (вследствие чего пришлось вводить систему *эпициклов*). Нетрудно, кстати, заметить здесь несомненные аналогии с современным взглядом на строение Земли: *литосфера, гидросфера, атмосфера и магнитосфера* – не что иное, как *сфера земли, сфера воды, сфера воздуха и сфера огня* в системах Эмпедокла, Платона, Пифагора и Аристотеля. Четыре стихии античных натурфилософов можно считать также прообразом четырёх агрегатных состояний вещества – твёрдого, жидкого, газообразного и плазменного.

Следует отметить, что в античные времена Платон считался более значительным философом, чем Аристотель. Однако в средневековой философии авторитет Аристотеля был совершенно непререкаемым, и в развитии химии натурфилософия Аристотеля – по выражению Бертрانا Рассела, «система Платона, разбавленная здравым смыслом» – сыграла важнейшую роль. Значительную, хотя и не главную роль в поддержании многовекового господства учения Аристотеля сыграл и тот факт, что именно оно было выбрано в качестве натурфилософии христианской церковью.

### **Античный атомизм**

Способность материи к бесконечному делению отвергалась представителями *атомистической* традиции в греческой натурфилософии. Основоположником атомизма можно считать ионийского философа Левкиппа (ок. 500-440 до н. э.), утверждавшего, что существует предел деления – настолько малая частица, что её дальнейшее деление невозможно. Демокрит из Абдеры (ок. 460-370 до н. э.) назвал эти неделимые, вечные, абсолютно прочные частицы *ατομος* – неделимые. «*Нет ничего, кроме атомов, вечно движущихся в бесконечной пустоте*» – этот тезис Демокрита лёг в основу античного атомизма. Все изложенные выше концепции категорически отрицали возможность существования пустоты. Наличие пустоты (вакуума) было необходимо для существования движения, ибо в заполненном мире вещам двигаться некуда – данный принцип утверждался Парменидом и обосновывался Зеноном Элейским (V в. до н. э.). Кроме пустоты, для атомистической концепции характерно также признание принципов сохранения материи (ничто не может возникнуть из ничего) и сохранения форм материи (природа всё разлагает на тела и в ничто ничего не переводит, т.е. в природе повторяются постоянно одни и те же формы материи). Левкипп и Демокрит исходили из принципа детерминизма: ничто не возникает из ничего, а всё – из определенной причины и необходимости. Они не дали, однако, никакого объяснения происхождения и причины первого толчка, вызывающего первоначальное движение атомов.

Основными характеристиками атомов, по мнению Демокрита, являются размер, форма и весомость; при этом число форм атомов бесконечно. Соединяясь между собой в различных сочетаниях, атомы материи образуют новые вещества с различными свойствами. Сами атомы в соединениях сохраняют свою индивидуальность.



Одной из принципиальных слабостей философского атомизма, проявившейся уже у Демокрита, является вопрос о способе соединения атомов. Демокрит предполагал, что способность атомов к соединению обусловлена особенностями их формы и размера – наличием у атомов выступов, углублений, зубцов, крючков и пр. Однако эти положения Демокрита критиковали даже его последователи – Эпикур (341-270 до н. э.) утверждал, что *«не может быть ни крючкообразных, ни трезубцеобразных... атомов; все эти формы весьма хрупки... Крючки и углы... смогут быть оторваны...»*. Впрочем, Эпикур также не сумел предложить ничего лучше маленьких отростков, посредством которых атомы переплетаются. Важным изменением, внесённым в античный атомизм Эпикуром, стало утверждение об ограниченности числа форм атомов – это число, по его мнению, неопределённо велико, но конечно.

В античном мире число сторонников атомистической концепции было невелико, поскольку в философских спорах (а именно логические доказательства в дискуссии считались критерием истины) позиция атомистов была проигрышной, не в последнюю очередь благодаря вопросу о соединении атомов. Следует отметить, что труды античных атомистов утрачены практически целиком – от Демокрита и Эпикура остались лишь отрывки и цитаты, причём чаще всего – в работах их оппонентов. Практически единственное полностью сохранившееся сочинение – это дидактическая поэма *De Rerum Natura* («О природе вещей»), излагающая воззрения Демокрита и Эпикура, которую написал римский поэт Тит Лукреций Кар (95-55 до н. э.).

### **Общие черты античной натурфилософии**

Несмотря на принципиальные различия континуализма и атомизма в объяснении разнообразия веществ, все античные натурфилософские школы имели известную общность подхода: в любом случае многообразие свойств считалось случайным проявлением субстанции – неких абсолютных начал, хотя бы и дискретных.

В качестве основных черт натурфилософии можно отметить следующее:

1. Умозрительность. Античная натурфилософия представляет собой чистую абстракцию (порой гениальную), лишённую каких-либо эмпирических основ. Чувственные данные всегда используются лишь как иллюстрация для умозаключений.

2. Дедукция (рассуждение от общего к частному). Всякая античная натурфилософская концепция претендует на всеобщее объяснение устройства Вселенной; свойства вещества логически вытекают из свойств Вселенной.
3. Выбор первоматерии (субстанции) в качестве объекта изучения.

## II. АЛХИМИЧЕСКИЙ ПЕРИОД

### Александрийская алхимия

Колыбелью химии принято считать Александрийскую академию. Основанная Александром Македонским в 332 г до н. э. новая столица Египта – Александрия – быстро стала крупнейшим торговым и культурным центром античного Средиземноморья. Птолемей Сотер, соратник Александра, став после смерти последнего (323 до н. э.) царём Египта, основал Александрийскую академию, которая вместе с созданным при ней крупнейшим хранилищем античных рукописей – Александрийской библиотекой (около 700 000 рукописей) – просуществовала около тысячи лет (до VII в.). С академией были связаны имена таких выдающихся мыслителей античности, как Евклид, Архимед, Птолемей.

Греки принесли в Египет свою натурфилософию, прежде всего учение Аристотеля. В самом Египте имелась высокоразвитая ремесленная химия, причём её существенное отличие от греческой заключалось в сосредоточении ремёсел вокруг храмов, прежде всего храмов египетского бога Тота (Дхути). В храмах используемые рецептуры и технологические процессы тщательно записывались, сохранялись и оберегались от непосвящённых; в то же время они тесно связывались с астрологией и магическими обрядами. Практическими знаниями в Египте (в отличие от Греции), таким образом, обладали не только простые ремесленники – рабы и представители низших классов свободных людей, но и жрецы – достаточно образованные люди, занимающие высокое социальное положение.

Именно в Александрийской академии произошло соединение теории (античной натурфилософии) и практических знаний о веществах, их свойствах и превращениях; из этого соединения и родилась новая наука – *khemeia*. Само название химии обычно считается происходящим от древнего названия Египта – Кем или Хем – и, по-видимому, оно должно было означать нечто вроде «египетского искусства». В результате объединения практических знаний

египетских жрецов и натурфилософии произошли два взаимообусловленных процесса:

1. *Эллинизация «священного тайного искусства»* египетских жрецов. Практические знания приобрели "теоретическую базу" в виде платовско-аристотелевского учения о четырёх элементах-стихиях.
2. *Мистификация натурфилософии*. В рациональную систему Аристотеля были привнесены посылки Пифагора о важнейшей роли числа и прочие мистические элементы, изначально совершенно нехарактерные для аристотелевской метафизики.

Родившаяся в Александрии алхимия (само слово "алхимия" имеет более позднее происхождение) сразу же обзавелась небесным покровителем – это бог Тот, египетский аналог греко-римского Гермеса-Меркурия, вестник богов, бог торговли, обмана и т.п. Тот-Гермес часто отождествляется с легендарным основателем алхимии Гермесом Трисмегистом (Трижды Величайшим), которому, по мнению алхимиков, люди обязаны существованием письменности, календаря, астрономии и пр. В Александрийской академии лаборатории «священного искусства» размещались в главном здании академии – храме Сераписа (храм жизни, смерти и исцеления). На протяжении всего своего существования алхимия оставалась наукой *герметической* – закрытой для непосвящённых.

Основными объектами изучения александрийской алхимии являлись металлы; именно в александрийский период формируется традиционная металлопланетная символика алхимии, в которой каждому из семи известных тогда металлов сопоставлялась соответствующая планета и день недели. Впрочем, в европейской алхимической традиции ртуть зачастую металлом не считалась, поскольку в Библии она не упомянута.

К числу несомненных практических достижений греко-египетских алхимиков следует отнести открытие явления амальгамирования металлов (Диоскорид, I век н. э.). Александрийскими алхимиками был усовершенствован способ извлечения золота и серебра из руд, для чего широко применялась ртуть, получаемая из киновари или каломели. Амальгаму золота начали применять для позолоты. Алхимиками был разработан также способ очистки золота *купелированием* – нагреванием руды со свинцом и селитрой.

Помимо практического значения, уникальная способность ртути образовывать амальгаму привела к появлению представления о ртути, как об

особом, «первичном» металле. Тому же способствовали и необычные свойства соединения ртути с серой – киновари, – которая в зависимости от условий получения имеет различную окраску – от красной до синей.



**Рисунок 3.** Важнейшие алхимические знаки.

Первым значительным представителем александрийской алхимии, имя которого дошло до наших дней, стал Болос Демокритос из Менде, известный ещё как Псевдо-Демокрит (ок. 200 до н. э.). Написанная Болосом книга «Физика и мистика» состоит из четырёх частей, посвящённых золоту, серебру, драгоценным камням и пурпуру. У Болоса впервые сформулирована идея *трансмутации металлов* – превращения одного металла в другой, прежде всего неблагородных металлов (свинца или железа) в золото, ставшая основной задачей всего алхимического периода.

Следует отметить, что возможность трансмутации обосновывалась алхимиками на основе теории четырёх элементов-стихий. Сами элементы, сочетанием которых образованы все вещества, способны превращаться друг в друга. Поэтому превращение одного металла, составленного из этих элементов, в другой металл, составленный их тех же элементов в другом сочетании, считалось лишь вопросом метода (искусства). Практической предпосылкой возникновения идеи трансмутации могло быть известное с древности резкое изменение окраски и свойств металла при введении некоторых добавок (например, цвет известной с IV тысячелетия до н. э. мышьяковистой меди варьируется от белого до красноватых и золотистых оттенков).

Осуществление трансмутации металлов и составило основную задачу алхимии на протяжении всего её существования. Первые описания способов изготовления сплавов, подобных благородным металлам, имеются уже в работе Болоса; в частности, там описывается приготовление латуни – жёлтого сплава меди с цинком, каковой сплав, по мнению Болоса, являлся одной из разновидностей золота.

Ещё одно дошедшее до нашего времени сочинение александрийского периода – энциклопедия, которую около 300 г. написал Зосим Панополит. В этой книге, представляющей собой производственные рецептуры, обильно сдобренные мистикой, им сведены все знания по *khemeia*, собранные за предыдущие пять или шесть веков. Зосим определял *khemeia* как искусство делания золота и серебра, причём особо указывал на запрет разглашения тайн этого искусства.

Помимо упомянутых собраний рецептур, от александрийского периода осталось также и множество герметических текстов, представляющих собой попытку философско-мистического объяснения превращений веществ, к числу которых относится и знаменитая «Изумрудная скрижаль» (*Tabula smaragdina*) Гермеса Трисмегиста.

В целом следует отметить, что об александрийском этапе алхимии известно очень мало. Причиной этого является, прежде всего, практически полное уничтожение Александрийской библиотеки. Помимо этого, римский император Диоклетиан (243-315), дабы исключить возможность получения дешёвого золота, что подорвало бы и без того шаткую экономику разваливающейся империи, запретил занятия химией и приказал уничтожить все труды по *khemeia*. Утверждение христианства в качестве государственной религии Римской империи при Константине (285-337) привело к ещё большим гонениям на алхимию, пронизанную языческой мистикой и в силу этого, безусловно, являющуюся ересью. Поскольку средоточием естествознания и античной философии являлась Александрийская академия, она неоднократно подвергалась разгромам фанатиками-христианами. В 385-415 гг. были разрушены многие здания Александрийской академии, в т.ч. и храм Сераписа. В 529 г. римский папа Григорий I запретил чтение древних книг и занятие математикой и философией; христианская Европа погрузилась во мрак раннего средневековья. Формально Александрийская академия прекратила свое существование после завоевания Египта арабами в 640 г. Однако научные и культурные традиции греческой школы

на Востоке какое-то время сохранялись в Византийской империи, а затем они были восприняты арабским миром.

## Арабская алхимия

В VII веке началось победоносное шествие новой мировой религии – ислама – что привело к созданию огромного Халифата, включившего в себя Малую и Среднюю Азию, Северную Африку (включая, разумеется, и Египет) и юг Пиренейского полуострова в Европе. Арабские халифы, подражая Александру Македонскому, покровительствовали наукам. На арабском Востоке – в Дамаске, Багдаде, Кордове, Каире – были созданы университеты, на несколько столетий ставшие главными научными центрами и давшие человечеству целую плеяду выдающихся учёных. Слово *khemeia* преобразовалось в арабском языке в *al-khimiya*, давшее название описываемому этапу. Влияние ислама в арабских университетах было сравнительно слабым; кроме того, изучение трудов античных авторов не противоречило трём обязательным исламским догматам – вере в Аллаха, в его пророков и загробный суд. Благодаря этому на Арабском Востоке могли свободно развиваться научные представления, в основе которых лежало научное наследие античности, в том числе и александрийская *khemeia*.

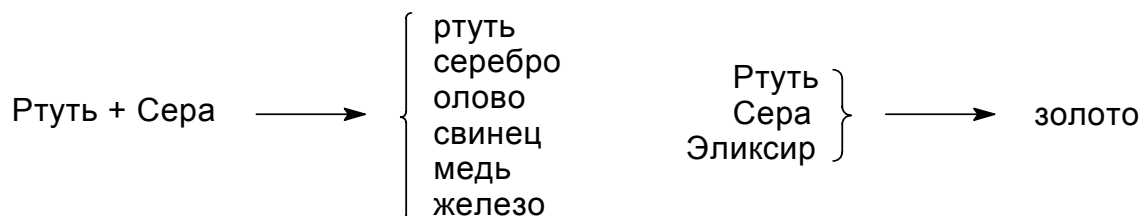
Теоретической основой арабской алхимии стало учение Аристотеля и его идея о взаимопревращаемости элементов. Однако для интерпретации опытных данных, касающихся свойств металлов, теория Аристотеля оказалась не слишком удобной, поскольку описывала, прежде всего, физические свойства вещества. Арабский алхимик Айюб ал Рухави (769-835) давал следующее весьма громоздкое и туманное объяснение свойств металлов, основанное на аристотелевом учении: *«Золото содержит больше влажности, чем серебро, поэтому оно более ковко. Золото жёлтое, а серебро белое, т.к. первое содержит больше тепла, а второе – больше холода. Медь суше, чем серебро или золото, и её цвет более красен, т.к. она теплее. Олово более влажно, чем серебро или золото, так же обстоит дело и со свинцом. Это объясняет, почему они так легко плавятся на огне. Больше всего влажности в ртути, поэтому она, подобно воде, испаряется на огне. Что касается железа, то оно землистее и суше, чем все остальные, ... и оно с трудом поддаётся действию огня и не плавится, подобно другим, если только плавящая сила не приведена в тесное соприкосновение с ним»*. Развитие алхимической практики потребовало создания новой теории, основанной на химических свойствах веществ.

Абу Муса Джабир ибн Хайан (721-815), в европейской литературе известный под именем Гебер, разработал ртутно-серную теорию происхождения металлов, которая составила теоретическую основу алхимии на несколько последующих столетий. Джабир ибн Хайан создал теорию, призванную более конкретно объяснять свойства металлов (в частности, такие, как блеск, ковкость, горючесть) и обосновывать возможность трансмутации. Следует особо отметить, что ртутно-серная теория представляла собой попытку теоретического обобщения экспериментальных данных в достаточно частном вопросе, не претендуя на всеобщность объяснения. Это в корне отличает её от классических натурфилософских учений. Тем не менее, основная идея теории тесно связана с натурфилософской концепцией элемента: принципы, как и аристотелевы элементы, также являются носителями неких качеств. Суть ртутно-серной теории состоит в следующем.

В основе всех металлов лежат два *принципа* – *Ртуть* (философская Ртуть) и *Сера* (философская Сера). Ртуть является *принципом металличности*, Сера – *принципом горючести*. Принципы новой теории, таким образом, выступают как носители определённых химических свойств металлов, установленных в результате экспериментального изучения действия высоких температур на металлы. Важно отметить, что на протяжении многих веков принималось, будто действие высоких температур (*метод огня*) есть наилучший метод для упрощения состава тела. Следует подчеркнуть, что философская Ртуть и философская Сера не тождественны ртути и сере как конкретным веществам. Обычные ртуть и сера представляют собой своего рода свидетельства существования философских Ртути и Серы как принципов, причём принципов скорее духовных, нежели материальных. Металл ртуть, по мнению Джабира ибн Хайана, представляет собой почти чистый принцип металличности (философская Ртуть), содержащий, тем не менее, некоторое количество принципа горючести (философской Серы).

Согласно учению Джабира, сухие испарения, конденсируясь в недрах Земли, дают Серу, мокрые – Ртуть. Затем под действием теплоты два принципа соединяются, образуя семь известных металлов – золото, серебро, ртуть, свинец, медь, олово и железо. Золото – совершенный металл – образуется, только если вполне чистые Сера и Ртуть взяты в наиболее благоприятных соотношениях. В земле, согласно Джабиру, образование золота и других металлов происходит постепенно и медленно; «созревание» золота можно ускорить с помощью некоего

«медикамента» или «эликсира» (*al-iksir*, от греческого ξεριον, т.е. «сухой»), который приводит к изменению соотношения Ртуть и Сера в металлах и к превращению последних в золото и серебро. Поскольку плотность золота больше плотности ртути, считалось, что эликсир должен быть очень плотной субстанцией. Позднее в Европе эликсир получил название «философский камень» (*Lapis Philosophorum*).



Проблема трансмутации, таким образом, в рамках ртутно-серной теории сводилась к задаче выделения эликсира, обозначаемого алхимиками астрологическим символом Земли.

По мнению алхимиков, процесс превращения «несовершенных металлов» в «совершенный металл» – золото, – мог быть отождествлён с «излечением» металлов. Поэтому эликсир, согласно представлениям последователей Гебера, должен был обладать ещё многими магическими свойствами – исцелять все болезни, и, возможно, давать бессмертие. Именно эти «побочные функции» эликсира и закрепились в современном значении этого слова в русском языке. Вообще следует отметить, что арабская алхимия всегда самым тесным образом была связана с медициной, которая в арабском мире была развита весьма высоко (в частности, в Багдаде ещё в VIII веке появилась первая государственная аптека), и практически все арабские алхимики были известны ещё и как врачи.

Среди арабских учёных выделялся знаменитый бухарский врач Абу Али ал-Хусейн ибн Абдаллах ибн ал-Хасан ибн Сина-Али, или Авиценна (980-1037), явившийся первым критиком идеи трансмутации металлов, каковую он считал невозможной, и считавший основной задачей алхимии приготовление лекарственных средств.

Абу Бакр Мухаммед ибн Закарийа Ар-Рази (864-925), в европейской литературе известный как Разес, внёс в ртутно-серную теорию некоторые изменения. Поскольку свойства таких веществ, как соли металлов, довольно сложно объяснить с использованием двух принципов, Ар-Рази добавил к ним третий принцип, *принцип растворимости (хрупкости)* – философскую Соль. Ртуть и Сера, по его мнению, образуют твёрдые вещества лишь в присутствии этого



третьего принципа. В таком виде теория трёх принципов приобрела логическую завершенность и просуществовала в неизменном виде несколько веков.

Ар-Рази предпринял также попытку объединить учение Аристотеля – главную теоретическую основу алхимии – с атомистической идеей. Четыре стихии Аристотеля, по мнению Ар-Рази, это четыре вида атомов, движущихся в пустоте и различающихся формой и размером. Среди многочисленных заслуг Ар-Рази следует также отметить предложенную им классификацию веществ на три царства – минеральные, растительные и животные. Ар-Рази в своих сочинениях подробнейшим образом описывал химическую посуду, оборудование, весы и лабораторные приёмы. Вообще для арабских алхимиков характерно тщательное отношение к описанию эксперимента; весы и лабораторная техника уже к XI веку достигли высокой степени совершенства. В частности, Абу-ар-Райхан Мухаммед ибн Ахмед Аль-Бируни (973-1050) и Абд ар-Рахман Хазини приводили в своих трудах величины плотностей металлов, отличающиеся от современных значений менее чем на один процент.

В целом именно во время арабского этапа были созданы основные теории алхимии, разработан понятийный аппарат, лабораторная техника и методика эксперимента. Арабские алхимики добились несомненных практических успехов – ими выделены сурьма, мышьяк и, по-видимому, фосфор, получены уксусная кислота и растворы сильных минеральных кислот. Арабская алхимия, в отличие от александрийской, была вполне рациональна; мистические элементы в ней представляли собой скорее дань традиции. Важнейшей заслугой арабских алхимиков стало создание рациональной фармации, развившей традиции античной медицины.

После XII века по ряду причин (как внутренних, так и внешних) арабская алхимия начала приходить в упадок. Последним крупным арабским алхимиком стал Ал-Джилдаки (первая половина XIV в.), написавший ряд сочинений, очень полно суммирующих труды его предшественников. Центр научной мысли переместился в Европу.

## **Европейская алхимия**

Европейские государства, прежде всего страны южной Европы, достаточно тесно контактировали с Византией и арабским миром, особенно после начала крестовых походов (1-й начался в 1096 г.). Европейцы получили возможность ознакомиться и с блестящими достижениями арабской цивилизации, и с наследием

античности, сохранившимся благодаря арабам. В XII веке начались попытки перевода на латинский язык арабских трактатов и сочинений античных авторов. Тогда же в Европе были созданы первые светские учебные заведения – университеты: в Болонье (1119), Монпелье (1189), Париже (1200). Начиная с XIII века, можно говорить о европейской алхимии как отдельном этапе алхимического периода.

Следует отметить, что между арабской и европейской алхимией имели место весьма существенные отличия. Европейская алхимия развивалась в обществе, где христианская (католическая) церковь активно вмешивалась во все светские дела; изложение идей, противоречащих христианским догматам, являлось делом весьма небезопасным. Алхимия в Европе с момента своего зарождения находилась на полуподпольном положении; в 1317 году папа Иоанн XXII в своей булле *Spondet quas non exhibent* предал алхимию анафеме, после чего всякий алхимик в любой момент мог быть объявлен еретиком со всеми вытекающими последствиями. Однако европейские властители, как светские, так и церковные, объявив алхимию вне закона, в то же время покровительствовали ей, рассчитывая на выгоды, которые сулило нахождение способа получения золота. Вследствие этого европейская алхимия, как и александрийская, изначально являлась герметической наукой, доступной только посвящённым. Этим объясняется характерное для европейской алхимии чрезвычайно туманное изложение достигнутых результатов. Впрочем, в течение довольно долгого времени европейские сочинения по алхимии представляли собой лишь переводы либо компиляцию арабских трактатов.

Первым знаменитым европейским алхимиком стал монах-доминиканец Альберт фон Больштедт (1193-1280), более известный как Albertus Magnus (Альберт Великий). Труды Альберта Великого («Книга об Алхимии» и пр.) сыграли важную роль в том, что натурфилософия Аристотеля стала наиболее значимой для европейских учёных позднего средневековья и начала Нового Времени. Альберт Великий первым из европейских алхимиков детально описал свойства мышьяка, почему ему иногда приписывают открытие этого вещества. Альберт Великий высказывал даже мнение о том, что металлы состоят из ртути, серы, мышьяка и нашатыря.

Современником Альберта Великого был английский монах-францисканец Роджер Бэкон (1214-1292), написавший, в частности, знаменитейший трактат «Зеркало Алхимии». Роджер Бэкон определял алхимию следующим образом:

«Алхимия есть наука, указывающая, как готовить и получать некоторое средство, эликсир, которое, брошенное на металл или несовершенное вещество, делает их совершенными в момент прикосновения». По мнению Бэкона и последователей, приготовление эликсира из «первичной субстанции» должно было осуществиться в три стадии – *нигердо* (чёрная стадия), *альбедо* (белая, в результате которой получается *малый эликсир*, способный превращать металлы в серебро) и *рубедо* (красная, продуктом которой и является *великий эликсир – магистерий*).

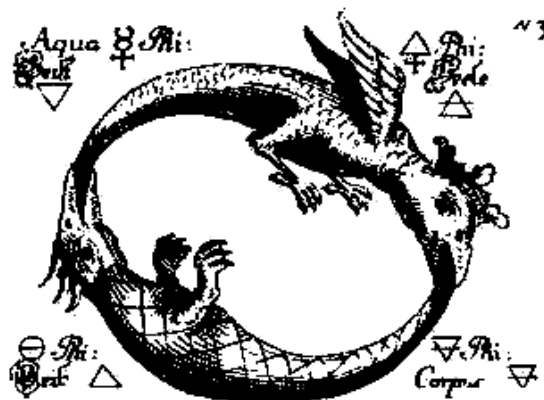
В работах Альберта Великого и Роджера Бэкона, как и в сочинениях арабских алхимиков, доля мистицизма была сравнительно невелика. В то же время для европейской алхимии в целом мистические элементы значительно более характерны, нежели для арабской. К основоположникам мистических течений часто относят испанского врача Арнальдо ди Вилланова (1240-1311) и Раймунда Луллия (1235-1313). Их труды также были посвящены трансмутации (Луллий даже утверждал, будто ему удавалось получать золото), причём особый упор делался на магических операциях, необходимых для получения желаемых результатов.

Мистические течения в европейской алхимии занимали очень значительное место. Алхимики-мистики сформулировали дополнительные задачи своей науки; общее число задач было равно, естественно, семи:

1. Приготовление *Эликсира* или *Философского Камня* (*Lapis Philosoiphorum*);
2. Создание *гомункулуса*;
3. Приготовление *алкагеста* – *универсального растворителя*;
4. *Палигенез*, или восстановление растений из пепла;
5. Приготовление *мирового духа* (*spiritus mundi*) – магической субстанции, одно из свойств которой – способность растворять золото.
6. Извлечение *квинтэссенции*.
7. Приготовление *жидкого золота* (*aurum potabile*), совершеннейшего средства для излечения.

Достижению поставленных целей должны были послужить двенадцать основных алхимических операций, каждая из которых соотносилась с определённым зодиакальным созвездием. Именно по мистическим соображениям мышьяк и сурьму алхимики отказывались признавать самостоятельными металлами, т.к. для них не хватало планет, которых, по тогдашним представлениям, всего семь; мистическая связь алхимии и астрологии имела для

алхимиков большее значение, чем факты. Мистицизм и закрытость европейской алхимии породили, естественно, значительное число мошенников от алхимии; уже Данте Алигьери в «Божественной комедии» поместил в восьмой круг Ада тех, кто «алхимией подделывал металлы».



**Рисунок 4.** Крылатый и бескрылый драконы, образующие круг – алхимические символы Ртути и Серы (Eleazar, *Uraltes chymishes Werk*, Leipzig, 1760).

Тем не менее, в XIV-XV веках европейская алхимия добилась значительных успехов, сумев превзойти арабов в постижении свойств вещества. В 1270 году итальянский алхимик кардинал Джованни Фиданца (1221-1274), известный как Бонавентура, в одной из попыток получения универсального растворителя получил раствор нашатыря в азотной кислоте (*aqua fortis*), который оказался способным растворять золото, царя металлов (отсюда и название – *aqua Regis*, т.е. царская водка). Имя самого значительного из средневековых европейских алхимиков, работавшего в Испании в XIV веке, осталось неизвестным – он подписывал свои сочинения именем Гебера. Псевдо-Гебер первым подробно описал сильные минеральные кислоты – серную и азотную. Использование в концентрированных минеральных кислот в алхимической практике привело существенному росту знаний алхимиков о веществе.

К середине XVI века в европейской алхимии стало очевидным быстро прогрессирующее разделение. С одной стороны, это вырождающееся мистическое направление, представители которого по-прежнему пытались осуществить трансмутацию металлов с помощью магии, с другой – набирающие силу рациональные течения. Наиболее значительными из последних являлись *иатрохимия* и *техническая химия*, ставшие своего рода переходным этапом от классической алхимии к новой научной химии.

Алхимии изначально были присущи весьма серьёзные отрицательные черты, которые в конце концов и сделали её тупиковой ветвью развития естествознания. Во-первых, это *ограниченность предмета* лишь трансмутацией металлов; все алхимические операции с веществом были подчинены этой главной цели. Во-вторых – *мистицизм*, в большей или меньшей степени присущий всем алхимикам. В-третьих, это *догматизм теории* – учение Аристотеля, лежащее в основе идеи трансмутации, принималось за истину в последней инстанции без каких-либо обоснований. Наконец, изначально характерная для алхимии *закрытость* являлась существенным препятствием для развития этой науки. Тем не менее уязвимость алхимии для критики с точки зрения современной науки никоим образом не означает, что труд многих поколений алхимиков был бессмысленным и бесполезным.

Главным результатом алхимического периода, помимо накопления значительного запаса знаний о веществе, стало становление эмпирического (опытного) подхода к изучению свойств вещества. Алхимиками была разработана ртутно-серная теория (теория трёх принципов), призванная обобщить опытные данные. В целом алхимический период явился совершенно необходимым переходным этапом между натурфилософией и экспериментальным естествознанием.

### **Иатрохимия и техническая химия**

Совершенно новое понимание задач алхимии было изложено в трудах основоположников *технической химии* Ваноччо Бирингуччо (1480-1539) «О пиротехнии» и Георга Бауэра (1494-1555), более известного как Агрикола, *De Re Metallica* («О металлургии»). Сочинения этих авторов представляли собой своего рода энциклопедии, посвящённые минералогии, металлургии, горному делу, производству керамики, т.е. технологическим процессам, предполагающим химические операции с веществами. Характерной особенностью трудов представителей технической химии стало стремление к максимально ясному, полному и достоверному описанию опытных данных и технологических процессов. Именно в поисках способов совершенствования химической технологии Бирингуччо и Агрикола видели задачу алхимии.

Немецкий врач и алхимик Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм, вошедший в историю под псевдонимом Парацельс (1493-1541) стал основоположником другого рационального направления в алхимии – *иатрохимии*

(от греческого *ιατρος* – врач). В теоретическом отношении Парацельс являлся классическим алхимиком – он разделял древнегреческое учение о четырёх элементах-стихиях и арабскую теорию трёх принципов. Парацельс не был чужд мистике – он занимался поисками эликсира жизни и даже утверждал, будто нашёл его; в его сочинениях можно найти подробный рецепт приготовления гомункулуса. Однако, подобно Авиценне, Парацельс негативно относился к идее трансмутации металлов (не отрицая, впрочем, принципиальной возможности трансмутации). Парацельс утверждал, что задача алхимии – изготовление лекарств: *«Химия – один из столпов, на которые должна опираться врачебная наука. Задача химии вовсе не в том, чтобы делать золото и серебро, а в том, чтобы готовить лекарства»*. Медицина Парацельса основывалась на ртутно-серной теории. Он считал, что в здоровом организме три принципа – Ртуть, Сера и Соль – находятся в равновесии; болезнь представляет нарушение равновесия между принципами. Для восстановления равновесия Парацельс использовал в медицинской практике многие лекарственные препараты минерального происхождения – соединения мышьяка, сурьмы, свинца, ртути и т.п. – в дополнение к традиционным растительным препаратам.

Вследствие резко усилившихся миграций людей, способствующих распространению инфекционных заболеваний (что усугублялось царящей в средневековой Европе тотальной антисанитарией), борьба с эпидемиями приобрела во времена Парацельса чрезвычайное значение. Благодаря несомненным успехам, достигнутым Парацельсом в медицине, его взгляды завоевали широкое признание. К представителям иатрохимии (*спагирикам*, как называют себя последователи Парацельса) можно отнести многих известных алхимиков XVI - XVII веков.

Андреас Либавий (1550-1616) прославился первым в истории учебником химии – «Алхимия», – вышедшим в 1597 году. Соглашаясь с Парацельсом в том, что главная задача алхимии состоит в служении медицине, Либавий яростно критиковал туманно-мистические элементы в учении Парацельса. Тем не менее, он считал, что трансмутация возможна, и её осуществление явится венцом науки. Другой видный представитель иатрохимии – итальянский врач Анджело Сала (1576-1637) – напротив, отрицал возможность трансмутации металлов: *«...ибо то, что не золото, ни я и никто другой не сможет никогда превратить в золото»*.

Важную роль в развитии рациональной алхимии сыграл Иоганн Рудольф Глаубер (1604-1670), разработавший способы получения целого ряда неорганических веществ. Другой известный алхимик Отто Тахений (1620-1699) попытался внести изменения в ртутно-серную теорию, утверждая, что все соли образованы двумя принципами – кислотой и щёлочью.

Ещё один представитель иатрохимии Ян Баптист ван Гельмонт (1577-1664) был одним из первых учёных, поставивших вопрос об истинных простых составных частях сложных тел. Подвергая сомнению аристотелевские стихии и принципы алхимиков на том основании, что их присутствие невозможно обнаружить в составе большинства тел, Ван Гельмонт предлагал считать простыми телами лишь те, которые могут быть выделены при разложении сложных тел. Так, поскольку при разложении растительных и животных веществ всегда выделялась вода, Ван Гельмонт считал её простым телом и главной составной частью сложных тел. В поисках других простых тел Ван Гельмонт много экспериментировал с металлами. Он доказал, что при растворении серебра в крепкой водке (азотной кислоте) металл лишь меняет форму своего существования и может быть вновь выделен из раствора в том же количестве. Этот опыт интересен и как один из первых примеров количественного исследования явления.

В целом рациональные течения в алхимии – *иатрохимия* и *техническая химия* – достигли довольно значительных экспериментальных успехов и заложили основы для научной химии, становление которой начинается в середине XVII века. Не следует, однако, считать, что появление научной химии автоматически означало конец «классической» алхимии. Алхимические традиции сохранялись в науке ещё долгое время, и многие выдающиеся естествоиспытатели продолжали считать трансмутацию металлов возможной.

### **III. ПЕРИОД СТАНОВЛЕНИЯ**

#### **Экспериментальное естествознание XVII века**

В XV-XVI веках в Европе начался период быстрого роста торговли и материального производства. К XVI веку техника в Европе вышла на уровень заметно более высокий, чем в период расцвета Античного мира; при этом изменения в технических приёмах опережали их теоретическое осмысление. Технические изобретения XVI века и блестящие успехи мореплавания (разрешившие, кстати, длившийся столетиями финансовый кризис, связанный с нехваткой драгоценных металлов) одновременно ставили перед наукой новые проблемы, которые существовавшая ранее наука разрешить не могла. Дальнейшее усовершенствование техники упиралось в главное противоречие эпохи – противоречие между сравнительно высоким уровнем достигнутых к этому времени технологий и резким отставанием теоретического естествознания.

Развитие философии и естествознания в эпоху Возрождения привело к глубокому кризису аристотелевской картины мира и поставило задачу выработки отражающей реальные свойства действительности физической концепции, а потребности технического прогресса привели к созданию основ научного эксперимента. Быстрому развитию в Европе новых философских систем способствовала также и Реформация, начавшаяся в XVI веке.

Сочетание социально-экономических и технических факторов вызывало сдвиг в общественном сознании, усиливало потребность в выработке новой философии, отрицавшей роль авторитета (как религиозных доктрин, так и античных учений) и утверждавшей приоритет научного доказательства. В XVII веке появились крупные философские произведения, оказавшие существенное влияние на развитие естествознания. Френсис Бэкон лорд Веруламский (1561-1626) выдвинул тезис о том, что решающим доводом в научной дискуссии должен являться эксперимент. Вместо принятого с античных времён дедуктивного метода Бэкон предложил новую логику науки – индукцию, основанную на умозаключении от частного к общему (весьма символичными являются названия сочинений Бэкона – "Новый органон" и "Новая Атлантида", прямо противопоставляемые "Органону" и "Атлантиде" Аристотеля).

Семнадцатый век в философии ознаменовался также возрождением атомистических представлений. Математик (основатель аналитической геометрии)



и философ Рене Декарт (1596-1650), известный также как Картезий, утверждал, что все тела состоят из *корпускул* различной формы и размеров; форма корпускул связана со свойствами вещества. В то же время Декарт считал, что корпускулы делимы и состоят из единой материи. Декарт отрицал представления Демокрита о неделимых атомах, движущихся в пустоте, не решаясь допустить существование пустоты. Корпускулярные идеи, весьма близкие к античным представлениям Эпикура, высказывал французский философ Пьер Гассенди (1592-1655). Группы атомов, образующие соединения, Гассенди называл *молекулами* (от лат. *moles* – кучка). Корпускулярные представления Гассенди завоевали довольно широкое признание среди естествоиспытателей.

Инструментом разрешения противоречия между высоким уровнем технологии и крайне низким уровнем знаний о природе стало в XVII веке новое экспериментальное естествознание.

Огромные успехи в XVII веке были достигнуты в области физики, механики, математики и астрономии. Галилео Галилей (1564-1642) не только основал классическую механику, но и ввёл в физику новый образ мышления, в полной мере использующий экспериментальный метод. Эванджелиста Торричелли (1608-1647), Блез Паскаль (1623-1662) и Отто фон Герике (1602-1686) провели свои знаменитые опыты по изучению вакуума и атмосферного давления. Отто фон Герике начал исследования в области электростатики. Христиан Гюйгенс (1629-1695) создал волновую теорию света и разработал основные законы оптики. Иоганн Кеплер (1571-1630) в 1609 г. привёл в соответствие с астрономическими данными гелиоцентрическую систему, которую предложил в 1543 г. Николай Коперник (1473-1543), и которая в первоначальном виде содержала множество неточностей. Исаак Ньютон (1643-1727) открыл законы классической механики и закон всемирного тяготения. Его капитальный труд "Математические начала натуральной философии" (1687) обобщил не только собственные исследования автора, но и опыт предшественников, результатом чего явилось создание единой механической картины мира, господствовавшей вплоть до рубежа XIX и XX столетий. Все эти и многие другие блестящие открытия ознаменовали собой первую *научную революцию*, результатом которой стало становление нового естествознания, целиком основанного на экспериментальных данных. Основой естествознания (прежде всего – физики) стали количественные измерения в экспериментальных

исследованиях; это нашло свое выражение в изобретении разнообразных измерительных приборов – хронометров, термометров, ареометров, весов и т.д.

Новое естествознание породило и новые организационные формы – были созданы первые научные общества и академии наук. Ещё в 1560 г. итальянский естествоиспытатель Джованни Баттиста делла Порта (1535-1615) начал проводить в своём доме регулярные собрания, называемые Академией тайн природы. В XVII в. появились официально учреждённые академии с соответствующими органами и статутом: Академия естествоиспытателей (Леопольдина) в Германии (1652), Академия опыта во Флоренции (1657), Королевское общество (1662) в Лондоне, Парижская Академия точных наук (1663).

Одним из следствий произошедшей во второй половине XVII века научной революции явилось создание новой – научной – химии. Основателем научной химии традиционно считается Роберт Бойль.

### **Роберт Бойль и возникновение научной химии**

Роберт Бойль (1627-1691) являлся одним из крупнейших химиков, физиков и философов своего времени. В качестве основных научных достижений Бойля в химии можно отметить основание им аналитической химии (качественный анализ), исследования свойств кислот, введение в химическую практику индикаторов, изучение плотностей жидкостей с помощью изобретённого им ареометра. Нельзя не упомянуть и открытый Бойлем закон, носящий его имя (называемый также законом Бойля-Мариотта). Однако главной заслугой Бойля стала предложенная им новая система химической философии, изложенная в книге "Химик-скептик" (1661). Книга была посвящена поискам ответа на вопрос, что именно следует считать элементами, исходя из современного уровня развития химии. Бойль писал: *"Химики до сих пор руководствовались чересчур узкими принципами, не требовавшими особенно широкого умственного кругозора; они видели свою задачу в приготовлении лекарств, в получении и превращении металлов. Я смотрю на химию с совершенно иной точки зрения: не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть на неё философ. Я начертал здесь план химической философии, который надеюсь выполнить и усовершенствовать своими опытами и наблюдениями"*. Книга построена в форме беседы между четырьмя философами: Фемистом, перипатетиком (последователем Аристотеля), Филопоном, спагириком (сторонником Парацельса), Карнеадом, излагающим взгляды "мистера Бойля", и Элевтерием, беспристрастно оценивающим аргументы

спорщиков. Дискуссия философов подводила читателя к выводу, что ни четыре стихии Аристотеля, ни три принципа алхимиков не могут быть признаны в качестве элементов. Бойль подчёркивал: *"Нет никаких оснований присваивать данному телу название того или иного элемента только потому, что оно похоже на него одним каким-либо легко заметным свойством; ведь с тем же правом я мог бы отказать ему в этом названии, поскольку другие свойства являются разными"*. Исходя из опытных данных, Бойль показал, что понятия современной химии должны быть пересмотрены и приведены в соответствие с экспериментом.

*Элементы, согласно Бойлю – практически неразложимые тела (вещества), состоящие из сходных однородных (состоящих из первоматерии) корпускул, из которых составлены все сложные тела и на которые они могут быть разложены.* Корпускулы могут различаться формой, размером, массой. Корпускулы, из которых образованы тела, остаются неизменными при превращениях последних. Главную задачу химии Бойль видел в изучении состава веществ и зависимости свойств вещества от его состава. При этом понятие состава Бойль считал возможным употреблять только тогда, когда из элементов, выделенных из данного сложного тела, можно обратно восстановить исходное тело (т.е. он фактически принимал *синтез* за критерий правильности *анализа*). Бойль не назвал ни одного элемента в новом понимании этого понятия; не указал он и число элементов, отмечая лишь, что *"не будет абсурдом, если предположить, что число это много больше трёх или четырёх"*. Таким образом, книга "Химик-скептик" представляла собой не ответ на насущные вопросы химической философии, но *постановку новой цели химии*. Главное значение работы Бойля заключается в следующем:

1. Сформулирована новая цель химии – изучение состава веществ и зависимости свойств вещества от его состава.
2. Предложена программа поиска и изучения реальных химических элементов;
3. В химию введён индуктивный метод.

Представления Бойля об элементе как о практически неразложимом веществе (следует отметить, что тождество терминов "элемент" и "простое вещество" сохранялось до середины XIX века) быстро получили широкое признание среди естествоиспытателей. Однако создание теоретических представлений о составе тел, способных заменить учение Аристотеля и ртутно-

серную теорию, оказалось очень сложной задачей. В последней четверти XVII века появились т.н. *эклeктические* воззрения, создатели которых пытаются увязать алхимические традиции и новые представления о химических элементах. Большое влияние на современников оказали взгляды французского химика Николая Лемери (1645-1715), автора широко известного учебника "Курс химии".

Учебник Лемери начинался с определения предмета химии: "Химия есть искусство, учащее, как разделять различные вещества, содержащиеся в смешанных телах. Я понимаю под смешанными телами те, которые образуются в природе, а именно: минералы, растительные и животные тела". Далее Лемери перечислял "химические начала", т.е. основные составные части тел. После некоего "универсального духа" (который сам автор признавал "несколько метафизичным"), Лемери на основании анализа посредством огня выделял пять основных материальных начал веществ: спирт (иначе "ртуть"), масло (иначе "сера"), соль, вода ("флегма") и земля. Первые три начала – активные, вода и земля – пассивные.

Лемери, однако, отмечал, что эти субстанции являются для нас "началами" лишь постольку, поскольку химики не смогли далее разложить эти тела; очевидно, эти "начала" могут быть в свою очередь разделены на более простые. Таким образом, то, что принимается в качестве начал, – это субстанции, полученные в результате разделения смешанных тел и отделённые лишь настолько, насколько позволяют это сделать средства, которыми располагают химики.

На рубеже XVII-XVIII веков научная химия находилась лишь в самом начале своего пути; важнейшими препятствиями, которые лишь предстояло преодолеть, являлись сильные ещё алхимические традиции (ни Бойль, ни Лемери не отрицали принципиальную возможность трансмутации), ложные представления об обжиге металлов как о разложении и спекулятивный (умозрительный) характер атомизма.

### **Теория флогистона**

Первая теория научной химии – теория флогистона – в значительной степени основывалась на традиционных представлениях о составе веществ и об элементах как носителях определённых свойств. Тем не менее, именно она стала в XVIII веке главным условием и основной движущей силой развития учения об элементах и способствовала полному освобождению химии от алхимии. Именно во время почти столетнего существования флогистонной теории завершилось начатое Бойлем превращение алхимии в химию.

Флогистонная теория горения была создана для описания процессов обжига металлов, изучение которых являлось одной из важнейших задач химии конца XVIII века. Metallургия в это время столкнулась с двумя проблемами, разрешение которых было невозможно без проведения серьёзных научных исследований – большими потерями при выплавке металлов и топливным кризисом, вызванным почти полным уничтожением лесов в Европе.

Основой для теории флогистона послужили традиционные представления о горении как о разложении тела. Феноменологическая картина обжига металлов была хорошо известна: металл превращается в окалину, масса которой больше массы исходного металла (Бирингуччо ещё в 1540 г. показал, что вес свинца увеличивается после прокаливания); кроме того, при горении имеет место выделение газообразных продуктов неизвестной природы. Задачей химиков было дать этому феномену рациональное объяснение, которое можно было использовать для решения конкретных технических задач. Последнему условию не отвечали ни представления Аристотеля, ни алхимические взгляды на горение.

Создателями теории флогистона считаются немецкие химики Иоганн Иоахим Бехер (1635-1682) и Георг Эрнст Шталь (1660-1734). Бехер в книге "Подземная физика" (1669) изложил свои очень эклектичные взгляды на составные части тел. Таковыми, по его мнению, являются три вида земли: *первая* – плавкая и каменистая (*terra lapidea*), *вторая* – жирная и горючая (*terra pinguis*) и *третья* – летучая (*terra fluida s. mercurialis*). Горючесть тел, по мнению Бехера, обусловлена наличием в их составе второй, жирной, земли. Система Бехера очень похожа на алхимическое учение о трёх принципах, в котором горючесть обусловлена наличием серы; однако Бехер считал, что сера является сложным телом, образованным кислотой и *terra pinguis*. По сути, теория Бехера представляла собой одну из первых попыток предложить нечто новое взамен алхимического учения о трёх принципах. Увеличение массы металла при обжиге Бехер традиционно объяснял присоединением "огненной материи". Эти взгляды Бехера послужили предпосылкой к созданию теории флогистона, предложенной Шталем в 1703 г., хотя и имеют с ней очень мало общего. Тем не менее, сам Шталь всегда утверждал, что авторство теории принадлежит Бехеру.

Суть теории флогистона можно изложить в следующих основных положениях:

1. Существует *материальная субстанция*, содержащаяся во всех горючих телах – *флогистон* (от греческого *φλογιστον* – горючее).
2. Горение представляет собой разложение тела с выделением флогистона, который необратимо рассеивается в воздухе. Вихреобразные движения флогистона, выделяющегося из горящего тела, и представляют собой видимый огонь. Извлекать флогистон из воздуха способны лишь растения.
3. Флогистон всегда находится в сочетании с другими веществами и не может быть выделен в чистом виде; наиболее богаты флогистоном вещества, сгорающие без остатка.
4. Флогистон обладает отрицательной массой.

Теория Шталя, подобно всем предшествующим, также исходит из представлений, будто свойства вещества определяются наличием в них особого носителя этих свойств. Положение флогистонной теории об отрицательной массе флогистона (значительно более позднее и признававшееся не всеми сторонниками теории) было призвано объяснить тот факт, что масса окалина (или всех продуктов горения, включая газообразные) больше массы обожжённого металла.

Процесс обжига металла в рамках теории флогистона можно отобразить следующим подобием химического уравнения:



Для получения металла из окалина (или из руды), согласно теории, можно использовать *любое тело*, богатое флогистоном (т.е. сгорающее без остатка) – древесный или каменный уголь, жир, растительное масло и т.п.:



Необходимо подчеркнуть, что эксперимент может только подтвердить справедливость этого предположения; это являлось хорошим аргументом в пользу теории Шталя. Флогистонная теория со временем была распространена на любые процессы горения. Тожество флогистона во всех горючих телах обосновывалось Шталем экспериментально: уголь одинаково восстанавливает и серную кислоту в серу, и земли в металлы. Дыхание и ржавление железа, по мнению последователей Шталя, представляют собой тот же процесс разложения содержащих флогистон тел, но протекающий медленнее, чем горение.

Теория флогистона позволила, в частности, дать приемлемое объяснение процессам выплавки металлов из руды, состоящее в следующем. Руда, содержание флогистона в которой мало, нагревается с древесным углем, который очень богат флогистоном; флогистон при этом переходит из угля в руду, и образуются богатый флогистоном металл и бедная флогистоном зола.

Следует отметить, что в исторической литературе имеются серьёзные разногласия в оценке роли теории флогистона – от резко негативной до положительной. Однако, нельзя не признать, что теория флогистона имела целый ряд несомненных достоинств:

- она просто и адекватно описывает экспериментальные факты, касающиеся процессов горения;
- теория внутренне непротиворечива, т.е. ни одно из следствий не находится в противоречии с основными положениями;
- теория флогистона целиком основана на экспериментальных фактах;
- теория флогистона обладала предсказательной способностью.

Флогистонная теория – первая истинно научная теория химии – послужила мощным стимулом для развития количественного анализа сложных тел, без которого было бы абсолютно невозможным экспериментальное подтверждение идей о химических элементах. Следует отметить, что положение об отрицательной массе флогистона фактически сделано на основании закона сохранения массы, который был открыт значительно позднее. Это предположение само по себе способствовало дальнейшей активизации количественных исследований. Ещё одним результатом создания флогистонной теории явилось активное изучение химиками газов вообще и газообразных продуктов горения в частности. К середине XVIII века одним из важнейших разделов химии стала т.н. *пневматическая химия*, основоположники которой Джозеф Блэк (1728-1799), Даниил Резерфорд (1749-1819), Генри Кавендиш (1731-1810), Джозеф Пристли (1733-1804) и Карл Вильгельм Шееле (1742-1786) явились создателями целой системы количественных методов в химии.

Во второй половине XVIII века теория флогистона завоевала среди химиков практически всеобщее признание. На основе флогистонных представлений сформировалась номенклатура веществ; предпринимались попытки связать такие свойства вещества, как цвет, прозрачность, щёлочность и т.п., с содержанием в нём флогистона. Французский химик Пьер Жозеф Макёр (1718-1784), автор весьма

популярного учебника "Элементы химии" и "Химического словаря" писал в 1778 г., что флогистонная теория "...наиболее ясна и наиболее согласна с химическими явлениями. Отличаясь от систем, порождённых воображением без согласия с природой и разрушаемых опытом, теория Шталя – надёжнейший путеводитель в химических исследованиях. Многочисленные опыты... не только далеки от того, чтобы её опровергнуть, но, наоборот, становятся доказательствами в её пользу". По иронии судьбы, учебник и словарь Макёра появились в то время, когда век флогистонной теории подошёл к концу.

### Кислородная теория горения

Нефлогистонные представления о горении и дыхании зародились даже несколько ранее флогистонной теории. Жан Рей (1583-1645), которому наука обязана постулатом "все тела тяжелы", в 1630 г. высказывал предположение, что увеличение массы металла при обжиге обусловлено присоединением воздуха. В 1665 г. Роберт Гук (1635-1703) в работе "Микрография" также предположил наличие в воздухе особого вещества, подобного веществу, содержащемуся в связанном состоянии в селитре.

Дальнейшее развитие эти взгляды получили в книге "О селитре и воздушном спирте селитры", которую написал в 1669 г. английский химик Джон Мейоу (1645-1679). Мейоу пытался доказать, что в воздухе содержится особый газ (*spiritus nitroaëreus*), поддерживающий горение и необходимый для дыхания; он обосновывал это предположение знаменитыми опытами с горящей свечой под колоколом. Однако выделить этот *spiritus nitroaëreus* в свободном состоянии удалось лишь более чем через сто лет. Открытие кислорода было сделано независимо друг от друга почти одновременно несколькими учёными.

Карл Вильгельм Шееле получил кислород в 1771 г., назвав его "огненным воздухом"; однако результаты опытов Шееле были опубликованы лишь в 1777 г. По мнению Шееле, "огненный воздух" представлял собой "кислую тонкую материю, соединённую с флогистоном".

Джозеф Пристли выделил кислород в 1774 г. нагреванием оксида ртути. Пристли считал, что полученный им газ представляет собой воздух, абсолютно лишённый флогистона, вследствие чего в этом "дефлогистированном воздухе" горение идёт лучше, чем в обычном.



Большое значение для создания кислородной теории горения имели, кроме того, открытие водорода Г. Кавендишем в 1766 г. и азота Д. Резерфордом в 1772 г. (следует отметить, что Кавендиш принял водород за чистый флогистон).

Значение сделанных Кавендишем, Шееле и Пристли открытий смог правильно оценить великий французский химик Антуан Лоран Лавуазье (1743-1794). В 1774 г. Лавуазье опубликовал "Небольшие работы по физике и химии", где высказал предположение о том, что при горении происходит присоединение к телам части атмосферного воздуха. После того, как Пристли в 1774 г. посетил Париж и сообщил об открытии "дефлогистированного воздуха", Лавуазье повторил его опыты и в 1775 г. опубликовал работу "О природе вещества, соединяющегося с металлами при их прокаливании и увеличивающего их вес" (Лавуазье, однако, приписывал приоритет открытия кислорода себе). Наконец, в 1777 г. Лавуазье сформулировал основные положения кислородной теории горения:

1. Тела горят только в "чистом воздухе"
2. "Чистый воздух" поглощается при горении, и увеличение массы сгоревшего тела равно уменьшению массы воздуха.
3. Металлы при прокаливании превращаются в "земли". Сера или фосфор, соединяясь с "чистым воздухом", превращаются в *кислоты*.

Примечательно, что в своей работе "О горении вообще", излагая теорию, прямо противоположную теории флогистона, Лавуазье, тем не менее, отзывался о последней следующим образом: *"Различные явления обжигания металлов и горения очень удачно объясняются гипотезой Шталя... но приходится допускать существование в горючих телах огненной материи"*.

Новая кислородная теория горения (термин кислород – *oxygenium* – появляется в 1877 г. в работе Лавуазье "Общее рассмотрение природы кислот и принципов их соединения") имела ряд существенных преимуществ по сравнению с флогистонной. Она была более проста, чем флогистонная, не содержала в себе "противоестественных" предположений о наличии у тел отрицательной массы, и, главное, не основывалась на существовании субстанций, не выделенных экспериментально. Вследствие этого кислородная теория горения довольно быстро получила широкое признание среди естествоиспытателей (хотя полемика между Лавуазье и флогистиками длилась почти два десятилетия).

## **Химическая революция**

Значение кислородной теории оказалось значительно бóльшим, чем просто

объяснение явлений горения и дыхания. Отказ от теории флогистона потребовал пересмотра всех основных принципов и понятий химии, изменения терминологии и номенклатуры веществ. Поэтому с кислородной теории начинается переломный этап в развитии химии, названный *"химической революцией"*.

В 1785-1787 гг. четыре выдающихся французских химика – Луи Бернар Гитон де Морво (1737-1816), Антуан Лоран Лавуазье, Клод Луи Бертолле (1748-1822) и Антуан Франсуа де Фуркруа (1755-1809) – по поручению Парижской академии наук разработали новую систему химической номенклатуры. Логика новой номенклатуры предполагала построение названия вещества по названиям тех элементов, из которых вещество состоит. Основные принципы этой номенклатуры используются до настоящего времени.

В 1789 г. Лавуазье издал свой знаменитый учебник "Элементарный курс химии", целиком основанный на кислородной теории горения и новой химической номенклатуре. Появление этого курса собственно и ознаменовало, по мнению Лавуазье, химическую революцию (1789 – год начала Французской революции, одной из жертв которой станет в 1794 г. и Лавуазье). В "Элементарном курсе химии" Лавуазье привёл первый в истории новой химии список химических элементов (таблицу простых тел), разделённых на несколько типов:

**1. Простые вещества, относящиеся ко всем царствам природы, которые можно рассматривать как элементы:**

СВЕТ	АЗОТ
ТЕПЛОРОД	ВОДОРОД
КИСЛОРОД	

**2. Простые неметаллические вещества, окисляющиеся и кислотообразующие:**

СЕРА	РАДИКАЛ МУРИЕВОЙ КИСЛОТЫ (Хлор)
ФОСФОР	РАДИКАЛ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ (Фтор)
УГОЛЬ	РАДИКАЛ БУРОВОЙ КИСЛОТЫ (Бор)

**3. Простые металлические вещества, окисляющиеся и кислотообразующие:**

СУРЬМА	КОБАЛЬТ	МАРГАНЕЦ
СЕРЕБРО	МЕДЬ	РТУТЬ
МЫШЬЯК	ОЛОВО	МОЛИБДЕН
ВИСМУТ	ЖЕЛЕЗО	НИКЕЛЬ
ЗОЛОТО	ПЛАТИНА	СВИНЕЦ
ВОЛЬФРАМ	ЦИНК	

**4. Простые солеобразующие землистые вещества:**

ИЗВЕСТЬ	МАГНЕЗИЯ	БАРИТ
ГЛИНОЗЁМ	КРЕМНЕЗЁМ	

Касательно земель Лавуазье на основании их абсолютной инертности к кислороду высказывал предположение о том, что земли представляют собой оксиды неизвестных элементов, впоследствии полностью подтвердившееся. Особую группу для земель в своей таблице элементов Лавуазье выделил, поскольку строго придерживался определения элемента, данного Бойлем: *"Если мы... свяжем с названием элементов... представление о последнем пределе, достигаемым анализом, то все вещества, которые мы ещё не смогли никаким способом разложить, являются для нас элементами. ...Мы не можем уверять, что считаемое нами сегодня простым является таковым в действительности"*. Данную концепцию элементов принято называть *эмпирико-аналитической*, поскольку Лавуазье избрал критерием определения элемента опыт и только опыт, категорически отвергая любые неэмпирические рассуждения об атомах и молекулах, само существование которых невозможно подтвердить опытным путём. Эту концепцию Лавуазье предельно ясно сформулировал в предисловии к своему учебнику: *"Я не считал возможным уклониться от требований строгого закона – не заключать ничего сверх того, что даёт непосредственно опыт и не стараться спешными заключениями восполнять молчание фактов"*.

Созданная Лавуазье рациональная классификация химических соединений основывалась, во-первых, на различии в элементном составе соединений и, во-вторых, на характере их свойств (кислоты, основания, соли, солеобразующие вещества, органические вещества). При этом, как и Бойль, Лавуазье считал, что свойства вещества определяются его составом. Зависимость свойств вещества от состава, описанная Лавуазье, представляла собой закономерность, отражающую взаимосвязь между качественными и количественными характеристиками вещества.

Важнейшим результатом исследований Лавуазье явилось формулирование им *закона сохранения массы*. Проанализировав результаты собственных исследований количественного состава веществ и соотношения масс реагентов и продуктов реакции, а также результаты подобных исследований других учёных, Лавуазье показал, что во всех случаях масса веществ в ходе химических реакций не изменяется: *"Можно принять в качестве принципа, что во всякой операции количество материи одинаково до и после опыта, что качество и количество начал остаются теми же самими"*. Следует отметить, что Лавуазье вывел закон

сохранения массы опять-таки исключительно из экспериментальных данных, не используя каких-либо теоретических предпосылок, не основанных на опыте.

Химическая революция завершила период становления химии; она ознаменовала собой полную рационализацию химии, окончательный отказ от устаревших натурфилософских и алхимических представлений о природе вещества и его свойств. После химической революции химия вступила в *период количественных законов*, в котором была создана и развита новая концепция химического элемента – атомно-теоретическая.

## IV. ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ (АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ)

### Стехиометрия

Блестящие успехи количественных методов исследования вещества, сделавшие возможной химическую революцию, уже в начале XIX века привели к новому фундаментальному изменению в естествознании вообще и в химии в частности. За открытым Лавуазье законом сохранения массы последовал целый ряд новых количественных закономерностей – *стехиометрические законы*.

Первым стехиометрическим законом стал *закон эквивалентов*, который сформулировал немецкий химик Иеремия Вениамин Рихтер (1762-1807) в результате проведённых им в 1791-1798 гг. опытов по изучению количеств вещества в реакциях нейтрализации и обмена, обобщённых в работе "Начальные основания стехиометрии или искусства измерения химических элементов". Первоначальная формулировка закона эквивалентов (термин "эквивалент" ввёл в 1767 г. Г. Кавендиш) была следующей: *"Если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух оснований, то эти количества эквивалентны и нейтрализуются одинаковым количеством любой другой кислоты"*.

Открытый Рихтером закон подтвердил убеждения многих химиков в том, что химические соединения взаимодействуют не в произвольных, а в строго определённых количественных соотношениях. Однако за этим последовала длительная дискуссия о том, присуща ли такая определённость всем без исключения химическим процессам. Основным предметом дискуссии стал вопрос о том, является ли соотношение элементов в соединении, состоящем из двух или более элементов, постоянным или же состав зависит от способа получения вещества. Клод Луи Бертолле, основываясь на предложенной им теории химического сродства\*, обусловленного силами притяжения и зависящего от плотности вещества и его количества, отстаивал предположение о том, что элементный состав вещества может изменяться в некоторых пределах в зависимости от условий, в которых оно было получено.

---

\* Термин *избирательное сродство* предложил в 70-е гг. XVIII в. Торберн Улаф Бергман (1735-1784) для объяснения реакционной способности веществ; он же составил первые таблицы сродства.

В полемику с Бертолле отважился вступить французский химик Жозеф Луи Пруст (1754-1826). С помощью тщательных анализов в 1799-1806 гг. Пруст установил, что отношение количеств элементов в составе соединения всегда постоянно. Выводы Бертолле, как показал Пруст, были ошибочны из-за неточности анализов и недостаточной чистоты исходных веществ. *Закон постоянства состава* (постоянных отношений) в итоге был признан большинством химиков, и дискуссия завершилась блестящей победой Пруста. Однако вопрос о причинах постоянства состава оставался открытым, поскольку из чисто аналитической концепции химического элемента это никоим образом не следует. Разрешить существующие сомнения могло лишь предположение о дискретности материи, однако атомистические взгляды по-прежнему не имели никаких экспериментальных доказательств.

### **Атомистическая теория Дальтона**

Экспериментальное подтверждение атомной гипотезы нашёл английский химик Джон Дальтон (1766-1844). В начале XIX века Дальтон открыл несколько новых экспериментальных закономерностей: *закон парциальных давлений* (закон Дальтона), *закон растворимости газов в жидкостях* (закон Генри-Дальтона) и, наконец, *закон кратных отношений*.

Объяснить эти закономерности (прежде всего закон кратных отношений), не прибегая к предположению о дискретности материи, невозможно. Основываясь на законе кратных отношений, открытом в 1803 г., и законе постоянства состава, Дальтон разработал свою атомистическую теорию, изложенную в вышедшем в 1808 г. труде "Новая система химической философии".

Основные положения теории Дальтона заключаются в следующем:

1. Все вещества состоят из большого числа атомов (простых или сложных).
2. Атомы одного вещества полностью тождественны. Простые атомы абсолютно неизменны и неделимы.
3. Атомы различных элементов способны соединяться между собой в определённых соотношениях.
4. Важнейшим свойством атомов является *атомный вес*.

Уже в 1803 г. в лабораторном журнале Дальтона появилась первая таблица относительных атомных весов некоторых элементов и соединений; в качестве точки отсчёта Дальтон выбрал атомный вес водорода, принятый равным единице.

Для обозначения атомов элементов Дальтон использовал символы в виде окружностей с различными фигурами внутри. Впоследствии Дальтон неоднократно корректировал атомные веса элементов, однако для большинства элементов им приводились неверные значения атомных весов.

Простые атомы			Сложные атомы		
	Водород	1		Аммиак	5
	Кислород	5.66		Вода	6.66
	Азот	4		Моноксид азота	9.66
	Углерод	4.5		Диоксид азота	13.66
	Сера	17			

**Рисунок 5.** Символы атомов элементов и атомные веса по Дальтону (1808).

Таблица Дальтона стала первым шагом на долгом пути, который предстояло пройти химии для того, чтобы величины атомных масс приняли привычные для нас значения. Разрешение проблемы определения атомных весов, потребовавшее усилий многих выдающихся учёных, заняло более пятидесяти лет! И даже после того, как проблема была в основном решена, точное определение атомных масс оставалось настолько важной задачей, что в 1914 г. американский учёный Теодор Ричардс (1868-1928) был удостоен Нобелевской премии за уточнение атомных масс некоторых элементов.

### Проблема определения атомных масс

Главное затруднение при определении атомной массы состоит в том, что необходимо установить число атомов каждого элемента, входящее в состав соединения. Дальтон был вынужден сделать допущение о том, что атомы разных элементов при образовании сложных атомов соединяются по "*принципу максимальной простоты*". Суть принципа заключается в следующем: если имеется лишь одно бинарное соединение двух элементов, то его молекула (сложный атом) образована одним атомом одного элемента и одним атомом другого (сложный атом является *двойным* в терминологии Дальтона). *Тройные* и более сложные атомы образуются лишь в том случае, когда имеются несколько соединений, образованных двумя элементами. Отсюда Дальтон предполагал, что молекула воды состоит из одного атома кислорода и одного атома водорода. Результатом является заниженное значение атомного веса кислорода, что ведёт, в

свою очередь, к неправильному определению атомных весов металлов на основании состава оксидов. Принцип наибольшей простоты (подкреплённый авторитетом Дальтона как создателя атомно-молекулярной теории) сыграл в дальнейшем определённую негативную роль при решении проблемы атомных весов. Однако в целом атомистическая теория Дальтона составила основу всего дальнейшего развития естествознания.

Решению проблемы атомных весов способствовало открытие ещё целого ряда стехиометрических законов.

*Закон объёмных отношений* (закон соединения газов) открыл французский химик Жозеф Луи Гей-Люссак (1778-1850). В 1808 г. он показал, что газы вступают в реакции соединения в простых объёмных соотношениях; например, один объём кислорода соединяется с двумя объёмами водорода.

Амедео Авогадро ди Кваренья (1776-1856) выдвинул в 1811 г. предположение, получившее название *гипотезы (закона) Авогадро*: "Равные объёмы газов при одинаковых давлении и температуре содержат одинаковое число молекул, так что плотность газов служит мерой массы их молекул и отношение объёмов при соединении суть не что иное, как отношение между числом молекул, соединяющихся между собой при образовании сложной молекулы". При выводе своего закона Авогадро использовал закон Гей-Люссака и результаты исследования электролиза воды, которое провели в 1800 г. два английских химика – Уильям Николсон (1753-1815) и Энтони Карлайл (1768-1840). Николсон и Карлайл обнаружили, что объёмы выделяющихся при электролизе водорода и кислорода относятся как 2:1. Следствием из гипотезы Авогадро являлось предположение о том, что газообразные водород, кислород, азот и хлор состоят из двухатомных молекул; однако этот вывод вызвал резкие возражения. Предположение о том, что корпускулы *элементарных субстанций* являются сложными, казалось химикам противоречащим здравому смыслу. Молекулярная гипотеза Авогадро не была принята большинством физиков и химиков 1-й половины XIX века. Тем не менее, в середине XIX века метод определения молекулярных масс по плотности паров получил широкое распространение среди химиков-органиков.

Изучив составленные Дальтоном таблицы атомных весов, английский химик Уильям Праут (1785-1850) высказал в 1815-1816 гг. предположение о том, что атомные веса всех элементов должны быть целочисленны и кратны атомному весу водорода. Причина этого, по мнению Праута, состоит в том, что именно водород –



основа всех остальных элементов (*протил*, своего рода аналог первичной материи античных философов). Впрочем, эта точка зрения, известная как *гипотеза Праута*, хотя и произвела значительное впечатление на современников, не получила широкого признания вследствие явных противоречий с опытными данными.

*Закон удельных теплоёмкостей* открыли в 1819 г. французские учёные Пьер Луи Дюлонг (1785-1838) и Алексис Терез Пти (1791-1820). Дюлонг и Пти показали, что удельная теплоёмкость твёрдых элементов (точнее говоря, простых веществ в твёрдом состоянии) обратно пропорциональна атомному весу; метод Дюлонга-Пти, позволял, таким образом, определять атомные веса некоторых элементов.

Немецкий химик Эйльгард Мичерлих (1794-1863) в 1819 г. нашёл, что соединения, образованные одинаковым количеством атомов, обладают одинаковой кристаллической формой и способны образовывать смешанные кристаллы. *Закон изоморфизма* позволил экспериментаторам делать выводы о числе атомов, образующих молекулу соединения и, следовательно, определять атомные массы элементов.

Огромный вклад в развитие химической атомистики и в решение проблемы атомных весов внёс шведский химик Йёнс Якоб Берцелиус (1779-1848). С 1807 г. он занялся систематическим изучением элементного состава соединений, представив огромное количество доказательств в пользу закона постоянства состава. В 1814 г. Берцелиус опубликовал первую таблицу атомных весов, в которой были приведены атомные веса 41 элемента (для составления таблицы Берцелиусу потребовалось определить состав почти 2 000 соединений!). В основу своей шкалы атомных весов Берцелиус положил атомный вес кислорода, принятый равным 100. Для определения атомных весов Берцелиус также был вынужден сделать ряд допущений (в частности, сильные основания должны были иметь состав  $RO_2$ ), в результате чего атомные веса ряда элементов были определены неверно.

В 1814 г. Берцелиус предложил также систему химических знаков (подробно изложенную в 1818 г.), основанную на обозначении элементов одной или двумя буквами латинского названия элемента; число атомов элемента предлагалось указывать надстрочными цифровыми индексами (использовать подстрочные индексы предложил в 1834 г. Ю. Либих). Система химических знаков Берцелиуса,

альтернативная крайне неудобной системе Дальтона, получила всеобщее признание и сохранилась до настоящего времени.

### **Сводная таблица атомных весов**

Элемент	Атомная масса			
	Дальтон (1810)	Авогадро (1821)	Берцелиус (1826)	Современное значение
Ag	100	<b>216</b>	<b>216,61</b>	107,87
Al	-	<b>36</b>	27,43	26,98
As	42	75	75,33	74,92
Au	140	<b>398</b>	199,21	196,97
B	-	<b>14,7</b>	<b>21,79</b>	10,81
Ba	-	<b>274</b>	137	137,34
Bi	68	-	213,21	208,98
C	5,4	12,08	12,25	12,01
Ca	-	<b>82</b>	41,03	40,08
Cl	-	33,74	35,47	35,45
Cr	-	-	56,38	52
Cu	56	<b>127</b>	63,42	63,55
F	-	<b>16,3</b>	18,73	19
Fe	50	<b>108,5</b>	54,36	55,85
H	1	-	1	1,01
Hg	167	<b>405</b>	202,86	200,59
I	-	-	123,21	126,91
K	-	<b>78</b>	<b>79</b>	39,1
Mg	-	<b>94</b>	25,38	24,31
Mn	40	114	57,02	54,94
Mo	-	-	95,92	95,94
N	5	13,97	14,19	14,01
Na	-	<b>90</b>	<b>46,62</b>	22,99
Ni	-	-	59,24	58,71
O	7	16,1	16,03	16
P	9	32	31,44	30,97
Pb	95	<b>414</b>	207,46	207,19
Pd	-	-	114,53	106,4
Pt	100	<b>389</b>	194,75	195,09
S	13	32,6	32,24	32,06
Sb	40	129	129,24	121,75
Se	-	-	79,26	78,96
Si	-	31,6	<b>44,47</b>	28,09
Sn	50	<b>235</b>	117,84	118,69
Sr	-	<b>175</b>	88	87,62
Te	-	-	129,24	127,6
W	56	-	189,62	183,85
Zn	56	<b>129</b>	64,62	65,37

В дальнейшем Берцелиус продолжал работы по уточнению и исправлению атомных весов элементов, используя для этой цели законы Мичерлиха, Гей-Люссака, Дюлонга и Пти (не воспользовавшись, однако, гипотезой Авогадро; Берцелиус считал, что в равных объемах газов содержится одинаковое число

атомов). Новые, всё более точные таблицы атомных весов Берцелиуса были опубликованы в 1818 и 1826 годах. В последней таблице значительные ошибки имели место лишь для атомных весов некоторых металлов.

Тем не менее, в первой половине XIX века продолжала существовать путаница в понятиях атом, молекула и эквивалент (и, разумеется, соответствующих массах). Авогадро, в противовес Дальтону и Берцелиусу, отрицающим существование двухатомных молекул элементарных газов, продолжал развивать свою молекулярную теорию, органично дополняющую атомистику Дальтона. В 1821 г. Авогадро опубликовал работу, где привёл правильные формулы ряда соединений (например, для оксида бора –  $B_2O_3$  вместо  $BO_2$  по Берцелиусу, и т.п.) и предложил свою таблицу атомных весов. Впрочем, несмотря на преимущества теории Авогадро, его таблица содержала и много ошибочных данных (см. табл.).

Путанице в химической теории способствовало и учение об эквивалентах, которое развивал английский учёный Уильям Гайд Волластон (1766-1828). В работе «Синоптическая шкала химических эквивалентов» (1814) Волластон привёл таблицу эквивалентных масс элементов, которые большей частью совпадают с величинами атомных весов по Дальтону. Однако Волластон противопоставлял понятие «эквивалент» дальтоновскому понятию «атом». Многим химикам эквивалентные (соединительные) веса, казались более удобными и точными, чем атомные, поскольку они рассчитывались без принятых Дальтоном допущений. В 1830-е годы учение об эквивалентах получило поддержку со стороны физиков – Майкл Фарадей (1791-1867) открыл законы электролиза и экспериментально установил значения электрохимических эквивалентов.

В результате широчайшего распространения «Учебника теоретической химии» (1817-1819), который написал немецкий учёный Леопольд Гмелин (1788-1853), учение о соединительных весах получило почти всеобщее признание среди химиков-неоргаников. Гмелин принимал атомную массу кислорода равной 8, а не 16, как у Берцелиуса; «исправлению» подверглись и атомные массы ряда других элементов. Печальным следствием стал тот факт, что, например, для уксусной кислоты химиками в 30-40-е годы XIX века предлагалось 19 различных брутто-формул!

Попытки чётко разделить понятия предприняли в 1840-е годы химики-органики. Шарль Жерар (1816-1856) и Огюст Лоран (1808-1853) развили идеи

Авогадро, настаивая на необходимости установления чёткого различия между понятиями «атом», «молекула» и «эквивалент».

Окончательную ясность в атомно-молекулярную теорию внёс итальянский химик Станислао Канниццаро (1826-1910). На международном конгрессе химиков, собравшемся 3 сентября 1860 года в Карлсруэ, он изложил новую систему понятий, основанную на идеях Авогадро. Конгресс в Карлсруэ ознаменовал долгожданное решение проблемы атомных весов, чётко разграничив понятия «атом», «молекула» и «эквивалент»; понятие «эквивалент» было решено считать чисто эмпирическим и не зависящим от понятий «атом» и «молекула». Определения атомных масс химических элементов, которые выполнил в первой половине 1860-х годов бельгийских химик Жан Сервэ Стас (1813-1891), до конца XIX века считались наиболее точными.

Реформа Канниццаро завершила период, основным содержанием которого явилось установление количественных законов. Решения конгресса в Карлсруэ оказали большое влияние на дальнейшее развитие химии, сделав возможными последовавшие вскоре систематизацию химических элементов и создание периодического учения.

### **Электрохимические теории Дэви и Берцелиуса**

Создание Дальтоном атомной теории вновь поставило «проклятый вопрос атомизма» – вопрос о способе соединения атомов. Алессандро Вольта (1745-1827) в 1800 г. представил доказательство несомненной связи между химическими реакциями и электричеством в виде первой электрической батареи ("Вольтов столб"). Последовавшие за этим блестящие успехи применения электричества в химии (разложение воды, выделение щелочных и щелочноземельных металлов) способствовали всеобщему убеждению естествоиспытателей в том, что силы, соединяющие атомы, должны иметь электрическую природу.

Первую электрохимическую теорию химического сродства предложил в 1807 г. английский учёный Гэмфри Дэви (1788-1829). Основные идеи теории состояли в следующем:

1. Атомы, способные соединяться химически, приобретают при контакте противоположные заряды;
2. Акт химической реакции представляет собой соединение атомов за счёт сил электростатического притяжения, при котором происходит компенсация зарядов;

3. Химическое сродство атомов пропорционально их *полярности* (величине возникающего заряда).
4. Если подействовать на соединение электричеством, атомы восстанавливают полярность и движутся к электродам.

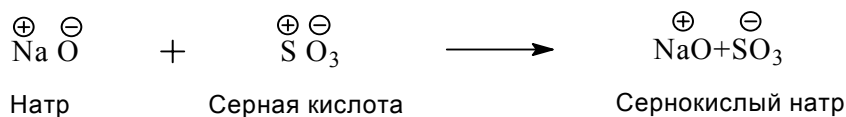
Развивая представления Дэви, Берцелиус разработал в 1811-1818 гг. свою электрохимическую теорию сродства. На основании изучения продуктов разложения солей, кислот и оснований, выделяющихся на электродах, Берцелиус создал весьма простую и наглядную дуалистическую систему:

1. Все атомы (простые и сложные) электрически заряжены и биполярны; при этом один из зарядов преобладает;
2. Соединение атомов сопровождается частичной нейтрализацией их зарядов;
3. При пропускании электрического тока атомы восстанавливают начальную полярность;
4. Химическое сродство пропорционально полярности веществ и температуре.

Все элементы Берцелиус расположил в ряд по знаку и величине присущего их атомам заряда. В начале электрохимического ряда располагался абсолютно электроотрицательный кислород, далее – электроотрицательные элементы (неметаллы) и переходный (индифферентный) элемент водород (оксид которого – ни кислота, ни основание). За водородом следовали переменные (одни оксиды которых – кислоты, другие – основания) и электроположительные элементы (щелочные и щелочноземельные металлы).

Кроме электрохимического ряда элементов, имелся и электрохимический ряд сложных атомов оксидов, в котором кислоты (кислотные оксиды по современной классификации) являлись электроотрицательными, а основания – электроположительными.

Все химические реакции сводились, таким образом, к взаимодействию зарядов. Берцелиус подчёркивал: *«Сернокислый натрий составлен не из серы, кислорода и натрия, а из серной кислоты (SO<sub>3</sub>) и натра, которые, в свою очередь, могут быть разделены на электроположительную и электроотрицательную части»*. Соли, по Берцелиусу, можно описать следующей схемой:



Для объяснения образования гидратных соединений Берцелиус предполагал, что вода может быть либо электроположительной, либо электроотрицательной частью соединения:



Несмотря на присущие недостатки, дуалистическая теория Берцелиуса (кстати, очень хорошо согласующаяся с представлениями Лавуазье о природе солей, кислот и оснований) весьма удачно объясняла многие реакции между неорганическими веществами. Положение о том, что молекула химического соединения построена из *радикалов*, способных к самостоятельному существованию, оказало существенное влияние на развитие теорий *структурной химии*. Отголоски электрохимических представлений Берцелиуса нетрудно найти в современной теоретической неорганической химии (электроотрицательность, поляризуемость и поляризующее действие ионов и т.п.). В XIX веке система Берцелиуса несколько десятилетий представляла собой одну из теоретических основ химии.

## V. ПЕРИОД КЛАССИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### V.1. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

#### Систематизация элементов. Периодический закон

Одной из важнейших проблем теоретической химии XIX века после разрешения проблемы атомных весов оставалась систематизация химических элементов. Со времён античности и средних веков были известны 14 элементов (хотя собственно элементами их стали считать лишь в конце XVIII века). В XVIII веке к ним добавилось 19 новых элементов; к 1860 году число элементов возросло до шестидесяти. Проблема упорядочения элементов и отыскания закономерности в изменении их свойств становилась всё более актуальной.

Первую попытку систематизации элементов предпринял немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер (1780-1849), сформулировавший в 1829 г. *закон триад*. Дёберейнер обратил внимание на то, что в рядах сходных по свойствам элементов наблюдается закономерное изменение атомной массы. В выделенных Дёберейнером триадах элементов атомный вес среднего элемента триады примерно равен полусумме атомных весов двух крайних элементов:

Cl	S	P	Ca	Li
Br	Se	As	Sr	Na
I	Te	Sb	Ba	K

Хотя разбить все известные элементы на триады Дёберейнеру, естественно, не удалось, тем не менее, закон триад явно указывал на наличие взаимосвязи между атомной массой и свойствами элементов и их соединений. Все дальнейшие попытки систематизации основывались на размещении элементов в порядке возрастания их атомных весов.

O		N		H
F Cl Br J				L Na K
S Se Te				Mg Ca Sr Ba
P As Sb				G Y Ce La
C B Si				Zr Th Al
Ti Ta W				Sn Cd Zn
Mo V Cr	U	Mn	Co	Ni Fe
	Bi	Pb	Ag	Hg Cu
	Os	Ir	R	Pt Pd Au

**Рисунок 6.** Таблица Л. Гмелина (1843).

В 1843 г. Леопольд Гмелин привёл таблицу химически сходных элементов, расставленных по группам в порядке возрастания "*соединительных масс*". Вне

групп элементов, вверху таблицы, Гмелин поместил три "базисных" элемента – кислород, азот и водород. Под ними были расставлены триады, а также тетрады и пентады (группы из четырех и пяти элементов), причем под кислородом расположены группы металлоидов (по терминологии Берцелиуса), т.е. электроотрицательных элементов. В таблице Гмелина электроположительные и электроотрицательные свойства групп элементов плавно изменялись сверху вниз.

Важным этапом систематизации элементов стали т.н. дифференциальные системы, направленные на выявление общих закономерностей в изменении атомного веса элементов. В 1850 г. немецкий врач Макс фон Петтенкофер (1818-1901) попытался найти у элементов соотношения, подобные тем, что обнаруживаются в гомологических рядах, т.е. в рядах соединений, отличающихся друг от друга группой  $\text{CH}_2$ . Он указал, что атомные веса некоторых элементов отличаются друг от друга на величину, кратную восьми. На этом основании Петтенкофер высказал предположение, что элементы, возможно, являются сложными образованиями каких-то субэлементарных частиц. На следующий год подобные соображения высказал французский химик-органик Жан Батист Андре Дюма (1800-1884). В 1859 г. эту идею детально разработал немецкий учёный Адольф Штреккер (1822-1871); несколько вариантов таблиц предложил в 1857-1868 гг. английский химик Уильям Одлинг (1829-1921).

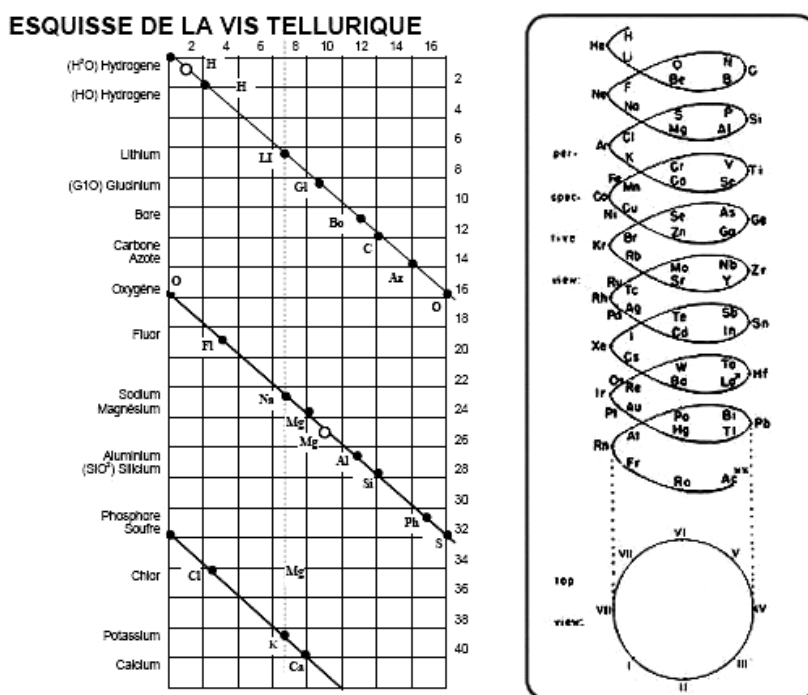


Рисунок 7. «Земная спираль» А. Э. Бегуйе де Шанкуртуа (1862).



Александр Эмиль Бегуйе де Шанкуртуа (1820-1886) в 1862 г. предложил винтовой график элементов, расположенных в порядке возрастания атомных весов – т.н. "земная спираль" (*vis tellurique*). Шанкуртуа нанёс на боковую поверхность цилиндра, размеченную на 16 частей, линию под углом 45°, на которой поместил точки, соответствующие элементам. Таким образом, элементы, атомные веса которых отличались на 16, или на число, кратное 16, располагались на одной вертикальной линии. При этом точки, отвечающие сходным по свойствам элементам, часто оказывались на одной прямой. Винтовой график Шанкуртуа фиксировал закономерные отношения между атомными массами элементов, однако данная система не могла быть признана удовлетворительной.

Джон Александр Рейна Ньюлендс (1837-1898) в 1864 г. опубликовал таблицу элементов, отражающую предложенный им закон октав. Ньюлендс показал, что в ряду элементов, размещённых в порядке возрастания атомных весов, свойства восьмого элемента сходны со свойствами первого. Такая зависимость действительно имеет место для лёгких элементов, однако Ньюлендс пытался придать ей всеобщий характер.

В таблице Ньюлендса сходные элементы располагаются в горизонтальных рядах, однако, в том же ряду оказываются и элементы совершенно непохожие. Кроме того, в некоторых ячейках Ньюлендс вынужден был разместить по два элемента; наконец, таблица Ньюлендса не содержит свободных мест. Вследствие присущих системе Ньюлендса недостатков современники отнеслись к закону октав чрезвычайно скептически.

	№		№		№		№		№		№		№		№
H	1	F	8	Cl	15	Co Ni	22	Br	29	Pd	36	I	43	Pt Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	51
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba V	45	Pb	52
B	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce La	32	U	39	Ta	46	Tl	53
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Hg	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh Ru	35	Te	42	Au	49	Th	56

**Рисунок 8.** Таблица Дж. Ньюлендса (1864).

В том же году Уильям Одлинг, пересмотрев предложенную им в 1857 г. систематику элементов, основанную на эквивалентных весах, предложил следующую таблицу, не сопровождаемую какими-либо пояснениями.

<i>Триплетные группы</i>				
H 1			Mo 96	W 184
				Au 196.5
			Pd 106.5	Pt 197
Li 7	Na 23	-	Ag 108	
G 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27.5	-	-	Tl 203
C 12	Si 28	-	Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79.5	Te 129	
F 19	Cl 35	Br 80	I 127	
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87.5	Ba 137	
	Ti 40	Zr 89.5	-	Th 231
	Cr 52.5		V 138	
	Mn 55 и др. (Fe, Ni, Co, Cu)			

**Рисунок 9.** Таблица У. Одлинга (1864).

Несколько попыток систематизации элементов предпринял в 60-е годы XIX века немецкий химик Юлиус Лотар Мейер (1830-1895).

В 1864 г. Мейер опубликовал первую таблицу, в которую были включены 28 элемента (из 63), размещённые в шесть столбцов согласно их валентностям. Мейер намеренно ограничил число элементов в таблице, чтобы подчеркнуть закономерное (аналогичное триадам Дёберейнера) изменение атомной массы в рядах подобных элементов.

<i>4 val</i>	<i>3 val</i>	<i>2 val</i>	<i>1 val</i>	<i>1 val</i>	<i>2 val</i>
C=12	N=14.4	O=16	F=19	Na=23	Mg=24
Si=28.5	P=31	S=32	Cl=35.5	K=39	Ca=40
...	As=75	Se=78.8	Br=80	Rb=85.4	Sr=87
Sn=117.6	Sb=120.6	Te=128.3	I=126.8	Cs=133	Ba=137.4
Pb=207	Bi=208	...	...	(Tl=204)	...

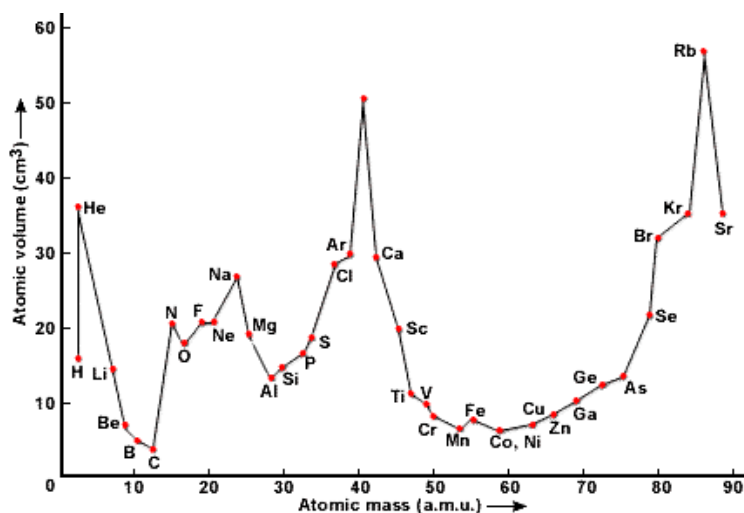
**Рисунок 10.** Фрагмент таблицы Л. Мейера (1864).

В 1870 году вышла работа Мейера, содержащая новую таблицу и график зависимости *атомного объёма* элемента от атомного веса, имеющий характерный пилообразный вид.

Предложенная Мейером таблица "Природа элементов как функция их атомного веса" состояла из девяти вертикальных столбцов, сходные элементы располагались в горизонтальных рядах; некоторые ячейки таблицы Мейер оставил незаполненными.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B	Al				In (?)		Tl
	C	Si	Ti		Zr	Sn		Pb
	N	P	V	As	Nb	Sb	Ta	Bi
	O	S	Cr	Se	Mo	Te	W	
	F	Cl	Mn Fe Co Ni	Br		I		
					Ru Rh Pd		Os Ir Pt	
Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Au	
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	Hg	

**Рисунок 11.** Таблица Л. Мейера (1870).



**Рисунок 12.** Зависимость атомного объема от атомной массы элемента.

В марте 1869 г. русский химик Дмитрий Иванович Менделеев (1834-1907) представил Русскому химическому обществу *периодический закон химических элементов*, изложенный в нескольких основных положениях:

1. Элементы, расположенные по возрастанию их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств;
2. Сходные по свойствам элементы имеют или близкие атомные веса (Os, Ir, Pt), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs);
3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса отвечает их т.н. валентности;
4. Элементы с малыми атомными весами имеют наиболее резко выраженные свойства, поэтому они являются типическими элементами;
5. Величина атомного веса элемента может быть иногда исправлена, если знать аналоги данного элемента;

6. Следует ожидать открытия ещё многих неизвестных элементов, например, сходных с Al или Si, с паем (атомной массой) 65-75.

В том же 1869 г. вышло в свет первое издание учебника "Основы химии", в котором приведена первая периодическая таблица Менделеева.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
		Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199	
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

**Рисунок 13.** Первая таблица Менделеева (1869).

В конце 1870 г. Менделеев доложил РХО статью "Естественная система элементов и применение её к указанию свойств неоткрытых элементов", в котором предсказал свойства неоткрытых ещё элементов – аналогов бора, алюминия и кремния (соответственно *экабор*, *экаалюминий* и *экасилиций*).

В 1871 г. Менделеев в итоговой статье "Периодическая законность химических элементов" дал следующую формулировку Периодического закона: "*Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от атомного веса*". Тогда же Менделеев придал своей периодической таблице классический вид (т.н. *короткий вариант* таблицы).

В связи с периодической таблицей химических элементов часто поднимается вопрос о приоритете. В этой связи можно отметить, что следует чётко различать *периодическую таблицу* и *периодический закон* химических элементов. В таблицах Одлинга 1864 г., Менделеева 1869 г. и Мейера 1870 г. нельзя не отметить несомненного сходства; во всех таблицах оставлены места для неоткрытых элементов, и все они не лишены недостатков. Работа Мейера была сдана в печать в 1869 г.; после выхода работ Менделеева Мейер добавил в свою статью ссылку на Менделеева, где, в частности, особо указал, что предлагаемый им график прекрасно иллюстрирует предложенный Менделеевым термин "*периодичность*". Таким образом, поскольку Менделеев и Мейер независимо друг от друга

предложили весьма близкие варианты таблицы, используемое в некоторых странах название "таблица Менделеева-Мейера" можно считать не лишённым оснований.

Reihen	Gruppe I. — R <sup>0</sup>	Gruppe II. — R <sup>0</sup>	Gruppe III. — R <sup>0</sup>	Gruppe IV. RR <sup>0</sup> R <sup>0</sup>	Gruppe V. RR <sup>0</sup> R <sup>0</sup>	Gruppe VI. RR <sup>0</sup> R <sup>0</sup>	Gruppe VII. RR <sup>0</sup> R <sup>0</sup>	Gruppe VIII. — R <sup>0</sup>
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	Au = 75	So = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ku = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108.
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Su = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cu = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Co = 140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Ec = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199.
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	—
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	—

Рисунок 14. Периодическая таблица элементов Д. И. Менделеева (1871).

Вместе с тем приоритет Менделеева в открытии *периодического закона* химических элементов является совершенно неоспоримым (сам Мейер на него никогда и не претендовал). Мейер, Шанкуртуа, Ньюлендс и Одлинг систематизировали элементы, указывая на наличие несомненной закономерности в численных величинах атомных весов. Однако никто до Менделеева не решился счесть эти закономерности общим законом природы. Заслуга Менделеева состоит в том, что он не просто расположил элементы в определённом порядке, но взял на себя смелость на основании предположения, что именно атомная масса *предопределяет* свойства элемента, изменить принятые атомные веса некоторых элементов и подробно описать свойства неоткрытых ещё элементов – прежде всего *экабора, экаалюминия и экасилиция*. Сам Менделеев по этому поводу высказался следующим образом: *"Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий, без него невозможных и не ожидаемых, и оправдание тех следствий в опытной проверке. Потому-то, увидев периодический закон, я со своей стороны вывел из него такие логические следствия, которые могли показать – верен ли он или нет. Без такого способа испытания не может утвердиться ни один закон природы"*.

Следует отметить, однако, что Лондонское королевское общество в 1882 г. присудило золотые медали имени Дэви совместно Менделееву и Мейеру с формулировкой "За открытие периодических соотношений атомных весов"; в

1887 г. этой награды был удостоен ещё и Дж. Ньюлендс – "за открытие периодического закона химических элементов".

Формулировка Менделеевым периодического закона и построение периодической таблицы означали лишь начало развития учения о периодичности свойств элементов. Предсказания Менделеева вначале были встречены с известным скепсисом; лишь после того, как были открыты предсказанные элементы, и обнаружено совпадение их реальных свойств с предсказанными, периодический закон был признан в качестве одного из фундаментальных законов химии. В развитии периодического закона принято выделять два этапа – *химический* и *физический*.

### **Развитие периодического закона**

Химический этап развития периодического закона начался с открытия предсказанных элементов.

В 1875 г. французский химик Поль Эмиль Франсуа Лекок де Буабодран (1838-1912) открыл новый элемент, который был назван *галлием*. Менделеев сразу же указал, что галлий представляет собой *экаалюминий*. Дальнейшие исследования полностью подтвердили это, причём оказалось, что Менделеев предсказал плотность галлия точнее, чем Лекок де Буабодран экспериментально определил её.

В 1879 г. шведский химик Ларс Фредерик Нильсон (1840-1899) опубликовал сообщение об открытии *скандия*. Свойства скандия в точности соответствовали свойствам менделеевского *экабора*.

В 1886 г. немецкий химик Клеменс Александр Винклер (1833-1904) открыл *германий*. Исследование свойств нового элемента показало, что он идентичен с *экасилицием* Менделеева.

Полное подтверждение предсказаний Менделеева означало торжество периодического закона. С середины 1880-х годов учение о периодичности было окончательно признано в качестве одной из основ теоретической химии.

Тем не менее, в периодическом законе оставались некоторые проблемы. Предстояло определиться с местом в периодической таблице для двух групп элементов – инертных газов, имеющих нулевую валентность, и тринадцати редкоземельных элементов. Нельзя не упомянуть о том, что открытие большого числа элементов во второй половине XIX века было в значительной мере обусловлено появлением *спектрального анализа*, метода, который предложили в

конце 1850-х годов немецкие учёные Густав Роберт Кирхгоф (1824-1887) и Роберт Вильгельм Бунзен (1811-1899).

В 1900-1902 гг. Дмитрий Менделеев, Уильям Рамзай (1852-1916), первооткрыватель инертных газов, и Богуслав Браунер (1855-1935), известный своими работами по уточнению атомных масс химических элементов, провели модернизацию периодической таблицы. Менделеев и Рамзай пришли к выводу о необходимости образования в таблице *нулевой группы* элементов, в которую вошли инертные газы. Нулевая группа прекрасно вписалась в периодическую таблицу; инертный газ явился элементом, переходным между галогенами и щелочными металлами.

**Периодическая система элементов по группам и рядам.**

Ряды.	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ:											
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	—	Щелочной H 1,008	—	—	—	—	—	—	—			
2	Гелий. He 4,0	Литий. Li 7,03	Бериллий. Be 9,1	Боръ. B 11,0	Углеродъ. C 12,0	Азотъ. N 14,01	Кислородъ. O 16,00	Фторъ. F 19,0	—			
3	Неонъ. Ne 19,9	Натрийъ. Na 23,05	Магнийъ. Mg 24,36	Алюминійъ. Al 27,1	Кремнійъ. Si 28,2	Фосфоръ. P 31,0	Сера. S 32,06	Хлоръ. Cl 35,45	—			
4	Аргонъ. Ar 39,94	Калийъ. K 39,10	Кальцийъ. Ca 40,1	Скандій. Sc 44,1	Титанъ. Ti 48,1	Ванадій. V 51,2	Кromiumъ. Cr 52,1	Марганецъ. Mn 55,0	Железо. Fe 55,9	Кобальтъ. Co 59	Никкель. Ni 59	(Cu)
5	—	Медь. Cu 63,6	Цинкъ. Zn 65,4	Галійъ. Ga 70,0	Германийъ. Ge 72,5	Мышьякъ. As 75	Селенъ. Se 79,2	Бромъ. Br 79,90	—	—	—	—
6	Криптонъ. Kr 81,8	Рубидійъ. Rb 85,5	Стронційъ. Sr 87,6	Иттрийъ. Y 89,0	Цирконійъ. Zr 90,6	Нобийъ. Nb 94,0	Молибденъ. Mo 96,0	—	Рутенійъ. Ru 101,7	Родійъ. Rh 103,0	Палладійъ. Pd 106,5	(Ag)
7	—	Серебро. Ag 107,90	Кадмійъ. Cd 112,4	Индійъ. In 115,0	Олово. Sn 119,0	Сурьма. Sb 120,5	Теллуръ. Te 127	Йодъ. J 127	—	—	—	—
8	Ксенонъ. Xe 138	Цезійъ. Cs 132,9	Барійъ. Ba 137,4	Лантанъ. La 138,9	Церійъ. Ce 140,2	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	Иттербийъ. Yb 173	—	Танталъ. Ta 183	Вольфрамъ. W 184	—	Осмійъ. Os 191	Иридийъ. Ir 193	Платина. Pt 194,8	(Au)
11	—	Золото. Au 197,2	Ртуть. Hg 200,6	Талийъ. Tl 204,4	Свинецъ. Pb 207,2	Висмутъ. Bi 208,5	—	—	—	—	—	—
12	—	—	Радійъ. Ra 226	—	Торийъ. Th 232,5	—	Уранъ. U 238,5	—	—	—	—	—

Высшіе солеобразные окислы:  
 || R | R<sup>2</sup>O | RO | R<sup>2</sup>O<sup>3</sup> | RO<sup>2</sup> | R<sup>2</sup>O<sup>3</sup> | RO<sup>3</sup> | R<sup>2</sup>O<sup>3</sup> | RO<sup>4</sup>

Высшіе газообразные водородные соединения:  
 || | | | | RH<sup>4</sup> | RH<sup>3</sup> | RH<sup>2</sup> | RH

*Д. Менделѣевъ*  
1869—1906.

**Рисунок 15.** Периодическая таблица элементов Д. И. Менделеева (1905).

Браунер предложил решение проблемы размещения в таблице редкоземельных элементов. По его мнению, РЗЭ составляют особую группу периодической системы: «Подобно тому, как в Солнечной системе целая группа

*астероидов занимает полосу на месте пути, по которому должна бы двигаться одна планета, так точно целая группа элементов редких земель могла бы занять в системе одно место, на котором в другом случае стоит один элемент... Таким образом, все эти элементы, очень подобные один другому, стали бы на том месте в IV группе восьмого ряда, которое до сих пор занимал церий... Элементы редких земель создали бы особую интерпериодическую группу, аналогичную до некоторой степени восьмой группе, поместившись в середине остальных групп периодической системы...»* Шестой период таблицы, таким образом, должен был быть длиннее, чем четвёртый и пятый, которые в свою очередь длиннее, чем второй и третий периоды. В коротком варианте периодической таблицы Браунер предложил поместить все РЗЭ в одну клетку четвёртой группы.

Модернизация периодической системы в начале XX века завершила химический этап её развития. Химия в принципе не могла объяснить *причину* периодичности свойств элементов и их соединений. Дальнейшее развитие периодического закона в XX веке было связано с блестящими успехами физики, которые привели к революционным изменениям в естествознании.

*Физический этап развития периодического закона* можно в свою очередь разделить на несколько стадий:

1. Установление делимости атома на основании открытия электрона и радиоактивности (1896-1897);
2. Разработка моделей строения атома (1911-1913);
3. Открытие и разработка системы изотопов (1913);
4. Открытие закона Мозли (1913), позволяющего экспериментально определять заряд ядра и номер элемента в периодической системе;
5. Разработка формальной теории периодической системы на основании представлений о строении электронных оболочек атомов (1921-1923);
6. Создание квантовой теории периодической системы (1926-1932).

Подробно эти этапы развития физики и химии будут рассмотрены в гл. VI.



## V.2. СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ

### Возникновение структурной химии

В первой половине XIX века зародилась принципиально новая концепция химии – *структурная химия*, исходящая из предпосылки о том, что свойства вещества определяются не только его составом, но и структурой, т.е. порядком соединения атомов и их пространственным расположением. Самые первые структурные представления с необходимостью возникли вместе с атомистикой Дальтона. Развивая представления о способах объединения "простых атомов" в «сложные атомы», Дальтон преследовал лишь одну цель – создать теорию для объяснения эмпирически открытых стехиометрических законов. Тем не менее, сами избранные Дальтоном символы химических элементов предполагали при изображении сложных атомов выбор определённого порядка соединения атомов между собой. Однако вопрос о порядке соединения атомов оказался отложен на довольно долгое время, поскольку химики не имели никаких фактов, указывающих на влияние способа соединения атомов на свойства вещества. Химическая символика Берцелиуса позволила обойти этот вопрос, хотя и в электрохимической теории Берцелиуса всё же рассматривались некоторые проблемы ("силы сцепления", "соположение" и т.п.), ставшие впоследствии фундаментальными вопросами структурной химии.

Следует подчеркнуть, что, хотя на протяжении почти всего XIX века структурные представления оказались востребованы, прежде всего, в органической химии, категорически не следует отождествлять понятия "структурная химия" и "органическая химия".

Возникновение структурной химии следует, видимо, связывать с открытием явления *изомерии*. В 1825 г. Иоганн Юстус фон Либих (1803-1873) обнаружил, что элементный состав гремучей (фульминовой) кислоты в точности соответствует составу циановой кислоты, которую за год до этого получил Фридрих Вёлер (1800-1882). Повторные анализы, проведённые Вёлером и Либихом, однозначно установили существование веществ, одинаковых по составу, но различающихся по свойствам. Продолжая работы с циановой кислотой, Вёлер, выпаривая раствор изоцианата аммония, получил в 1828 г. изомерное органическое вещество – мочевину. В 1830 г. Берцелиус установил, что виноградная и виннокаменная кислоты также имеют одинаковый состав, но различаются по свойствам. Берцелиус

предлагает для обнаруженного явления термин "изомерия" (от греческого  $\text{ισοζ\ μερον}$  – равной меры). Вскоре обнаружилось, что это явление чрезвычайно распространено в органической химии. В состав органических веществ входит относительно небольшое число элементов – углерод, водород, азот, кислород, сера и фосфор (т.н. элементы-органогены) – при огромном разнообразии свойств.

В основу решения вопроса о строении органических веществ было положено представления Берцелиуса о *радикалах* – полярных группах атомов (не содержащих кислорода), способных переходить из одних веществ в другие без изменения. Еще в 1810-1811 гг. Жозеф Луи Гей-Люссак и Луи Жак Тенар (1777-1857) показали, что *цианидный радикал* CN ведёт себя как единичный атом (причём весьма сходный с атомом хлора или брома). Представления о радикалах, хорошо согласующиеся с электрохимической теорией Берцелиуса, позволили распространить эту теорию и на органические вещества.

### **Создание теорий структурной химии**

*Теория сложных радикалов* возникла и стала активно разрабатываться многими химиками после работы Либиха и Вёлера "О радикале бензойной кислоты". В 1832 г. Либих и Вёлер показали, что группировка атомов  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (правильная брутто-формула –  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ ) в цепи превращений бензойной кислоты (бензальдегид – бензойная кислота – бензоилхлорид – бензоилцианид) ведёт себя как единое целое – как некий "*органический атом*". Теория сложных радикалов быстро получила практически всеобщее признание. В 1837 г. в обобщающей статье "О современном состоянии органической химии", одним из авторов которой являлся Либих, утверждалось, что изучение сложных радикалов – основная задача органической химии, поскольку *"циан, амид, бензоил, радикалы аммиака, жиров, алкоголя и его производных образуют истинные элементы органической природы, тогда как простейшие составные части – углерод, водород, кислород и азот – обнаруживаются лишь при разрушении органической материи"*. Количество описанных радикалов быстро возрастало. Теория сложных радикалов исходила из предположения, что радикалы способны к самостоятельному существованию, хотя химикам и не удавалось их выделить. Берцелиус по этому поводу писал: *"Причина, по которой мы не можем изолировать радикалы... не в том, что они не существуют, а в том, что они слишком быстро соединяются"*.

В 1834 г. французский химик Жан Батист Андрэ Дюма описал явление *металепсии* – замещения водорода в органических соединениях хлором, при котором сохраняются основные свойства вещества, – получив из этанола ( $C_2H_6O$ ) *хлораль* ( $C_2H_3Cl_3O$ ). Дюма (кстати, соавтор вышеупомянутой статьи Либиха) вначале не придавал значения открытому явлению, но после получения им в 1839 г. хлоруксусной кислоты резко пересмотрел свои взгляды. Явление металепсии в корне противоречило электрохимическому дуализму Берцелиуса, попытки которого найти этим экспериментальным фактам какие-либо объяснения в рамках своей теории потерпели неудачу. Металепсия, однако, хорошо согласовывалась с *законом изоморфизма* Мичерлиха. Дюма в своих работах начал настойчиво развивать мысль о том, что свойства соединений, как показывают экспериментальные факты, определяются только расположением атомов в молекуле, а не их природой. Поэтому, считал Дюма, химикам надлежит заняться выявлением *типов расположения атомов в молекуле*. *"Необходимо сделать вывод о том, что в органической химии существуют типы соединений, которые сохраняются даже в случае замещения в них водорода галогеном"*. Теория типов Дюма предполагала наличие ряда типов органических соединений, число которых все время увеличивалось: типы спирта, альдегида, кислоты, эфира и т.п. (в принципе *типы* Дюма можно сопоставить с современным понятием *классы органических соединений*).

Вскоре после создания теории типов Дюма французские химики Шарль Фредерик Жерар и Огюст Лоран разработали *новую теория типов*. В 1840-е годы Жерар и Лоран предложили принципиально новое понимание молекулы химического соединения как унитарной (единой) системы. Высказанное ими предположение о том, что значение электростатических сил преувеличено, вызвало резкую критику со стороны Берцелиуса и других сторонников электрохимического дуализма. Лишь в 1850-х годах (после смерти Берцелиуса) взгляды Жерара и Лорана получили признание.

Унитарная теория была изложена Жераром в небольшой книге "Введение в изучение химии по унитарной системе", опубликованной в 1848 г. Суть теории можно свести к следующему:

1. Молекула представляет собой не двойное или тройное тело – совокупность атомов либо радикалов, способных к самостоятельному существованию, но принципиально новую единую систему.

2. Вновь образованное химическое соединение следует рассматривать как полную утрату прежних свойств составившими его элементами.
3. Химическую способность атомов или групп атомов (радикалов) в молекуле можно охарактеризовать с помощью понятия функции, зависящей как от природы атома или группы атомов, так и от природы и количества других атомов (групп атомов).

В 1852 г. в работе "Об ангидридах органических кислот" Жерар сформулировал положения, составившие новую теорию типов (*теорию типов Жерара-Лорана*), которая на основании унитарного подхода включила и представления о сложных радикалах, и идеи Дюма о типах молекул. Согласно новой теории типов, *"органические соединения могут быть сведены к трём или четырём типам; каждый из них способен давать <гомологические> ряды...; этими типами являются вода H<sub>2</sub>O, водород H<sub>2</sub>, хлористый водород HCl и аммиак NH<sub>3</sub>. Обменивая свой водород на определённые группы, эти типы дают начало кислотам, спиртам, эфирам, гидридам, органическим хлоридам, кетонам, щелочам"*. Ниже приведены формулы Жерара-Лорана для основных типов.



Некоторые соединения, принадлежащие к типу воды и полученные замещением водорода на соответствующие атомы или сложные радикалы, изображались в новой теории типов следующим образом:



Новая теория типов завоевала в 1850-е годы широкое признание; она позволила систематизировать органические соединения, список которых очень быстро увеличивался и, что особенно важно, привела к открытию многих новых соединений (в частности, существование ангидридов карбоновых кислот было предсказано Жераром на основании данной теории). Новая теория типов развивалась трудами многих учёных: Александр Уильям Уильямсон (1824-1904) показал, что простые эфиры можно отнести к типу воды, Шарль Адольф Вюрц (1817-1884) исследовал амины, в которых ядром служит атом азота (тип аммиака). В 1854-1855 гг. Фридрих Август фон Кекуле Штрадонитц (1829-1896) предложил типы *сероводорода* и (одновременно с Уильямом Одлингом) *метана* (болотного газа) в качестве побочных типов; Кекуле также начал пользоваться *смешанными типами*, относя, например, сульфобензойную кислоту к типу воды и водорода. Российский химик Фридрих Конрад Бейльштейн (1838-1906) опубликовал в 1880 г. обширное руководство по органическим соединениям, размещённым в рациональном порядке с использованием теории Жерара-Лорана.

Тем не менее, новая теория типов также не могла полностью удовлетворить химиков. Новая теория типов по-прежнему обходила стороной вопрос о молекулярной структуре. Жерар в рамках унитарного подхода утверждал, что формулы теории типов отражают лишь прошлое и будущее молекулы, но не её строение, которое, по его мнению, можно установить лишь физическими методами. Поэтому Жерар скептически относился к рациональным формулам теории и протестовал против утверждений, что каждому химическому соединению непременно соответствует лишь одна такая формула.

Следующим этапом развития структурной химии становится *теория валентности*, в известной степени представлявшая собой отказ от унитарных представлений. Тем не менее, именно теория типов Жерара-Лорана подвела химиков к представлению о *единицах сродства* атомов и радикалов, на основе которого и была создана теория валентности.

Возникновение понятия *валентности* (*атомности*) обычно связывают с именем английского химика Эдуарда Франкленда (1825-1899). Франкленд, являвшийся сторонником теории сложных радикалов, изучая металлоорганические соединения, пришёл к выводу о необходимости пересмотреть теорию радикалов и признать некоторые положения теории типов. Развивая высказанные Жераром, Лораном, Одлингом, Уильямсоном и др. идеи о связи между *эквивалентностью*

атомов и эквивалентностью радикалов, Франкленд предложил ввести понятие "соединительной силы" атомов. Впрочем, хотя Франкленд и установил некоторые частные закономерности, его идеи не получили развития прежде всего потому, что он оставался приверженцем системы эквивалентов и пользовался неправильными значениями атомных масс.

Решающую роль в создании теории валентности сыграл Фридрих Август Кекуле. В 1857 г. Кекуле в своей статье по-новому раскрыл теоретический смысл трёх основных типов Жерара – водорода, воды и аммиака: *"Число атомов одного элемента, связанных с одним атомом другого, зависит от основности или величины сродства. Элементы в этом отношении распадаются на три группы:*

1. *Одноосновные или одноатомные (I), например H, Cl, Br, K.*
2. *Двухосновные или двухатомные (II), например O, S.*
3. *Трёхосновные или трёхатомные (III), например N, P, As.*

*Отсюда вытекают три главных типа соединений: I + I, II + 2 I, III + 3 I, или же в виде простейших своих представителей NH, OH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>".*

Здесь же Кекуле показал, что углерод является четырёхосновным (четырёхатомным) элементом, и его простейшим соединением является CH<sub>4</sub> – отсюда и введённый им тип метана. В 1858 г. Кекуле развил эти вопросы в статье "О конституции и превращениях химических соединений и о химической природе углерода". Уверенный в истинности своих представлений о валентности атомов, Кекуле ввёл их свой учебник органической химии, вышедший в 1859 г. *"Самый способ прилегания отдельных атомов внутри радикалов, так же как сложение атомов в соединения, обуславливается... основностью атомов".\**

В 1858 г. взгляды, почти совпадающие с идеями Кекуле, высказал в статье "О новой химической теории" шотландец Арчибальд Скотт Купер (1831-1892). Однако, в отличие от Кекуле, Купер считал, что некоторые элементы способны проявлять переменную валентность: углерод характеризуется двумя *степенями сродства* – низшей в оксиде CO и высшей в диоксиде CO<sub>2</sub>. Купер предлагает и выглядящие вполне современно (если отвлечься от удвоенного числа атомов кислорода вследствие признания за ним атомной массы, равной восьми) формулы некоторых органических соединений.

---

\* Термин *валентность (valenz)* впервые использует Кекуле в 1867 г.

Теории Кекуле и Купера с необыкновенной лёгкостью и простотой объясняли строение и сложных радикалов, и соединений в целом. Молекула любого химического соединения рассматривалась в этих теориях как целостное образование (дань унитарному учению Жерара), которое складывается из атомов за счёт полного взаимного насыщения единиц сродства.

Теория валентности, несмотря на то, что Кекуле пришёл к ней, как к развитию теории типов Жерара-Лорана, совершенно иначе трактовала идею о целостности молекулы – лишь как неспособность её делиться на самостоятельно существующие радикалы. Иначе говоря, теория валентности поначалу представляла молекулу аддитивно – как сумму составляющих её атомов.

Однако уже три года спустя, в сентябре 1861 г. русский химик Александр Михайлович Бутлеров (1829-1886) внёс в теорию валентности важнейшие дополнения. В докладе "О химическом строении вещества", прочитанном на Съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере, он изложил свою теорию химического строения. Основные положения этой теории Бутлеров сформулировал таким образом:

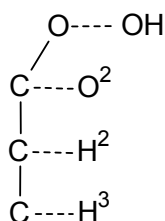
- 1) *«Полагая, что каждому химическому атому свойственно лишь определённое и ограниченное количество химической силы (сродства), с которой он принимает участие в образовании тела, я назвал бы химическим строением эту химическую связь, или способ взаимного соединения атомов в сложном теле»;*
- 2) *«... Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением».*

Оставляя открытым вопрос о предпочтительном виде формул химического строения, Бутлеров так высказывался об их смысле: *"... когда сделаются известными общие законы зависимости химических свойств тел от их химического строения, то подобная формула будет выражением всех этих свойств"*. При этом Бутлеров был убеждён, что структурные формулы не могут быть просто условным изображением молекул, а должны отражать их реальное строение. Он подчёркивал, что каждая молекула имеет вполне определённую структуру и не может совмещать несколько таких структур.

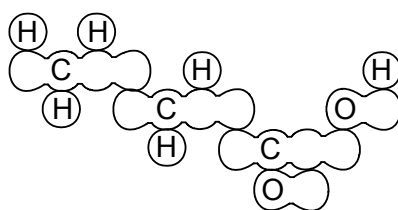
Бутлеров в своей теории провёл чёткое различие между свободным атомом и атомом, вступившим в соединение с другим, когда его сродство «связывается и

переходит в новую форму». Бутлеров ввёл представление о полноте использования сил сродства и о «напряжении сродства», т. е. энергетической неэквивалентности связей, которая обусловлена взаимным влиянием атомов в молекуле. В результате этого взаимного влияния атомы в зависимости от их структурного окружения приобретают различное "химическое значение". Теория химического строения Бутлерова, в основе которой лежала теория валентности, позволила дать объяснение многим экспериментальным фактам, касавшимся изомерии органических соединений и их реакционной способности. Учебник Бутлерова «Введение к полному изучению органической химии» (1866) уже через год – впервые в истории отечественной науки – был опубликован на немецком языке. В 1862 г. немецкий химик Эмиль Эрленмейер (1825-1909) пришёл к идее о существовании двойной связи углерод-углерод в этилене и тройной в ацетилене. Положение Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекуле активно развивал другой русский химик – Владимир Васильевич Марковников (1838-1904) – представивший в 1869 г. диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях».

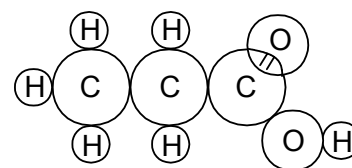
Огромным достоинством теории химического строения явилась возможность наглядного изображения молекулы. История развития графического изображения валентности и химической связи сама по себе чрезвычайно интересна. Ниже приведены различные способы изображения формулы пропионовой кислоты в нескольких системах 1860-х годов.



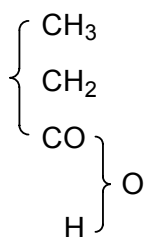
А. Купер, 1858



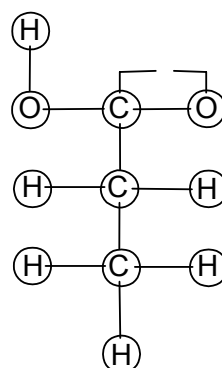
А. Кекуле, 1857-1861



И. Лошмидт, 1861



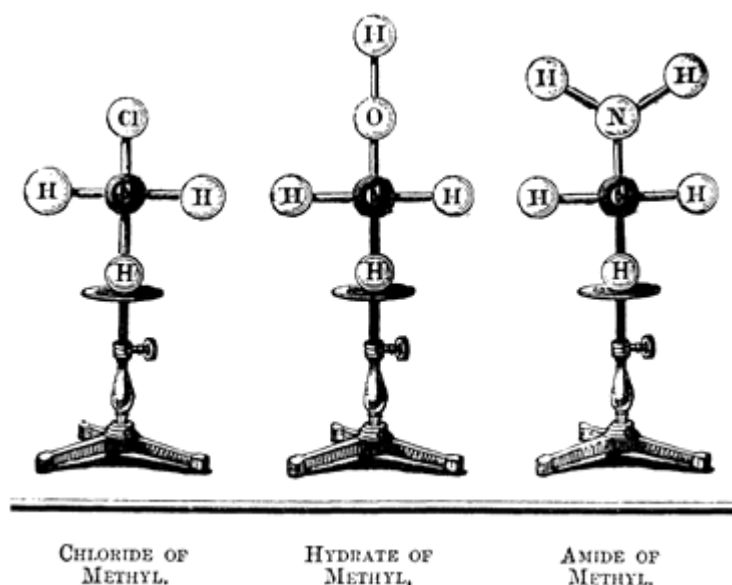
А. М. Бутлеров, 1861



А. Крум-Браун, 1864



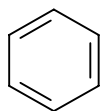
Т.н. "роликовые" модели, предложенные Кекуле в 1857 г., не были приняты научным сообществом, и сам автор от них быстро отказался. Некоторое время многими химиками использовались формулы, напоминающие формулы теории типов Жерара-Лорана, в которых связь между атомами и радикалами обозначалась с помощью фигурных скобок (одним из первых изображать в формулах теории типов чёрточку, соединяющую символы элементов, начал в 1864 г. Лотар Мейер). Шотландский химик Александер Крум Браун (1838-1922) предложил в 1864 г. использовать структурные формулы в виде окружностей с помещёнными в них символами элементов, соединённых линиями, обозначающими химическую связь между атомами; количество линий соответствовало валентности атома. В 1865 г. немецкий химик-органик Август Вильгельм фон Гофман (1818-1892) продемонстрировал первые шаростержневые модели, в которых роль атомов играли крокетные шары, получившие распространение под названием "глиптических" (глиптика – искусство резьбы по камню). В 1866 г. в учебнике Кекуле появились рисунки моделей, в которых атом углерода уже имел тетраэдрическую конфигурацию.



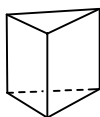
**Рисунок 16.** Шаростержневые модели А. В. фон Гофмана (1865).

Весьма важным для развития системы структурных формул стало установление строения молекулы бензола и, как следствие, огромного числа ароматических соединений. Замкнутое кольцо из шести атомов углерода, связанных попеременно одной или двумя валентностями предложил в 1865 г. Кекуле. Впрочем, попытки предложить формулу, объясняющую равноценность всех атомов углерода в молекуле бензола продолжались ещё долгое время.

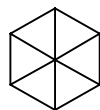
### Некоторые варианты структурной формулы бензола:



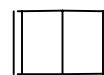
А. Кекуле, 1865



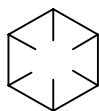
А. Ладенбург, 1869



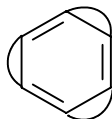
А. Клаус, 1867



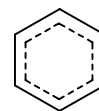
Дж. Дьюар, 1867



Г. Армстронг, 1887  
А. фон Байер, 1888



И. Тиле, 1899



Дж. Оддо, 1901

Существенный вклад в развитие классической теории валентности в применении к ненасыщенным соединениям внёс немецкий химик Иоганн Тиле (1865-1918), предложивший в 1899 г. *теорию парциальных валентностей*. Согласно этой теории, при образовании кратной связи между атомами углерода валентности этих атомов не насыщаются полностью, но каждый атом сохраняет свободной часть сродства – парциальную валентность. Если две двойные связи разделены одинарной, то образуется система *сопряжённых двойных связей*: парциальные валентности средних атомов углерода насыщаются, а парциальные валентности крайних остаются свободными. Теория парциальных валентностей удачно дополнила первоначальное учение о валентности, позволив дать объяснение многим реакциям, в частности, реакциям присоединения к ненасыщенным углеводородам.

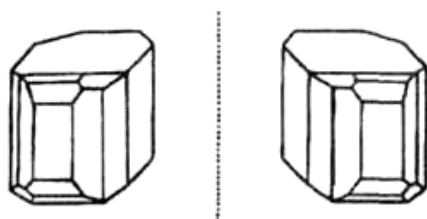
Ещё одной попыткой усовершенствования теории валентности стала *теория мезогидрии*, которую предложил итальянский химик Джузеппе Оддо (1865-1954). Оддо предположил, что атом водорода, находясь вблизи двух атомов многовалентных элементов, может делить свою валентность между ними; его теория позволила дать объяснение, в частности, явлению таутомерии.

### Стереохимия

Важнейшим этапом развития структурной химии стало установления пространственного строения молекул. Ещё в 1867 г. Кекуле критиковал формулы Крум-Брауна, поскольку считал, что такой вид изображения даёт неверное представление, будто все валентности находятся в одной плоскости. Сам Кекуле неоднократно высказывал предположение о тетраэдрическом расположении четырёх валентностей углерода.

Возникновение стереохимии было обусловлено целым рядом открытий, поначалу, казалось, не имевших отношения к химии. В 1801 г. Томас Юнг (1773-1829) провёл опыты, доказывающие волновую природу света. Огюстен Жан Френель (1788-1827) около 1814 г. показал, что световые волны относятся к типу поперечных волн, объяснив природу *плоскополяризованного света*, который открыл в 1808 г. Этьен Луи Малюс (1775-1812). В 1815 г. французский физик Жан Батист Био (1774-1862) открыл явление *оптической активности* некоторых веществ. Выделенные Берцелиусом в 1832 г. изомерные винная и виноградная кислоты (винная вращает плоскость поляризации света вправо, виноградная оптически неактивна) стали первым примером *оптической изомерии*.

В 1848 г. французский химик и биолог Луи Пастер (1822-1895) обнаружил, что виноградная кислота представляет собой смесь двух *оптических антиподов* – винной кислоты и её изомера, отличающегося лишь тем, что он вращает плоскость поляризации света влево. Кристаллы этих изомеров оказались асимметричными (энантиоморфными); Пастер высказал предположение о том, что асимметрия кристаллов и оптическая активность должны быть обусловлена асимметрией молекул.

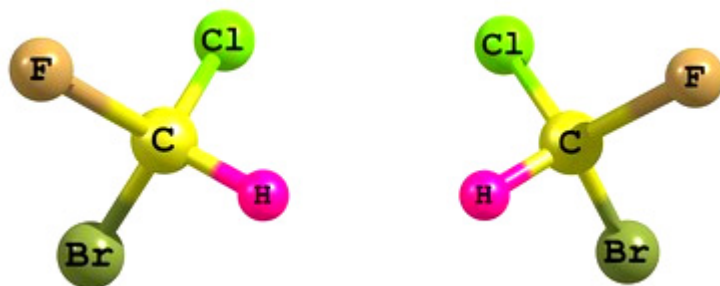


**Рисунок 17.** Энантиоморфные кристаллы тартрата натрия-аммония.

Немецкий учёный Иоганн Адольф Вислиценус (1835-1902), открывший изомеры молочной кислоты, опять-таки различающиеся только оптической активностью, писал в 1873 г.: *"различие оптических изомеров можно объяснить различным расположением их атомов в пространстве, и надлежит искать определённых представлений об этом расположении"*.

Гипотезу, объясняющую оптическую изомерию – гипотезу *асимметричного атома углерода* – предложил в 1774 г. датский химик Якоб Генрик Вант-Гофф (1852-1911). Вант-Гофф основывался на предположении о том, что четыре валентности атома углерода направлены из центра тетраэдра к вершинам. Симметрия нарушается в том случае, когда все четыре атома или радикала, соединённые с данным атомом углерода, различны. Присоединение в этом случае может произойти двумя различными способами, и полученные фигуры

представляют собой зеркальное отображение друг друга – как раз тот тип асимметрии, который наблюдал Пастер в кристаллах винных кислот.



**Рисунок 18.** Асимметричные (хиральные) атомы углерода.

Почти одновременно с Вант-Гоффом подобные предположения опубликовал французский химик Жозеф Ашиль Ле Бель (1847-1930). Гипотеза Вант-Гоффа – Ле Беля очень удачно предсказывала оптическую активность соединений и количество оптических изомеров. В 1875 г. в новом издании своей брошюры "Химия в пространстве" Вант-Гофф дал объяснение оптической активности соединений алленового типа, показав, что эти вещества обладают асимметричным строением и должны поэтому иметь правую и левую формы даже при отсутствии асимметричного атома углерода.

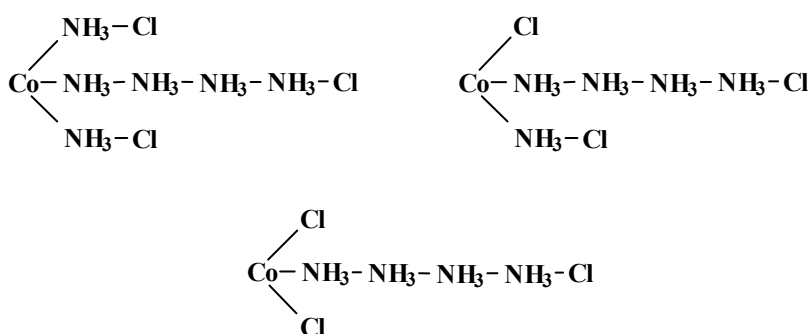
Несмотря на блестящее совпадение выводов Вант-Гоффа с опытными данными, новая теория (активно пропагандируемая Вислиценусом) вызвала ожесточённую дискуссию; Кекуле отнёсся к ней весьма скептически, а выдающийся немецкий химик-органик Адольф Вильгельм Герман Кольбе (1818-1884) выступил в 1877 г. с чрезвычайно резкой критикой в адрес Вант-Гоффа и Вислиценуса. Тем не менее, авторитет Кольбе не в силах был затмить несомненные достоинства теории. В защиту стереохимии выступили Вильгельм Фридрих Оствальд (1853-1932), Шарль Адольф Вюрц, Альберт Ладенбург (1841-1911). В 1885 г. немецкий химик Иоганн Фридрих Вильгельм Адольф фон Байер (1835-1917) суммировал положения классической теории валентности и стереохимии, разработав *теорию напряжения*, призванную объяснить устойчивость циклических и непредельных соединений, в основе которой лежит представление о тетраэдрическом углеродном атоме. Вислиценус в 1887 г. предложил на основе теории Вант-Гоффа надлежащее объяснение *геометрической изомерии* на примере малеиновой и фумаровой кислот. Окончательное утверждение теории Вант-Гоффа состоялось в 1890-х гг. благодаря блестящим синтетическим работам, которые выполнили Пауль Вальден

(1863-1952), открывший т.н. *вальденовское обращение*, и Эмиль Герман Фишер (1852-1919).

## Координационная химия

На протяжении довольно долгого времени теория валентности применялась главным образом к органическим соединениям. Однако довольно скоро структурные представления оказались востребованы также и в химии *комплексных соединений*. Теоретические представления этого раздела неорганической химии формировались на основе изучения свойств комплексов, получаемых взаимодействием солей переходных металлов с аммиаком. Первым шагом на пути к координационной химии стала аммонийная гипотеза Томаса Грэма (1805-1869), усмотревшего аналогию между взаимодействием аммиака с кислотами и с солями металлов; согласно этой гипотезе, металл занимал место одного из атомов водорода в ионе аммония. Гипотеза Грэма была развита в 1851 г. Гофманом, предположившим, что атом водорода в аммонийном радикале способен замещаться на другой аммонийный радикал.

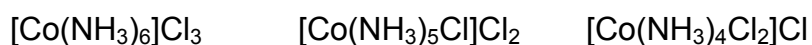
Следующим шагом стала цепная теория, предложенная в 1869 г. Кристианом Вильгельмом Бломстрандом (1826-1897) и усовершенствованная Софусом Мадсом Йёргенсенем (1837-1914). В теории Бломстранда – Йёргенсена для некоторых элементов допускалась валентность выше обычной, а также возможность образования цепей атомами азота, кислорода и других элементов. Экспериментально установленное различие между кислотными остатками, входящими в состав комплекса, объяснялось различным способом их связывания – непосредственно с металлом или с концом цепи. Например, для аммиакатных комплексов состава  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  и  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , из растворов которых нитратом серебра осаждаются три, два и один эквивалент хлора соответственно, Йёргенсен предполагал следующее строение:



Однако теория Бломстранда – Йёргенсена не могла объяснить существование двух изомерных комплексов состава  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  – празеосоли (зелёный) и виолеосоли (фиолетовый).

В 1893 г. швейцарский химик Альфред Вернер (1866-1919) опубликовал статью "О строении неорганических соединений", в которой изложил основные положения созданной им *координационной теории*. Теория Вернера (который уже был известен своими работами по стереохимии органических соединений азота) существенно расширила представления химиков о валентности элементов.

Главное положение теории состояло в признании за атомами способности, наряду со связями сродства (*главная, первичная или обычная валентность*), образовывать дополнительные (координационные) связи (*побочная или вторичная валентность*). Вернер ввёл в химию понятие о *комплексном ионе* – сложной комбинации атомов и молекул, состоящем из *центрального иона*, связанного с несколькими молекулами или отрицательными ионами (*лигандами*), образующими *внутреннюю сферу* комплекса. Основной характеристикой центрального иона Вернер считал *координационное число*, равное сумме главной и побочной валентностей. Для упоминавшихся выше комплексных солей кобальта в рамках координационной теории предполагалось строение с координационным числом 6:



Важной частью координационной теории стали положения, касающиеся изомерии и стереохимии комплексных соединений. Вернер предположил, что для комплексов с координационным числом 6 валентности направлены к вершинам октаэдра, в центре которого находится центральный ион; для комплексов с координационным числом 4 валентности направлены либо к вершинам тетраэдра, либо к углам квадрата. В связи с этими положениями Вернер подробно рассмотрел возможные случаи изомерии соответствующих комплексов, в частности, *цис-транс-изомерии* в квадратных и октаэдрических комплексах и *оптической изомерии* в тетраэдрических и октаэдрических комплексах.

Теория Вернера наглядно объяснила строение комплексных соединений, легла в основу их классификации и позволила предсказать существование большого числа новых соединений. Слабой стороной теории являлись положения о двух типах валентности, которые невозможно было обосновать теоретически. Это сделало ещё более острой главную проблему структурной химии XIX века (да и всей атомно-молекулярной теории): после отказа от электрохимического дуализма

Берцелиуса в распоряжении учёных не имелось хоть сколько-нибудь адекватных представлений о природе валентных сил. Блестящие успехи химической теории, казалось, нисколько не приблизили естествоиспытателей к ответу на вопрос о способе соединения атомов. Как и в случае периодического закона, ответ оказался за пределами предмета химии.

### **V.3. УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Граница между химией и физикой уже в момент появления научной химии была весьма условной. На протяжении XVII-XVIII веков ещё можно было говорить о более или менее явных различиях в предметах этих наук; к предмету химии относились процессы, сопровождавшиеся изменением состава вещества. Однако начало XIX века ознаменовалось стремительным взаимным проникновением физики и химии. Атомно-молекулярную теорию вряд ли можно считать исключительно химической теорией; изучение тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции, нельзя считать предметом одной только химии. Создание гальванического элемента, электролиз, открытие оптической активности веществ, установление связи между теплоёмкостью и атомной массой существенно размыли границу между этими науками.

К середине XIX века окончательно оформилась и начала стремительно развиваться пограничная область науки – *физическая химия*. Предметом изучения новой науки можно считать *химический процесс* – его скорость, направление, сопровождающие его тепловые явления и зависимость этих характеристик от внешних условий. Законы, описывающие химический процесс, могут иметь одинаковый вид для совершенно различных процессов.

#### **Термохимия**

Уже в конце XVIII века появились первые работы, посвящённые изучению тепловых эффектов химических реакций, с которых и начинается становление термохимии. Выделение теплоты как одна из составляющих химического процесса рассматривается уже во флогистонной теории. Следует отметить, что термохимия сразу же приобрела важное практическое значение: определение теплоты горения различных видов топлива имеет большое значение для техники. Однако уже в первой половине XIX века химики рассматривали термохимию ещё и как важный инструмент для решения таких важнейших теоретических проблем химии, как изучение состава и строения вещества и определения сил химического сродства. Теплота стала рассматриваться и как возможная мера прочности соединения атомов и взаимодействия молекул.

Следует отметить, что во время возникновения термохимии взгляды на природу теплоты существенно отличались от современных. Естествоиспытатели исходили из предположения, что существует некая невесомая материальная



субстанция – *теплород* – высвобождающаяся либо поглощающаяся в ходе химической реакции.

Иное представления о теплоте как о форме движения мельчайших частиц материи (атомов) появилось еще в XVII веке. Этим воззрений придерживались Фрэнсис Бэкон, Рене Декарт, Исаак Ньютон, Роберт Гук. Даниил Бернулли (1700-1782), предложил в 1734 г. уравнение, связывающее давление газа с движением атомов. Михаил Васильевич Ломоносов (1711-1765), развивая свою *корпускулярную философию*, детально разработал положения кинетической теории теплоты. Однако без доказательства существования атомов кинетические воззрения на природу теплоты не могли найти всеобщего признания. В 1798 г. Бенджамин Томпсон граф Румфорд (1753-1814), описав выделение большого количества тепла при высверливании канала в пушечном стволе, посчитал это экспериментальным доказательством того, что теплота является формой движения. Конечно, факт выделения тепла при трении был известен с незапамятных времён; однако сторонники теории теплорода усматривали в этом явлении нечто аналогичное электризации тел трением – трение способствует выжиманию теплорода из тела. Румфорд, однако, показал, что из ограниченного количества материи может быть получено неограниченное количество теплоты. Получение теплоты с помощью трения подтвердили и опыты Гемфри Дэви, обнаружившего, что трение двух кусков льда друг о друга вызывает их плавление. После утверждения атомно-молекулярной теории теплородная теория теплоты в значительной степени поколебалась, однако и в первой половине XIX века концепция теплорода разделялась большинством ученых.

Одним из первых систематическое изучение тепловых явлений начал шотландский химик Джозеф Блэк. Он сформулировал понятия теплоёмкости тел и скрытой теплоты изменения агрегатного состояния вещества, указал на необходимость чёткого различения между *количеством* и *интенсивностью* теплоты (температурой). С помощью изобретённого им калориметра Блэк в 1759-1763 гг. провёл первые измерения теплоёмкостей веществ и скрытой теплоты плавления льда и испарения воды.

Первые систематические опыты по измерению теплот химических реакций начали в 1780 г. французские химики Антуан Лоран Лавуазье и Пьер Симон де Лаплас (1749-1827). Обобщая результаты своих исследований, Лавуазье и Лаплас сформулировали правило, известное сейчас как первый закон термодинамики (закон

Лавуазье-Лапласа): *"Если при соединении или при любом изменении состояния системы происходит уменьшение свободной теплоты, то эта теплота в полной мере появится вновь, когда вещества вернуться к своему первоначальному состоянию, и наоборот..."*.

Важнейшую роль в развитии термохимии сыграл русский химик Герман Иванович Гесс (1802-1850). В период с 1830 по 1850 гг. им был проведён ряд систематических исследований в области термохимии. В 1840 г. Гесс открыл фундаментальный закон термохимии – *закон постоянства количества теплоты*: *"Каким бы путём не совершалось соединение, – имело ли оно место непосредственно или происходило косвенным путём в несколько приёмов, – количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно"*. Гесс не только открыл основной закон термохимии, доказав его экспериментально, но и широко применял этот закон для расчётов теплот различных процессов, которые невозможно определить непосредственно. Закон Гесса выражает принцип сохранения энергии применительно к химическим процессам, являясь следствием первого начала термодинамики. Гесс одним из первых высказал предположение, что определение теплоты реакции может дать возможность измерить химическое сродство; впоследствии эта идея легла в основу принципа максимальной работы Бертло-Томсена.

В 60-е годы XIX века независимо друг от друга два выдающихся исследователя – Пьер Эжен Марселен Бертло (1827-1907) и Ханс Петер Юрген Юлиус Томсен (1826-1909) высказали предположение о том, что тепловой эффект реакции является мерой *химического сродства* между реагентами. Основное положение данного подхода Бертло сформулировал следующим образом: *"Теплота, выделяющаяся при реакции, служит мерой суммы физических и химических работ, совершаемых при этой реакции. ...Принцип максимальной работы заключается в том, что всякое <самопроизвольное> химическое превращение... стремится к образованию тела или системы тел, которые выделяют наибольшее количество тепла"*. Считая, что реакции самопроизвольно протекают лишь тогда, когда сопровождаются выделением теплоты, Бертло многие годы посвятил систематическому определению тепловых эффектов химических реакций. По его мнению, результаты термохимических измерений позволят вычислять направление реакции и предвидеть принципиальную осуществимость химического взаимодействия.

Следует отметить, что принцип максимальной работы Берто-Томсена критиковался многими современниками, поскольку далеко не все самопроизвольные реакции сопровождаются выделением теплоты; кроме того, уже были известны обратимые реакции. Тем не менее, хотя принцип максимальной работы не является общим законом природы, в ряде случаев (особенно в области низких температур) его можно было успешно использовать для предсказания направления реакции.

## Термодинамика

Важнейшую роль в создании представлений о химическом сродстве и химическом процессе сыграли физические исследования середины XIX века в области термодинамики\*. Еще в 1765 г. Джеймс Уатт (1736-1819) начал методические экспериментальные исследования паровой машины, которые затем были продолжены широким кругом исследователей. Никола Леонар Сади Карно (1796-1832), исследуя практическую задачу получения работы из тепла применительно к паровым машинам, предложил рассматривать этот принцип в самом общем смысле, сформулировав тем самым новый метод решения задачи – термодинамический, заложивший основу термодинамики. Определяя коэффициент полезного действия тепловых машин, Карно ввел свой знаменитый цикл, КПД которого не зависит от свойств рабочего тела (пара, газа и т.д.) и определяется лишь температурами теплоотдатчика и теплоприемника.

Карно первым вскрыл связь теплоты с работой, хотя и исходил поначалу из концепции теплорода, признававшей теплоту неизменной по количеству субстанцией. Так или иначе, Карно заложил основы термодинамики как раздела физики, изучающего наиболее общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями. Термодинамика стала развиваться на основе фундаментальных принципов или начал, являющихся обобщением результатов многочисленных наблюдений и экспериментов.

*Первое начало термодинамики* (закон сохранения энергии в применении к термодинамическим процессам) гласит: при сообщении термодинамической системе определенного количества теплоты в общем случае происходит приращение внутренней энергии системы и она совершает работу против внешних

---

\* Сам термин "термодинамика" введен Б. Томпсоном.

сил. Выше отмечалось, что первым, кто поставил теплоту в связь с работой, был Карно, но его работа о механическом эквиваленте теплоты в силу запоздалой публикации не оказала решающего воздействия на формирование первого начала термодинамики. Однако идея о том, что теплота – не субстанция, а сила (энергия), одной из форм которой и является теплота, причем эта сила, в зависимости от условий, выступает в виде движения, электричества, света, магнетизма, теплоты, которые могут превращаться друг в друга, существовала в умах исследователей. Для превращения этой идеи в ясное и точное понятие необходимо было определить общую меру этой силы. Это сделали в 40-х годах XIX века независимо друг от друга Р. Майер, Д. Джоуль и Г. Гельмгольц.

Юлиус Роберт фон Майер (1814-1878) в 1842 г. сформулировал закон эквивалентности механической работы и теплоты и рассчитал механический эквивалент теплоты. Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889) экспериментально подтвердил предположение о том, что теплота является формой энергии, и экспериментально доказал эквивалентность превращения механической работы в теплоту. Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821-1894) в 1847 г. математически обосновал закон сохранения энергии, показав его всеобщий характер.

Рудольф Юлиус Иммануил Клаузиус (1822-1888) и Уильям Томсон, впоследствии лорд Кельвин (1824-1907) в начале 50-х годов XIX века сформулировали *второе начало термодинамики*, утверждающее невозможность самопроизвольного перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому (Клаузиус) и невозможность полного преобразования теплоты в работу (Томсон). Клаузиус начал детально разрабатывать механическую теорию теплоты и ввёл в термодинамику важнейшие понятия – *внутренняя энергия* и *энтропия*.

Распространив принцип возрастания энтропии замкнутой системы на всю Вселенную, Клаузиус высказал гипотезу о тепловой смерти Вселенной. Концепция "тепловой смерти" у Клаузиуса заключена в формулировке второго начала термодинамики в виде следующего положения: *"Энтропия Вселенной стремится к максимуму"*. Постулат Клаузиуса и концепция тепловой смерти вызвали большое количество возражений; были придуманы многочисленные эксперименты, казалось, противоречащие принципу Клаузиуса. Очень тонкий мысленный эксперимент, например, выдвинул в 1870 г. Максвелл (т.н. "демон Максвелла").

Развивая взгляды Клаузиуса, Людвиг Больцман (1844-1906) и Джеймс Клерк Максвелл (1831-1879) в 70-е годы XIX в. показали статистический характер второго начала термодинамики. Формулировки второго начала термодинамики не соответствовали традиционным механическим представлениям, согласно которым все процессы обратимы. Кинетическая теория теплоты сделала это несоответствие противоречием. Эти трудности были преодолены Максвеллом и Больцманом, которые ввели понятие *вероятности* физических явлений и поставили на место динамических законов в механике статистические законы в термодинамике.

Значительно позже – в 1906-1911 гг. – различные формулировки *третьего начала термодинамики*, позволившего рассчитывать абсолютные значения энтропии вещества, предложили Вальтер Герман Нернст (1864-1941) и развивший его взгляды Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (1858-1947).

Окончательно взаимосвязь между механическими процессами и тепловыми явлениями была установлена в кинетической теории газов. Гельмгольц в 1847 г. выдвинул гипотезу о том, что внутренняя причина взаимопревращения механической работы и теплоты лежит в сведении тепловых явлений к явлениям механического движения. В 1856-1857 г. немецкий физик Август Карл Кренинг (1822-1879) и Р. Клаузиус разработали кинетическую теорию теплоты, получив уравнение, связывающее среднюю кинетическую энергию молекул с температурой. Статистический метод в теорию газового состояния ввели в 1860-1865 гг. Л. Больцман и Дж. Максвелл.

Большое значение для создания кинетической теории теплоты имели исследования законов газового состояния. На основе законов Бойля и Гей-Люссака французский физик Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (1799-1864) получил в 1834 г. уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона), обобщённое в 1874 г. Менделеевым. В 1871 г. в своей диссертационной работе Иоганн Дидерик Ван-дер-Ваальс (1837-1923) вывел уравнение состояния реальных газов, учитывающее взаимное притяжение молекул газа и их собственный объём.

### **Химическое равновесие**

В результате соединения классической термодинамики и термохимии рождается новый раздел физической химии – *химическая термодинамика*. Одной из важнейших задач химической термодинамики стало изучение химического равновесия. В середине XIX века появились экспериментальные данные, возродившие интерес к идеям Бертолле, в частности, к введённому им понятию

*химической массы*, которое, по мнению Бертолле, определяет протекание реакции и состав её продуктов. В 1850 г. Александр Уильям Уильямсон, исследуя сложные эфиры, показал, что реакции этерификации являются обратимыми и приводят к наступлению *динамического равновесия*, в котором присутствуют и исходные вещества, и продукты реакции. Немецкие химики Генрих Розе (1795-1864) и Роберт Вильгельм Бунзен в 1851-1853 гг. показали, что и реакции обмена часто являются обратимыми, причём направление реакции можно изменить путём подбора соответствующих условий её протекания. В 1857 г. Анри Этьен Сент-Клер Девиль (1818-1881) опубликовал данные о термической диссоциации веществ, в частности, о диссоциации воды на водород и кислород; в 1859 г. Николай Николаевич Бекетов (1827-1911) начал серию работ по изучению зависимости от внешних условий явления вытеснения одним элементом другого из его соединений. Именно эти исследования и положили начало *химической динамике*: наряду с составом и строением соединений (химической статикой, по выражению Бекетова) химики начали исследовать закономерности протекания химических процессов.

В 1862-1867 гг. Марселен Бертолле и Анри Дебре (1827-1888) сделали первые обобщения о зависимости предела протекания обратимых реакций от количеств исходных веществ и давления газообразных продуктов реакции. Наконец, в 1862-1867 гг. норвежские учёные Като Максимилиан Гульдберг (1836-1902) и Петер Вааге (1833-1900) опубликовали серию работ, в которой излагался *закон действующих масс*. Представляя равновесие обратимой реакции как равенство двух сил сродства, действующих в противоположных направлениях, Гульдберг и Вааге показали, что направление реакции определяется не массами веществ (как у Бертолле), а произведением действующих масс (концентраций) реагирующих веществ. Закон действующих масс, гласивший, что отношение произведений действующих масс исходных веществ и продуктов реакции есть величина постоянная (*константа равновесия*), представлял собой общий путь вычисления условий равновесия для любых количеств реагирующих веществ. Однако работа Гульдберга и Вааге «Исследование сил химического сродства» (1867 г.) была переведена на немецкий язык лишь в 1879 г. и только после этого приобрела известность в научном сообществе. После 1880 г. закон действующих масс стал рассматриваться как один из основополагающих законов химии.

В 1874-1878 гг. американский физик Джозайя Уиллард Гиббс (1839-1903) опубликовал серию работ, посвящённых теоретическому рассмотрению

термодинамики химического равновесия; Гиббс ввёл в термодинамику понятия *свободной энергии, термодинамического и химического потенциалов*. Исследования Гиббса составили фундамент современной химической термодинамики. К сожалению, работы Гиббса также стали известны с большим опозданием, поскольку были опубликованы в «Трудах Коннектикутской Академии наук» – издании, совершенно не знакомом европейскому научному миру. Вследствие этого многие выводы Гиббса были позднее получены независимо от него другими исследователями.

Огромный вклад в изучение состояния химического равновесия внёс Якоб Генрик Вант-Гофф, опубликовавший в 1884 г. фундаментальную работу «Этюды химической динамики», в которой, связав представления о химическом равновесии с двумя началами термодинамики, рассмотрел влияние температуры на химическое равновесие. Вант-Гофф вывел формулу *изохоры химической реакции*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

где  $K$  – константа равновесия,  $Q$  – теплота реакции.

Вант-Гофф сформулировал также *принцип подвижного равновесия* и на многих примерах показал, что этот принцип выполняется для любых типов равновесных систем: *«Каждое равновесие... при понижении температуры смещается в сторону той системы, при образовании которой выделяется теплота»*. В 1885 г. Вант-Гофф термодинамически вывел закон действующих масс Гульдберга-Вааге; вывод уравнения изотермы химической реакции, связывающего константу равновесия с термодинамическими потенциалами осуществил в 1886 г. французский физик Пьер Дюгем (1861-1916).

Принцип подвижного равновесия в 1884 г. обобщил Анри Луи Ле Шателье (1850-1936), распространив его не только на термические, но и на любые другие изменения. В 1887 г. независимо от Ле Шателье этот общий принцип сформулировал немецкий учёный Карл Фердинанд Браун (1850-1918). Принцип Ле Шателье – Брауна стал одним из важнейших теоретических обобщений химической термодинамики, которое справедливо для любых систем, находящихся в состоянии истинного равновесия.

Создание учения о химическом равновесии стало одним из главных достижений физической химии XIX века, имевшим значение не только для химии, но и для всего естествознания. Именно исследование химического равновесия

положило начало изучению зависимости хода и результата химического процесса от таких факторов, как температура, давление, концентрации реагентов, природа растворителя и прочих внешних условий.

### **Химическая кинетика**

Параллельно с изучением состояния химического равновесия началось активное изучение такой важной характеристики химического процесса, как скорость реакции и зависимость её от внешних условий. В 1850 г. немецкий химик Людвиг Фердинанд Вильгельми (1812-1864) опубликовал статью «Закон действия кислот на тростниковый сахар», в которой впервые ввёл понятие скорости химической реакции как изменения количества вещества в единицу времени. Вильгельми показал, что скорость инверсии (в данном случае гидролиза) сахарозы прямо пропорциональна произведению количеств сахара и кислоты. Хотя предложенная Вильгельми формула представляла собой простейший вид общего кинетического закона, до создания учения о химическом равновесии труд Вильгельми оставался совершенно незамеченным.

В 1862 г. Марселен Бертло и Луи Пеан де Сен Жилль (1832-1863) установили зависимость между состоянием равновесия и скоростью химической реакции, представив равновесие как состояние равенства скоростей прямой и обратной реакций. Они показали, что скорость реакции этерификации прямо пропорциональна произведению количеств исходных веществ. За работой Бертло и Сен Жилля последовали многочисленные систематические исследования взаимосвязи реакционной способности соединения и его химического строения, которые выполнил в 1877-1884 гг. русский химик Николай Александрович Меншуткин (1849-1907).

Существенным недостатком первых работ по химической кинетике был неудачный выбор главной кинетической характеристики, в качестве которой обычно принималась «начальная скорость». В 1884 г. Вант-Гофф предложил использовать в качестве меры реакционной способности вещества *константу скорости реакции* – количество вещества, превращающееся за одну минуту при концентрации, равной единице. В уже упоминавшейся работе «Этюды химической динамики» Вант-Гофф привёл общую формулу скорости «нормальной» химической реакции, ставшую основным постулатом химической кинетики – скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов:



$$V = -\frac{dC}{dt} = kC^n,$$

где  $V$  – скорость реакции,  $C$  – концентрация,  $n$  – число реагентов,  $t$  – время.

Вант-Гофф классифицировал реакции на моно-, би- и тримолекулярные в зависимости от числа молекул, при взаимодействии которых происходит превращение. Вильгельм Фридрих Оствальд (1853-1932) в 1886 г. предложил классифицировать химические реакции по величине порядка кинетического уравнения реакции (порядка реакции).

Вант-Гоффом было предложено также простое эмпирическое правило, учитывающее влияние температуры на константу скорости реакции – *правило Вант-Гоффа*. Для более точного описания зависимости константы скорости от температуры Сванте Август Аррениус (1859-1927) высказал предположение, что взаимодействие происходит только при столкновении т. н. "активных" молекул, количество которых резко возрастает с повышением температуры. Аррениус предложил уравнение (известное ныне как *уравнение Аррениуса*), описывающее данную зависимость:

$$\ln k = \ln A - \frac{B}{T} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E}{RT},$$

где  $E$  – энергия активации,  $T$  – температура,  $A$  и  $B$  – некоторые постоянные.

Работы Вант-Гоффа, Оствальда и Аррениуса, в которых установлены основные закономерности развития химического процесса во времени, заложили фундамент феноменологической кинетики и стали основой для всех последующих исследований скорости и механизма химических реакций и их зависимости от различных факторов.

## Катализ

Уже в начале XIX века имелись наблюдения, указывающие на то, что некоторые химические процессы не могут быть объяснены широко распространённым понятием химического сродства. В 90-х годах XVIII века французские химики Никола Клеман (1779-1842) и Шарль Бернар Дезорм (1777-1862), изучавшие камерный процесс получения серной кислоты окислением серы в присутствии селитры, показали, что оксиды азота играют роль "передатчика" кислорода сернистой кислоте. Количество "азотистого газа" в ходе процесса не изменяется. Исследование, выполненное Клеманом и Дезормом, представляло собой первое описание *каталитического процесса*.

Вскоре появилось множество сообщений о реакциях, вызванных присутствием различных дополнительных агентов. В 1811 г. российский химик Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764-1833) открыл реакцию превращения крахмала в глюкозу в присутствии кислоты, количество которой в ходе реакции существенно не уменьшается. Луи Жак Тенар описал в 1818 г. распад аммиака и перекиси водорода на некоторых металлах и оксидах, которые при этом не претерпевают никаких изменений. Г. Дэви и И. В. Дёберейнер установили в 1816-1821 гг., что порошкообразная платина (платиновая чернь) многократно ускоряет присоединение водорода к кислороду и органическим соединениям, а также окисление органических соединений кислородом. В результате многочисленных исследований взаимодействия газов в присутствии металлов в 1831 г. был запатентован *контактный* способ промышленного получения серной кислоты в присутствии платины.

В 1834 г. Э. Мичерлих сделал первые обобщения в области каталитических реакций; он показал, что серная кислота в реакциях этерификации играет роль не водоотнимающего средства, как было принято считать, а контакта (катализатора). Мичерлих показал схожесть между собой множества разнообразных процессов, которые вызываются присутствием различных по своей природе веществ, не претерпевающих в процессе реакции никаких изменений, объединив их термином «контактные явления». В 1835-1836 гг. Й. Я. Берцелиус опубликовал серию работ, также обобщающих данные явления, предложив вместо термина «*контакт*» термин «*катализатор*». Берцелиус попытался дать объяснение закономерностям каталитических процессов, например, *специфичности* катализаторов, выдвинув предположение о существовании некоторых каталитических сил: «*Каталитическая сила... заключается в том, что благодаря одному её присутствию, а не благодаря её средству, могут пробуждаться дремлющие при этой температуре средства, а вследствие влияния последних элементы сложного тела перегруппировываются в других соотношениях*».

С Берцелиусом вступил в полемику Ю. Либих, считающий предложенное понятие каталитической силы не только неверным, но вредным для развития науки. В 1839 г. Либих высказал свою точку зрения на природу катализа, предложив *гипотезу молекулярных ударов*, согласно которой катализатор, находясь в состоянии «усиленного движения составных частей», передаёт свои колебания частицам реагентов, повышая их активность. Тем не менее, взгляды Берцелиуса и

Либиха близки тем, что оба считали взаимодействие катализатора и реагентов *нестехиометрическим*.

В русской школе органической химии приобрело широкое распространение *стехиометрическое* объяснение каталитических процессов, предложенное Г. И. Гессом, и заключающееся в предположении, что катализатор образует с одним из реагентов промежуточное соединение постоянного состава, которое затем взаимодействует с другим реагентом, высвобождая катализатор. Сторонники этих взглядов (к числу которых относились, например, А. М. Бутлеров и В. В. Марковников), считали, что каталитические реакции не отличаются принципиально от некаталитических. Следует отметить, что теории промежуточных соединений оказались чрезвычайно плодотворными в классическом органическом синтезе, однако они были совершенно неприменимы к гетерогенным каталитическим процессам.

Адекватное объяснение каталитическим явлениям удалось предложить лишь благодаря успехам химической кинетики и химической термодинамики. В 90-х годах XIX века Вильгельм Оствальд опубликовал серию ставших классическими работ по катализу, в которых определил катализатор как *"вещество, которое изменяет скорость реакции, не появляясь в конечном продукте реакции"*. Оствальд доказал, что катализаторы не изменяют состояния химического равновесия, а лишь ускоряют его достижение, заложив в своих статьях основы термодинамики и кинетики каталитических процессов. Избрав в качестве меры каталитического действия изменение константы скорости реакции, он положил начало количественным исследованиям в данной области.

## **Учение о растворах**

Важнейшей составной частью физической химии в XIX веке стало учение о растворах. Начало систематическим исследованиям растворов положили опыты, которые проводили в 30-е гг. XVIII в. Рене Антуан Реомюр (1683-1757) с водно-спиртовыми растворами и Герман Бургаве (1668-1738) с растворами неорганических солей. Немецкий химик Фридрих Гофман (1660-1742) и несколько позднее Бургаве в своём популярном учебнике «Основания химии» (1732 г.) высказывали предположение о том, что при растворении происходит соединение растворителя с растворяемым веществом. Точка зрения Гофмана и Бургаве на какое-то время вытеснила в химии т.н. *корпускулярную теорию* растворения, рассматривавшую растворение как простое смешение разнородных корпускул.

В начале XIX века среди химиков широко распространились два различных взгляда на природу растворов: Клод Луи Бертолле рассматривал растворы как неопределённые (нестехиометрические) соединения, а Йёнс Якоб Берцелиус считал их механическими смесями, при образовании которых не действуют силы химического сродства, поскольку растворы не подчиняются закону постоянства состава. Развившиеся из этих представлений *физическая* и *химическая* теории растворов на протяжении всего XIX века существовали параллельно, и каждая из них могла предложить веские экспериментальные свидетельства в свою пользу.

Активным и последовательным сторонником химической теории растворов являлся Д. И. Менделеев, доказывающий свою позицию такими аргументами, как тепловые и объёмные эффекты при растворении, существование определённых соединений растворителя и растворённого вещества в растворе и в твёрдом состоянии.

Физическая теория растворов, в свою очередь, достигла существенных успехов в количественном описании некоторых свойств растворов. В 1882-1887 гг. Франсуа Мари Рауль (1830-1901) открыл *закон упругости пара растворов* и *закон криоскопии* (известные сейчас соответственно как 1-й и 2-й законы Рауля). Криоскопический метод определения молекулярной массы веществ, который ввёл в практику в 1888 г. Эрнст Бекман (1853-1923), оказался настолько простым и быстрым, что вытеснил метод, основанный на определении плотности пара.

В 1886-1887 гг. Якоб Генрик Вант-Гофф написал блестящие обобщающие статьи, в которых показал, что газовые законы целиком справедливы и для сильно разбавленных растворов; роль газового давления играет *осмотическое давление* раствора. Вант-Гофф увязывал свои выкладки с экспериментальными результатами Рауля о понижении давления пара, повышении температуры кипения и понижении температуры замерзания разбавленных растворов. Осмотическая теория Вант-Гоффа предоставила в распоряжение химиков сразу несколько способов определения молекулярной массы веществ, что заставило пользоваться её практическими следствиями даже тех химиков, которые отрицательно относились к физической теории растворов.

Уже в момент появления осмотическая теория испытывала затруднения, касающиеся растворов солей, кислот и оснований, проводящих электрический ток – электролитов. Вант-Гофф был вынужден ввести в свои формулы поправочный

*изотонический коэффициент*. Однако эти затруднения теории превратились в самую блестящую её часть – *теорию электролитической диссоциации*.

Следует упомянуть о том, что первое предположение о способности солей расщепляться в воде на свои полярно-электрические простейшие части без действия электрического тока высказывал в 1805-1818 гг. Кристиан Иоганн Теодор фон Гротгус (1785-1822); однако его идеи в период господства электрохимической теории Берцелиуса оказались забытыми. Р. Клаузиус в 1857 г. также выдвигал гипотезу о том, что соли в растворе в некоторой степени распадаются на два иона даже в тех случаях, когда ток через раствор не протекает.

Создателем теории электролитической диссоциации стал шведский химик Сванте Аррениус, который в 1887 г. показал, что изотонический коэффициент Вант-Гоффа, стремящийся при разбавлении раствора к целочисленному значению, имеет физический смысл числа ионов, на которые распадается в растворе молекула электролита. Таким образом, все аномалии осмотической теории стали блестящим доказательством теории электролитической диссоциации. Аррениус вывел формулу, связывающую степень диссоциации и изотонический коэффициент.

Важным выводом теории электролитической диссоциации стало представление реакции нейтрализации в виде взаимодействия иона водорода с гидроксид-ионом. Это заключение Аррениуса удачно объяснило открытый Г. Гессом закон термонеutrальности – одинаковые величины теплот нейтрализации сильных кислот сильными основаниями. В течение нескольких лет многочисленные исследования С. Аррениуса, В. Оствальда, В. Нернста и многих других учёных не только подтвердили справедливость основных положений теории электролитической диссоциации, но и существенно увеличили число экспериментальных фактов, объяснение которым можно было найти с применением теории Аррениуса. Созданная Вант-Гоффом и Аррениусом теория растворов никоим образом не являлась всеобъемлющей. К концу XIX века стало очевидно, что физическая и химическая теории растворов не взаимоисключающи, как считалось ранее, но дополняют друг друга; каждая представляет собой лишь крайний и односторонний подход к рассмотрению проблемы.

## ИТОГИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ В XIX ВЕКЕ

В целом химическая теория периода классической химии к концу XIX века получила относительное завершение. В начале века теоретическую основу химии составляли закон сохранения массы и закон постоянства состава. Во второй половине века химическая теория обогатилась периодическим законом химических элементов, учением о химическом строении молекул, законами химической термодинамики и химической кинетики. Такое расширение круга основополагающих химических теорий в сочетании с огромным количеством накопленных экспериментальных данных позволило учёным далеко продвинуться на пути решения основной задачи химии – получения вещества с заданными свойствами. Успехи химической теории способствовали блестящим достижениям органического синтеза, прикладной неорганической и органической химии, химической технологии и металлургии.

К концу века чётко оформились три концептуальных системы химии: учение о составе, структурная химия и учение о химическом процессе. Однако в каждой из основных концепций химии оставались нерешёнными фундаментальнейшие вопросы: о причине периодичности свойств элементов, о природе связи между атомами, о природе сил химического сродства. Ответить на эти вопросы предстояло химии XX века, начало которого ознаменовалось общим кризисом естествознания, вылившимся в новую научную революцию: пошатнулся казавшийся незыблемым фундамент всей науки – атомно-молекулярная теория.

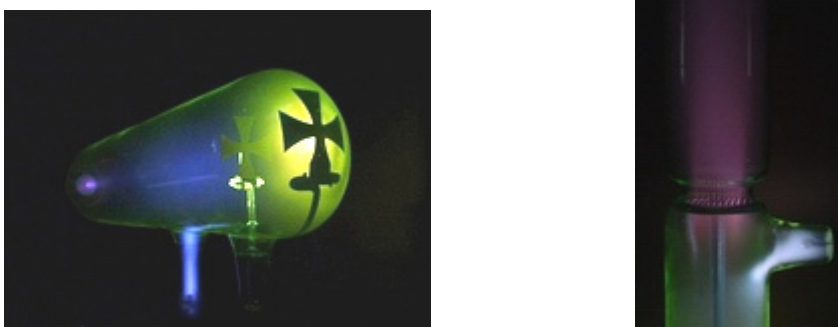
## VI. ХИМИЯ XX ВЕКА

### Делимость «неделимого»

Открытие делимости атома, ознаменовавшее собой конец господствовавшего в естествознании механистического атомизма, произошло на рубеже XX века. Это открытие имело достаточно длинную предысторию. Уже в 1870-е годы, после создания периодического закона химических элементов, среди естествоиспытателей вновь возродился интерес к гипотезе Праута (см. гл. IV). Хотя точнейшие определения атомных весов и показали, что в ряде случаев их нецелочисленность нельзя объяснить ошибками опыта, гипотеза о *протиле* – некоей простейшей составной части атома вновь начинает активно дискутироваться. Английский астрофизик Джозеф Норман Локьер (1836-1920), изучавший спектры звёзд и показавший, что они состоят в основном из водорода, выступил в 1873 г. с идеей *эволюции элементов*. Широкую известность получила книга «О происхождении химических элементов», которую написал в 1886 г. английский физик Уильям Крукс (1832-1919), крупный специалист в области спектрального анализа. Крукс полагал, что все элементы произошли из протила, каковым, по-видимому, является водород, «...путём эволюции, подобно тому, как произошли члены нашей солнечной системы согласно теории Лапласа, и как произошли растения и животные нашей планеты – по Ламарку, Дарвину и Уоллесу». У гипотезы об эволюции элементов было, впрочем, немало противников, указывавших, что эта гипотеза не имеет никаких экспериментальных оснований.

Основной экспериментальной предпосылкой установления делимости атома стали исследования электрического тока, проводившиеся физиками на протяжении всего XIX века. В 1874 г. ирландский физик Джордж Джонстон Стоуни (1826-1911) высказал идею о том, что электричество состоит из *элементарных зарядов*, связанных с атомами, и вычислил величину этого элементарного заряда; в 1891 г. Стоуни предложил для него термин *электрон*. Исследования электрических разрядов в разреженных газах и вакууме, которые начал в 1859 г. немецкий физик Юлиус Плюккер (1801-1868), привели к тому, что Иоганн Вильгельм Гитторф (1824-1914) и Уильям Крукс открыли в 1869-1875 гг. невидимые *катодные лучи*, распространяющиеся в вакууме от катода к аноду. Природа катодных лучей, которые распространяются прямолинейно и вызывают флюоресценцию (свечение) стекла вокруг анода, долгое время оставалась неизвестной; немецкие физики

предполагали волновую, английские – корпускулярную природу катодных лучей. В 1886 г. немецкий физик Эуген Гольдштейн (1850-1930), экспериментируя с решетчатым катодом, открыл *каналовые лучи*, распространяющиеся противоположно катодным; была высказана гипотеза о том, что каналовые лучи состоят из положительно заряженных частиц.



**Рисунок 19.** «Трубка Крукса» (слева) и каналовые лучи (справа).

В 1895 г. французский физик Жан Батист Перрен (1870-1942) обнаружил отклонение катодных лучей электрическим полем, доказав тем самым, что они представляют собой поток отрицательно заряженных частиц. Наконец, в 1897 г. Джозеф Джон Томсон и немецкий физик Эмиль Вихерт (1861-1928) независимо друг от друга определили отношение заряда электрона к его массе, окончательно доказав его существование. Масса электрона, по их данным, составляла от  $1/4000$  до  $1/2000$  массы атома водорода, т.е. электрон был значительно меньше самого лёгкого атома. Дж. Дж. Томсон сразу же высказал предположение о том, что электроны являются составной частью атома. Точное значение заряда электрона определил в 1917 г. английский физик Роберт Эндрюс Милликен (1868-1953).

Изучение катодных лучей привело и к другому открытию. Вильгельм Конрад Рёнтген (1845-1923) обнаружил в 1895 г, что при падении катодных лучей на антикатод возникает новый вид излучения – X-лучи (рентгеновские лучи), которые обладают высокой проникающей способностью и вызывают флюоресценцию различных веществ. Природа рентгеновских лучей также поначалу истолковывалась по-разному – помимо мнения, что X-лучи сходны с ультрафиолетом, высказывались и предположения об их корпускулярной природе. Окончательно волновая природа X-лучей была доказана лишь в 1913 г., когда Макс Теодор Феликс фон Лауэ (1879-1960) обнаружил их дифракцию при прохождении через кристаллы.





**Рисунок 20.** Рука жены В. К. Рёнтгена – снимок в X-лучах.

Пытаясь проверить высказанное французским математиком Анри Пуанкаре (1854-1912) предположение о том, что X-лучи не связаны с катодными лучами, Антуан Анри Беккерель (1852-1908) начал изучение флюоресценции солей урана. Беккерель опубликовал сообщение о том, что сульфат уранила после облучения солнечным светом даёт излучение, засвечивающее завёрнутую в чёрную бумагу фотопластинку. Однако уже через несколько дней Беккерель обнаружил, что соли урана вызывают почернение фотопластинок, даже не будучи облучёнными солнечным светом: они постоянно испускают проникающее излучение. Следует отметить, что о способности нитрата уранила разлагать соли серебра в темноте сообщал ещё в 1858 г. французский естествоиспытатель Ньепс де Сен-Виктор, однако его исследования в то время не вызвали интереса.

В 1897-1898 гг. французские учёные Пьер Кюри (1859-1906) и Мария Склодовская-Кюри (1867-1934) установили, что испускание уранового излучения является свойством атома урана; это свойство не зависит от того, в каком соединении находится уран. В 1898 г. супруги Кюри обнаружили, что таким же свойством обладает и другой элемент – торий. В том же году они начали исследования богемской смоляной обманки – одного из природных минералов урана, испускающим более сильное излучение (супруги Кюри предложили термин *радиоактивность*), чем чистые соли урана. Результатом стало открытие двух новых радиоактивных элементов – *полония* и *радия*.

В 1899 г. Анри Беккерель и английский физик Эрнест Резерфорд (1871-1937) обнаружили неоднородность уранового излучения: в магнитном поле лучи

разделяются таким образом, что можно выделить две составляющих, соответствующих потокам частиц с положительными и отрицательными зарядами. Поль Виллар (1860-1934) в 1900 г. выделил ещё один тип: лучи, не отклоняющиеся магнитным полем. Резерфорд предложил обозначать эти излучения первыми буквами греческого алфавита: *альфа-лучи*, *бета-лучи* и *гамма-лучи*. Беккерель показал, что  $\beta$ -лучи отклоняются магнитным полем в том же направлении и на ту же величину, что и катодные лучи, и, следовательно, представляют собой поток электронов.

В 1900 г. Резерфорд установил, что соединения тория непрерывно выделяют радиоактивный газ – эманацию тория (радон), положив тем самым начало исследованиям продуктов радиоактивного распада. В 1903 г. Уильям Рамзай и Фредерик Содди (1877-1956) доказали, что при  $\alpha$ -распаде радия образуется гелий. В том же году Э. Резерфорд и Ф. Содди заложили основы теории радиоактивного распада, показав, что уран, торий и актиний являются родоначальниками семейств радиоактивных элементов, являющихся продуктами их распада; конечным продуктом распада является свинец. В качестве важнейшей характеристики радиоактивных элементов было предложено введённое Пьером Кюри понятие *период полураспада*.

Исследования радиоактивности в корне изменили классическое понятие атома; стало очевидным, что атом надлежит понимать как сложную систему, в образовании которой участвуют некие более простые корпускулы. Хотя для химии установление делимости атома не привело к каким-либо принципиальным изменениям в теории, серьёзную проблему составляла необходимость размещения в периодической таблице элементов многочисленных продуктов радиоактивного распада, имеющих близкие атомные массы, но значительно отличающиеся периоды полураспада. С одной стороны, Теодор Сведберг (1884-1971) в 1909 г. показал, что химически многие продукты радиоактивного распада тождественны. С другой стороны, было установлено, что атомные массы свинца и неона, полученных в результате радиоактивного распада, достоверно отличаются от атомных масс "обычных" элементов. Проблема была решена в 1913-1914 гг. Фредериком Содди. Химически неразличимые элементы, хотя бы и имеющие различные атомные массы – *изотопы* – Содди предложил размещать в одной ячейке периодической таблицы. Для определения места короткоживущих продуктов распада Содди предложил использовать *закон сдвига*, который

одновременно с ним сформулировал в 1913 г. Казимир Фаянс (1887-1975). Согласно этому закону, продуктом  $\alpha$ -распада является элемент, расположенный в периодической таблице на две клетки левее исходного, а продуктом  $\beta$ -распада – элемент, находящийся на одну клетку правее. Для обозначения атомов разных элементов, имеющих одинаковые массы, был предложен термин *изобары*.

В 1914 г. в распоряжении физиков и химиков появился способ непосредственного определения положения элемента в периодической таблице – английский физик Генри Гвин Джефрис Мозли (1887-1915) устанавливает, что корень из частоты характеристического рентгеновского излучения находится в линейной зависимости от целочисленной величины – *атомного номера*, который совпадает с номером элемента в периодической таблице. *Закон Мозли* позволил экспериментально подтвердить правильность размещения элементов, в том числе и радиоактивных изотопов, в периодической таблице; подтвердилась также справедливость отступления в ряде случаев порядка элементов от порядка возрастания атомных масс (т.н. *аномалии* периодической таблицы). Именно атомный номер, совпадающий, как предположил Антониус Ван ден Брук (1870-1926), с величиной положительного заряда ядра атома, стал основой классификации химических элементов. В 1920 г. английский физик Джеймс Чедвик (1891-1974) экспериментально определил ядерные заряды меди серебра и платины, получив для них значения 29.3, 46.3 и 77.4 соответственно, что практически совпадало с их атомными номерами: 29, 47 и 78.

К началу 20-х годов XX века изменилось само понятие химического элемента, берущее начало от Бойля. Вместо элемента как химически неразложимого вещества, состоящего из тождественных неделимых атомов, возникло представление об элементе как о совокупности атомов с одинаковым зарядом ядра. В 1919 г. Резерфорд осуществил первую искусственную ядерную реакцию, превратив азот в кислород бомбардировкой  $\alpha$ -частицами, и экспериментально доказал существование протона; в 1920 г. он же высказал гипотезу о существовании нейтрона (экспериментально обнаружен Чедвиком в 1931 г.). Весьма примечательно, что название ядра простейшего атома – *протон* – созвучно праутовскому *протилу*. Открытие основных составных частей атома и возможности превращений элементов (оказалось, алхимики были не столь уж и не правы, говоря о том, что трансмутация – лишь вопрос искусства!) привело к коренному пересмотру представлений о строении вещества. Алхимический термин

*трансмутация* возвратился в науку; теперь он стал означать превращение атомов одних химических элементов в другие в результате радиоактивного распада их ядер либо ядерных реакций.

## Модели строения атома

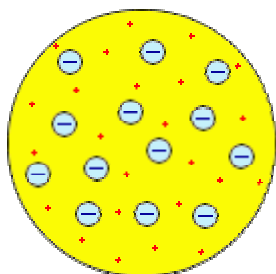
Первые модели строения атома появились в самом начале XX века. Жан Перрен в 1901 г. высказал предположение о ядерно-планетарном устройстве атома. Подобную же модель предложил в 1904 г. японский физик Хантаро Нагаока (1865-1950). В модели Нагаоки атом уподоблялся планете Сатурн; роль планеты выполнял положительно заряженный шар, представляющий собой основную часть объёма атома, а электроны располагались подобно спутникам Сатурна, образующим его кольца. Однако более широкое распространение получила т.н. *кексовая модель* атома: в 1902 г. У. Томсон (лорд Кельвин) высказал предположение о том, что атом представляет собой сгусток положительно заряженной материи, внутри которого равномерно распределены электроны. Простейший атом – атом водорода, – представлял собой, по мнению У. Томсона, положительно заряженный шар, в центре которого находится электрон.

Детально данную модель разработал Дж. Дж. Томсон, считавший, что электроны внутри положительно заряженного шара расположены в одной плоскости и образуют концентрические кольца. Дж. Дж. Томсон предложил способ определения числа электронов в атоме, основанный на рассеивании рентгеновских лучей, считая, что именно электроны должны являться центрами рассеивания. Проведённые эксперименты показали, что количество электронов в атомах элементов равно приблизительно половине величины атомной массы. Дж. Дж. Томсон, предположив, что число электронов в атоме непрерывно возрастает при переходе от элемента к элементу, впервые попытался связать строение атомов с периодичностью свойств элементов.

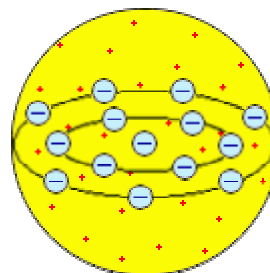
Немецкий физик Филипп Ленард (1862-1947) создал модель, не предполагающую раздельного существования в атоме противоположных зарядов. Атом, согласно модели Ленарда, состоит из нейтральных частиц (т.н. *динамид*), каждая из которых является электрическим дуплетом. Выполненные Ленардом расчёты показали, что эти частицы должны иметь крайне малые размеры, и, следовательно, большая часть объёма атома представляет собой пустоту. Сосредоточение массы атома в небольшой части его объёма отчасти

подтверждалось и проведенными Ленардом в 1903 г. опытами, в которых пучок быстрых электронов легко проходил через тонкую металлическую фольгу.

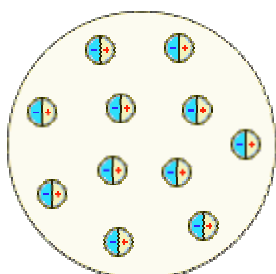
Все упомянутые модели – Томсона-Томсона, Перрена-Нагаоки и Ленарда являлись сугубо гипотетическими и исключительно качественными.



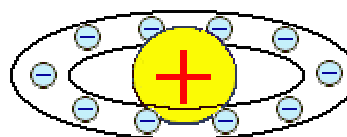
Модель У. Томсона, 1902 г.



Модель Дж. Дж. Томсона, 1904 г.



Модель Ф. Ленарда, 1904 г.



Модель Х. Нагаоки, 1904 г.

**Рисунок 21.** Первые модели строения атома.

В 1906-1909 гг. Ганс Гейгер (1882-1945), Эрнст Марсден (1889-1970) и Эрнест Резерфорд, пытаясь найти экспериментальные подтверждения модели Томсона, провели свои знаменитые опыты по рассеиванию  $\alpha$ -частиц на золотой фольге. Они использовали  $\alpha$ -частицы вместо электронов, т.к. благодаря своей большей массе (в 7350 раз больше массы электрона)  $\alpha$ -частицы не претерпевают заметного отклонения при столкновении с электронами, что позволяет регистрировать только столкновения с положительной частью атома. В качестве источника  $\alpha$ -частиц был взят радий, а частицы, претерпевавшие рассеяние в тонкой золотой фольге, регистрировались по сцинтилляционным вспышкам на экране из сульфида цинка, находящемся в затемненной комнате.

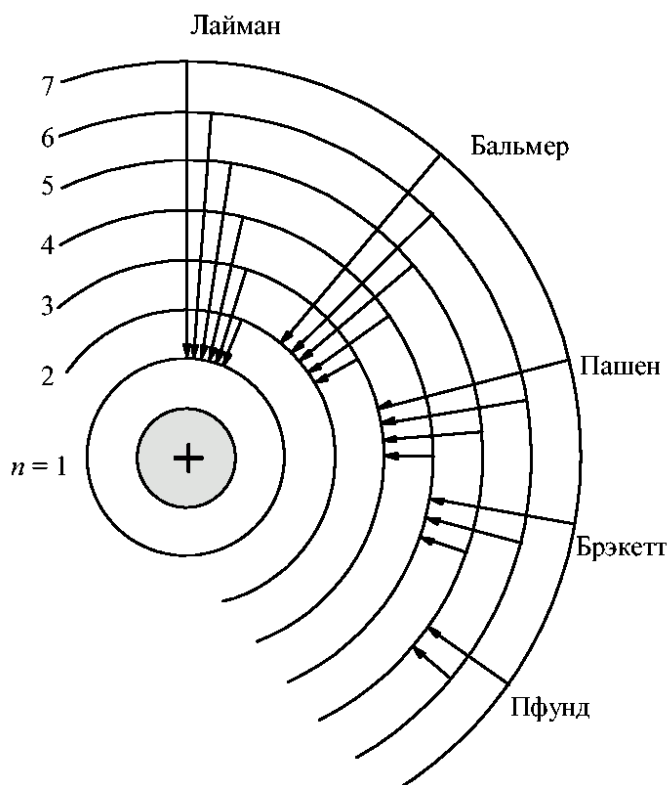
Результат оказался совершенно противоположным ожидаемому. Большинство  $\alpha$ -частиц проходило через золотую фольгу по прямым или почти прямым траекториям, но в то же время некоторые  $\alpha$ -частицы отклонялись на очень

большие углы, что свидетельствовало о наличии в атоме чрезвычайно плотного положительно заряженного образования. Основываясь на этих экспериментальных фактах, Резерфорд в 1911 г. предложил свою ядерную модель атома: в центре атома находится положительно заряженное ядро, объём которого ничтожно мал по сравнению с размерами атома; вокруг ядра вращаются электроны, число которых приблизительно равно половине атомной массы элемента. Модель атома Резерфорда при несомненных достоинствах содержала важное противоречие: в соответствии с законами классической электродинамики вращающийся вокруг ядра электрон должен был непрерывно испускать электромагнитное излучение, теряя энергию. Вследствие этого радиус орбиты электрона должен был быстро уменьшаться, и рассчитанное из этих представлений время жизни атома оказывалось ничтожно малым. Тем не менее, модель Резерфорда послужила основой для создания принципиально новой теории, которую предложил в 1913 г. датский физик Нильс Хенрик Давид Бор (1885-1962).

Модель Бора опиралась на *квантовую гипотезу*, которую выдвинул в 1900 г. немецкий физик Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (1858-1947). Планк постулировал, что вещество может испускать энергию излучения только конечными порциями, пропорциональными частоте этого излучения. Применив квантовую гипотезу для объяснения фотоэффекта, Альберт Эйнштейн (1879-1955) в 1905 г. предложил фотонную теорию света.

Ещё одной предпосылкой для боровской модели атома стали серии спектральных линий водорода, которые обнаружили в 1885 г. швейцарский ученый Иоганн Якоб Бальмер (1825-1898), в 1906 г. американский физик Теодор Лайман (1874-1954) и в 1909 г. немецкий физик Фридрих Пашен (1865-1947). Эти серии (в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра) подчинялись очень простой закономерности: частоты были пропорциональны разности обратных квадратов целых чисел. Бор объяснил устойчивость планетарной модели атома и одновременно эти спектральные данные с позиций квантовой теории, сформулировав ряд постулатов, накладывавших на модель атома квантовые ограничения. Согласно постулатам Бора, электрон может вращаться вокруг ядра лишь по некоторым определённым дозволенным («стационарным») орбитам, находясь на которых, он не излучает энергию. Ближайшая к ядру орбита соответствует «нормальному» (наиболее устойчивому) состоянию атома. При сообщении атому кванта энергии электрон переходит на более удалённую орбиту.

Обратный переход из «возбуждённого» в «нормальное» состояние сопровождается испусканием кванта излучения.



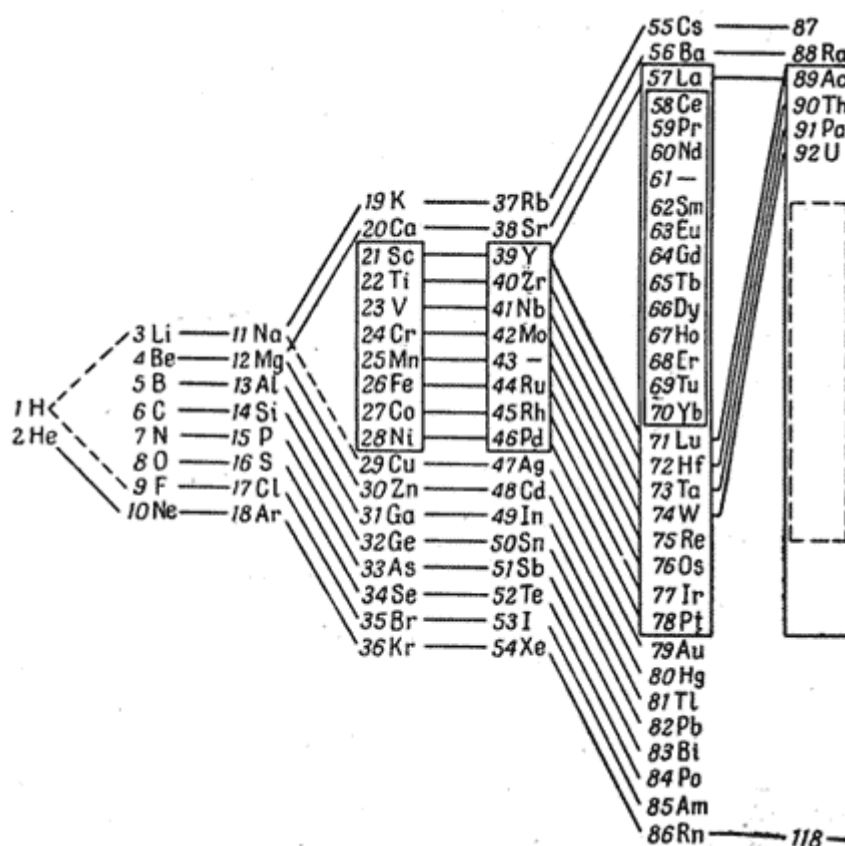
**Рисунок 22.** Спектральные серии водорода в модели атома Бора.

Как показал расчёт на основании спектральных данных, радиусы электронных орбит относятся как  $1^2:2^2:3^2:\dots:n^2$ . Иначе говоря, момент количества движения вращающегося электрона пропорционален целочисленному *главному квантовому числу* (номеру орбиты).

Максимально возможное число электронов на каждом уровне равно удвоенному квадрату главного квантового числа; это число оказалось равным количеству элементов в периодах периодической таблицы. Модель Бора, таким образом, выявила несомненную связь периодичности свойств элементов со строением электронных оболочек атомов.

Для атома водорода расчёты спектров на основе модели Бора дали хорошее согласие с экспериментом, но для других элементов получалось существенное расхождение с опытными данными. В 1916 г. немецкий физик Арнольд Иоганн Вильгельм Зоммерфельд (1868-1951) уточнил модель Бора. Зоммерфельд высказал предположение, что кроме круговых, электрон может двигаться и по эллиптическим орбитам. При этом почти одинаковому уровню энергии соответствует число типов орбит, равное главному квантовому числу.

Зоммерфельд дополнил модель побочным (орбитальным) квантовым числом (определяющим форму эллипсов) и зависимостью массы электрона от скорости. Основываясь на модели атома Бора-Зоммерфельда, представляющей собой компромисс между классическими и квантовыми представлениями (в классическую картину вводились квантовые ограничения), Нильс Бор в 1921 г. заложил основы формальной теории периодической системы. Причина периодичности свойств элементов, по мнению Бора, заключалась в периодическом повторении строения внешнего электронного уровня атома.



**Рисунок 23.** «Ступенчатый» вариант периодической таблицы (Н. Бор, 1921).

В 1925 г. Вольфганг Паули (1900-1958) опубликовал свою работу, содержащую формулировку принципа запрета, носящего его имя: в данном квантовом состоянии может находиться только один электрон. Паули указал, что для характеристики состояния электрона необходимо четыре квантовых числа: главное квантовое число  $n$ , азимутальное квантовое число  $l$  и два магнитных числа  $m_1$  и  $m_2$ . Вскоре после выхода работы Паули молодые физики Джордж Юджин Уленбек (1900-1988) и Сэмюэл Абрахам Гаудсмит (1902-1978) вводят в атомную физику представление о спине электрона. Американский физик Артур Холли Комптон (1892-1962), основываясь на атомных спектрах высокого разрешения, ещё



в 1921 г. высказывал предположение о квантованном вращении электрона, а в следующем году Отто Штерн (1888-1969) и Вальтер Герлах (1889-1979) экспериментально наблюдали разделение пучка атомов серебра в магнитном поле на две части, соответствующие ориентации электронных спинов.

В 1927 г. Фридрих Хунд (1896-1986) сформулировал правила заполнения электронных оболочек. С применением запрета Паули и принципа насыщения уровней к началу 1930-х годов была в целом построена электронная структура всех известных к тому времени элементов. Создание учения о строении электронных оболочек атомов позволило создать физическую теорию периодической системы, объяснившую причины периодичности свойств элементов и их соединений.

### **Представления о природе химической связи**

На протяжении всего XIX века химия, основанная на атомно-молекулярной теории, не могла дать никаких объяснений природе связи между атомами. Понятие валентности, при всей плодотворности его применения, оставалось сугубо эмпирическим. Лишь после открытия делимости атома и установления природы электрона как составной части атома возникли реальные предпосылки для разработки первых теорий химической связи.

Рихард Вильгельм Генрих Абегг (1869-1910) и Гвидо Бодлендер (1856-1904) в 1899 г. высказали идею о сродстве атомов к электрону – способности атомов присоединять электрон: *«Вследствие того, что для существования неорганических соединений сродство атомов или отдельных групп к электрическому заряду оказывается гораздо более важным, нежели сродство их друг к другу, кажется вполне целесообразным принять за основу систематики неорганических веществ именно это сродство элементов и радикалов к электричеству...».*

На основе этих представлений Абегг в 1904 г. разработал теорию электровалентности. Валентностью, по мнению Абегга, обладают ионы, и величина валентности равна заряду иона. Каждый элемент характеризуется двумя максимальными валентностями – положительной и отрицательной, сумма которых равна восьми. Одна из них, производящая более сильное действие, нормальная, другая – контрвалентность. Для семи групп периодической системы Абегг приводил следующие значения нормальных и контрвалентностей:

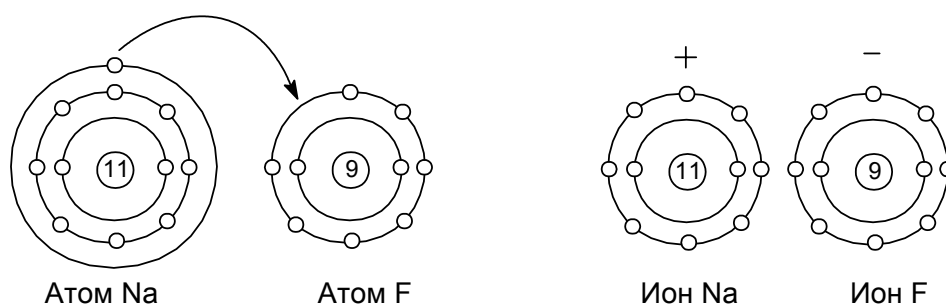
Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Нормальная валентность	+1	+2	+3	+4	-3	-2	-1
Контрвалентность	-7	-6	-5	-4	+5	+6	+7

Следует отметить, что формулы высших оксидов и водородных соединений, приводимые Менделеевым в своей таблице, аналогичны построениям Абега.

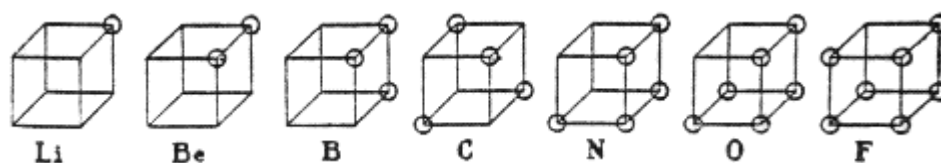
Все дальнейшие попытки объяснения природы валентных сил находились в тесной связи с представлениями о строении атома. Дж. Дж. Томсон в своей модели строения атома указывал на участие электронов в образовании связи между атомами. В 1908 г. Уильям Рамзай высказал идею о связи атомов посредством общего электрона. Нильс Бор в 1913 г. предложил динамическую модель молекулы, в которой химическая связь возникала за счёт электронов, находящихся на общей для двух атомов орбите; плоскость этой орбиты перпендикулярна линии, соединяющей ядра.

В 1915 г. Иоганнес Штарк (1874-1957) ввёл понятие о *валентных электронах*: согласно Штарку, валентность атома определяется числом поверхностных электронов. Представления Штарка о валентных электронах и модель атома Резерфорда-Бора легли в основу новых теорий химической связи.

Представления об электровалентности или *полярной валентности* развил немецкий физик Вальтер Коссель (1888-1956). Коссель в 1916 г. предложил теорию, основанную на модели атома Бора и представлении об особой стабильности двух- или восьмиэлектронных оболочек инертных газов. Реакционная способность атома, по Косселю, определяется его стремлением приобрести такую электронную конфигурацию. Учитывая тот факт, что большинство неорганических соединений полярно и способно диссоциировать на ионы, он предположил, что природа валентных сил заключается в электростатическом притяжении ионов, образующихся за счёт отдачи одним атомом одного или нескольких электронов другому. Ниже приведена схема образования молекулы фторида натрия по Косселю:

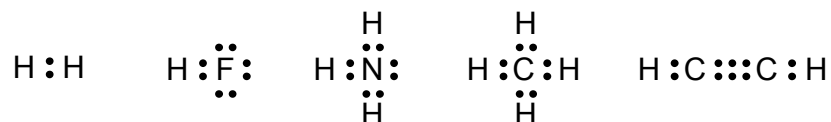


В 1916 г. американский химик Джилберт Ньютон Льюис (1875-1946) предложил *теорию кубического атома*. Согласно Льюису, химическая инертность элементов нулевой группы периодической системы объясняется тем, что группы из двух или восьми электронов являются очень устойчивыми. По мнению Льюиса, атом гелия имеет два электрона; атом неона – два электрона, расположенных внутри куба, образованного восемью электронами. В аргоне ещё восемь электронов расположены в вершинах куба, внешнего по отношению к кубу неона. Атомы других элементов стремятся к приобретению или отдаче электронов, чтобы приобрести электронную конфигурацию инертного газа. Образование связи между одинаковыми атомами Льюис объяснил возможностью обобществления валентных электронов.



**Рисунок 24.** «Кубический атом» Льюиса (рисунок из статьи 1916 г.).

Льюис предложил также способ изображения связей, в котором каждый валентный электрон обозначается точкой (формулы Льюиса).



Аналогичные взгляды высказал Ирвинг Ленгмюр (1881-1957), который, однако, отбросил идею о стационарном кубическом расположении внешних электронов в атоме. Ленгмюр предположил существование трёх типов валентности: положительной, отрицательной и *ковалентности*. Положительная и отрицательная валентности определяются числом электронов, которые атом способен соответственно отдать или принять. Ковалентность определяется числом электронных пар, которыми атом может владеть совместно с другими атомами. В начале 1920-х гг. английский химик Невилл Винсент Сиджвик (1873-1955) распространил понятие ковалентности на неорганические и координационные соединения, постулировав существование похожего типа связи, в котором оба электрона связывающей электронной пары изначально принадлежали одному из соединяющихся атомов (семиполярная или донорно-акцепторная связь).

В целом можно отметить, что теории Косселя и Льюиса-Ленгмюра позволили весьма удачно объяснить, как образуются химические связи между атомами в

неорганических и органических соединениях. Основанные на «полуклассической» модели атома Бора-Зоммерфельда, теории ионной и ковалентной связи удачно сочетали простоту и наглядность с новейшими современными представлениями о строении атома.

Опираясь на теории Косселя и Льюиса-Ленгмюра, в 1923 – 1929 гг. датский химик Йоханнес Николаус Брэнстед (1879-1947) и англичанин Томас Мартин Лаури (1874-1936) разработали протонную теории кислот и оснований, а Джилберт Льюис расширил представления о кислотах и основаниях, предложив электронную теорию, согласно которой кислота является акцептором, а основание – донором электронных пар.

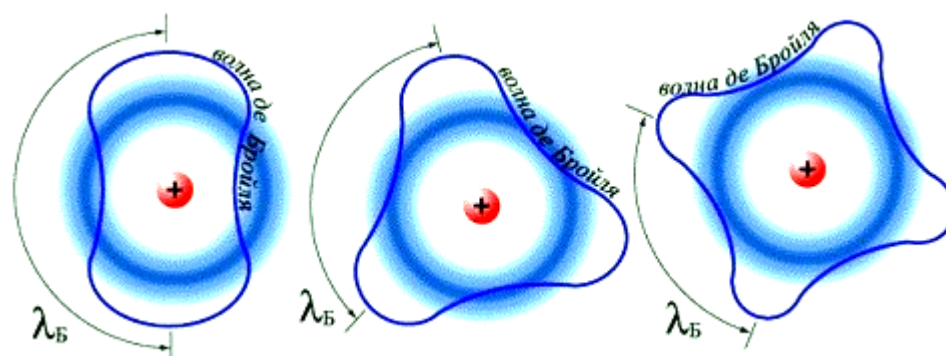
Однако многие вопросы по-прежнему оставались без ответов. Теория Льюиса-Ленгмюра не могла объяснить причины связующего действия электронной пары; помимо этого, имелось множество отклонений от правила октета. Окончательное установление природы связи между атомами оказалось возможным лишь на основании принципиально новых – квантовомеханических – представлений.

## **Квантовая химия**

Для того чтобы объяснить устойчивость атома, Бор соединил в своей модели классические и квантовые представления о движении электрона. Однако искусственность такого соединения была очевидна с самого начала. Развитие квантовой теории привело к изменению классических представлений о структуре материи, движении, причинности, пространстве, времени и т.д., что способствовало коренному преобразованию картины мира. В конце 20-х – начале 30-х годов XX века на основе квантовой теории сформировались принципиально новые представления о строении атома и природе химической связи.

После создания Эйнштейном фотонной теории света (1905) и выведения им статистических законов электронных переходов в атоме (1917) в физике обострилась проблема «волна – частица». Если в XVIII-XIX веках имелись расхождения между различными учеными, которые для объяснения одних и тех же явлений в оптике привлекали либо волновую, либо корпускулярную теорию, то теперь противоречие приобрело принципиальный характер: одни явления (дифракция) интерпретировались с волновых позиций, а другие (фотоэффект) – с корпускулярных. Разрешение этого противоречия предложил в 1924 г. французский физик Луи Виктор Пьер Раймон де Бройль (1892-1987), приписавший волновые

свойства частицам. Распространив идею о двойственной природе света на вещество, де Бройль предположил наличие у материальных частиц волновых свойств, однозначно связанных с массой и энергией. Он показал, что движению электрона может соответствовать некоторая *волна материи*, так же как движению светового кванта соответствует световая волна. Де Бройль предложил объяснить квантовые условия теории Бора с помощью представления о волнах материи. Волна, движущаяся вокруг ядра атома, по геометрическим соображениям может быть только стационарной волной; длина орбиты должна быть кратной целому числу длин волн. Гипотеза де Бройля о наличии у электронов волновых свойств была подтверждена обнаруженным в 1927 г. явлением дифракции электронов: оказалось, что пучок электронов дает дифракционную картину (позже будет обнаружена дифракция атомов и молекул).



**Рисунок 25.** Электроны как «волны де Бройля» (главное квантовое число 2, 3 и 4).

Исходя из идеи де Бройля о волнах материи, немецкий физик Эрвин Шрёдингер (1887-1961) в 1926 г. вывел основное уравнение т.н. *волновой механики*, содержащее *волновую функцию* и позволяющее определить возможные состояния квантовой системы и их изменение во времени. Шрёдингер дал общее правило преобразования классических уравнений в волновые. В рамках волновой механики атом можно было представить в виде ядра, окруженного стационарной волной материи. Волновая функция определяла плотность вероятности нахождения электрона в данной точке.

В том же 1926 г. другой немецкий физик Вернер Карл Гейзенберг (1901-1976) разработал свой вариант квантовой теории атома в виде *матричной механики*, отталкиваясь при этом от сформулированного Бором *принципа соответствия*. Согласно принципу соответствия, законы квантовой физики должны переходить в классические законы, когда квантовая дискретность стремится к нулю (при увеличении квантового числа). В более общем виде принцип соответствия можно

сформулировать следующим образом: новая теория, которая претендует на более широкую область применимости по сравнению со старой, должна включать в себя последнюю как частный случай. Квантовая механика Гейзенберга позволяла объяснить существование стационарных квантованных энергетических состояний и рассчитать энергетические уровни различных систем.

Результаты, к которым приводили методы, используемые в волновой механике Шрёдингера и матричной механике Гейзенберга, оказались одинаковыми, поэтому обе концепции и входят в единую квантовую теорию как эквивалентные.

Однако изначально волновая и матричная механики имели принципиальные различия в подходах. У Шрёдингера частица выступала как чисто волновое образование, т.е. частица есть место волны, в котором сосредоточена наибольшая энергия волны. Интерпретация Шрёдингера представляла собой, по сути, попытку создать более или менее наглядные модели в духе классической физики. Гейзенберг же сформулировал *принцип неопределенности*, в соответствии с которым точность определения координаты частицы обратно пропорциональна точности определения её скорости. Принцип неопределенности указывает на то, что частицы могут вести себя как волны – они как бы "размазаны" в пространстве, поэтому можно говорить не об их точных координатах, а лишь о вероятности их обнаружения в определенном пространстве. Таким образом, квантовая механика фиксировала корпускулярно-волновой дуализм – в одних случаях удобнее частицы считать волнами, в других, наоборот, волны частицами.

С принципом неопределённости поначалу соглашались далеко не все физики; его всеобщему признанию предшествовала довольно длительная дискуссия. Осуществлённая Гейзенбергом и развитая Бором интерпретация квантовой теории получила название *копенгагенской*. В рамках данной интерпретации основным положением квантовой теории выступает *принцип дополненности*, означающий требование применять для получения целостной картины изучаемого объекта взаимоисключающие классы понятий, приборов и исследовательских процедур, которые используются в своих специфических условиях и взаимно дополняют друг друга. Принцип дополненности, таким образом, позволил дополнить классические теории квантовыми, а не противопоставить их друг другу.

Вскоре после того, как Гейзенберг и Шрёдингер разработали квантовую механику, Поль Адриен Моррис Дирак (1902-1984) предложил более общую

теорию, в которой элементы специальной теории относительности Эйнштейна сочетались с волновым уравнением. Уравнение Дирака применимо к частицам, движущимся с произвольными скоростями. Спин и магнитные свойства электрона следовали из теории Дирака без каких бы то ни было дополнительных предположений. Кроме того, теория Дирака предсказывала существование античастиц, таких, как позитрон и антипротон, – двойников частиц с противоположными по знаку электрическими зарядами.

Квантово-механический подход к строению атома привёл к созданию принципиально новых представлений о природе химической связи. Уже в 1927 г. Вальтер Генрих Гейтлер (1904-1981) и Фриц Лондон (1900-1954) начали разрабатывать квантовомеханическую теорию химической связи и выполнили приближённый расчет молекулы водорода. Распространение метода Гейтлера-Лондона на многоатомные молекулы привело к созданию *метода валентных связей*, который разработали в 1928-1931 гг. Лайнус Карл Полинг (1901-1994) и Джон Кларк Слэтер (1900-1976). Основная идея этого метода заключается в предположении, что атомные орбитали сохраняют при образовании молекулы известную индивидуальность. В 1928 г. Полинг предложил *теорию резонанса* и идею *гибридизации атомных орбиталей*, в 1932 г. – новое количественное понятие электроотрицательности и шкалу электроотрицательностей, выразил зависимость между электроотрицательностью и энергией химической связи.

Фридрих Хунд, Роберт Сандерсон Малликен (1896-1986) и Джон Эдвард Леннард-Джонс (1894-1954) в 1929 г. создали основы *метода молекулярных орбиталей*. В основу ММО заложено представление о полной потере индивидуальности атомов, соединившихся в молекулу. Молекула, таким образом, состоит не из атомов, а представляет собой новую систему, образованную несколькими атомными ядрами и движущимися в их поле электронами. Фридрих Хунд предложил также современную классификацию химических связей; в 1931 г. он пришёл к выводу о существовании двух основных типов химических связей – простой, или  $\sigma$ -связи, и  $\pi$ -связи. Эрих Хюккель (1896-1980) распространил метод МО на органические соединения, сформулировав в 1931 г. правило ароматической стабильности ( $4n+2$ ), устанавливающее принадлежность вещества к ароматическому ряду.

Таким образом, в квантовой химии сразу выделились два различных подхода к пониманию химической связи: метод молекулярных орбиталей и метод валентных

связей. Сравнивая эти два метода, нетрудно заметить известные аналогии с теориями структурной химии XIX века – различия этих методов напоминают различия между новой теорией типов и теорией валентности. ММО, как некогда новая теория типов, рассматривает молекулу как принципиально новое, единое образование; МВС, подобно теории валентности, в значительной степени представляет собой аддитивный подход. Поскольку квантово-механическая модель атома оказалась куда менее наглядной, чем классическая, метод ВС как представление, которое, сохранив наглядность, не слишком противоречило истине, приобретает (особенно поначалу) более широкое распространение. Однако, несмотря на различия в подходах, оба метода приводят к практически одинаковым результатам.

Благодаря квантовой механике к 30-м годам XX века в основном был выяснен способ образования связи между атомами (что, кстати говоря, являлось труднейшим вопросом атомизма, начиная от Левкиппа и Демокрита). Кроме того, в рамках квантово-механического подхода получило корректную физическую интерпретацию менделеевское учение о периодичности.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К середине 30-х годов XX века химическая теория приобрела вполне современный вид. Хотя основные концепции химии в дальнейшем стремительно развивались, принципиальных изменений в теории больше не происходило.

Следует отметить, что всё сказанное в предыдущей главе об истории установления строения атома и природы связи между атомами является историей не только и не столько химии, сколько физики и естествознания вообще. Установление делимости атома, квантовой природы излучения, создание теории относительности и квантовой механики представляли собой революционный переворот в понимании окружающих человека физических явлений. Этот переворот коснулся прежде всего микро- и мегамира, что к химии в классическом смысле, казалось бы, не имеет прямого отношения. Однако в этом и заключается одна из особенностей химии XX века: для понимания причин, которыми обусловлены фундаментальные химические законы, потребовалось выйти за пределы предмета химии. Ныне теоретическая химия в значительной степени представляет собой физику (прежде всего термодинамику и атомную физику), "адаптированную" для решения химических задач. В значительной степени именно достижения физики сделали возможными огромные успехи теоретической и прикладной химии в XX столетии.

Изложение содержательной части современной химии в кратком историческом очерке вряд ли возможно вследствие колоссального объёма информации. Быть может, имело бы смысл привести обзор основных этапов, однако этот обзор ни в коей мере не мог бы претендовать на полноту. Химия в XX веке чрезвычайно усложнилась и расширилась по сравнению с классическим периодом. Объём химических знаний стал настолько велик, что составление краткого, в несколько страниц, очерка новейшей истории химии представляет собой сложнейшую задачу, взяться за которую автор настоящей работы не считает для себя возможным.

Тем не менее, необходимо выделить основные черты современной химии, отличающие её от классической химии второй половины XIX века.

Прежде всего, создание надёжного теоретического фундамента привело к значительному росту возможностей прогнозирования свойств вещества. Современная химия немыслима без широкого использования физико-

математического аппарата и разнообразных расчётных методов. Прогностические возможности химии распространяются не только на свойства вещества, основные количественные характеристики которых зачастую могут быть рассчитаны до опыта, но и на условия синтеза этого вещества.

Еще одной особенностью химии в XX веке стало появление большого числа новых аналитических методов, прежде всего физических и физико-химических. Широкое распространение получили рентгеновская, электронная и инфракрасная спектроскопия, магнетохимия и масс-спектрометрия, спектроскопия ЭПР (электронного парамагнитного резонанса) и ЯМР (ядерного магнитного резонанса), рентгеноструктурный анализ и т.п.; список используемых методов чрезвычайно обширен. Новые данные, полученные с помощью физико-химических методов, заставили пересмотреть целый ряд фундаментальных понятий и представлений химии. Сегодня ни одно химическое исследование не обходится без привлечения физических методов, которые позволяют определять состав исследуемых объектов, устанавливать мельчайшие детали строения молекул, отслеживать протекание сложнейших химических процессов.

Для современной химии также стало очень характерным всё более тесное взаимодействие с другими естественными науками. Физическая и биологическая химия стали важнейшими разделами химии наряду с классическими – неорганической, органической и аналитической. Пожалуй, именно биохимия со второй половины XX столетия занимает лидирующее положение в естествознании.

Одновременно с процессом интеграции естественных наук в XX столетии интенсивно протекал и процесс дифференциации самой химии. Хотя границы между вновь выделяющимися разделами химии достаточно условны, коллоидная и координационная химия, кристаллохимия и электрохимия, химия высокомолекулярных соединений и некоторые другие разделы приобретают черты самостоятельных наук.

Все перечисленные особенности современной химии в совокупности способствовали значительному увеличению скорости накопления химических знаний. Объём знаний настолько вырос, что избыток информации стало одной из серьёзных проблем сегодняшней науки.

Неизбежным следствием совершенствования химической теории явились новые успехи практической химии. Из выдающихся достижений химии XX века достаточно упомянуть хотя бы такие, как каталитический синтез аммиака,

получение синтетических антибиотиков и полимерных материалов. Успехи химиков в деле получения вещества с желаемыми свойствами в числе прочих достижений прикладной науки к концу XX столетия привели к коренным преобразованиям в жизни человечества. Химики нашли лекарства от неизлечимых ранее болезней, получили вещества и материалы, использование которых существенно улучшило условия жизни людей. В значительной степени благодаря развитию прикладной химии средняя продолжительность жизни человека за двадцатое столетие выросла практически вдвое.

Впрочем, современная химия дала в руки людей также и эффективные средства сокращения продолжительности человеческой жизни. Достижения науки далеко не всегда используются людьми в благих целях, не всегда результаты практического использования научных открытий оказываются в точности такими, как ожидалось. Всякий успех в деле покорения природы неизбежно влечёт за собой, наряду с выгодами, ещё и появление новых проблем – экологических, этических и т.п., решение которых опять-таки является не в последнюю очередь задачей науки.

Говоря об успехах практического приложения достижений науки, следует подчеркнуть, что история естествознания вообще и химии в частности постоянно подтверждает особую ценность фундаментальных исследований – "знания ради знания". Исторический опыт наглядно свидетельствует, что почти всякое значительное научное открытие в момент своего совершения лишено практической ценности. Однако именно на том, что изучено фундаментальной наукой десятилетия назад, основываются сегодняшние успехи науки прикладной.

Ещё одним важнейшим результатом достижений фундаментальной науки является создание и постоянное совершенствование научной картины мира. Поскольку наши представления о Вселенной создаются индуктивным путём, от частного к общему, научная картина мира непрерывно уточняется и в принципе не может быть окончательно завершённой. Свой вклад в её совершенствование предстоит внести и тем, кому адресован настоящий очерк – сегодняшним студентам-химикам.

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

**Абегг** (Abegg), Рихард Вильгельм Генрих (1869-1910) – немецкий физик, один из авторов концепции электровалентности.

**Авиценна** (Avicenna) – см. Ибн Сина

**Авогадро ди Кваренья** (Avogadro Conte de Quaregna), Амедео (1776-1856) – итальянский физик и химик. Открыл стехиометрический закон, названный его именем; разработал метод определения атомных масс и установил количественный состав многих соединений.

**Агрикола** (Agricola) (Георг Бауэр) (1494-1555) – немецкий алхимик и металлург. Один из создателей технической химии как рационального направления в алхимии. Книги Агриколы более двух веков являлись главным руководством по металлургии, горному и пробирному делу.

**Ал Джилдаки** (первая половина XIV в.) – арабский алхимик.

**Ал Рухави**, Айюб (769-835) – арабский алхимик.

**Аль-Бируни**, Абу-ар-Райхан Мухаммед ибн Ахмед (973-1050) – арабский математик, астроном и алхимик. Одним из первых в арабском мире высказал предположение о том, что Земля вращается вокруг Солнца.

**Альберт Великий** (Albertus Magnus) [настоящее имя Альберт фон Больштедт (von Bollstädt)] (1193-1280) – немецкий философ, теолог и алхимик. Проводил систематизацию и перестройку католического богословия на базе аристотелизма.

**Анаксимандр** (ок. 570-492 до н.э.) – античный греческий философ милетской школы. Одним из первых предположил существование нескольких первоначал тел как разных проявлений первоматерии.

**Анаксимен Милетский** (ок. 585-525 до н.э.) – античный греческий философ милетской школы. Первоначалом тел всех тел считал воздух.

**Аристотель Стагирский** (384-322) – античный греческий философ. Создатель формальной логики, автор многих сочинений по философии и естествознанию. Разработал учение о четырёх элементах-стихиях, составлявшую основную теоретическую базу алхимии.

**Ар-Рази**, Абу Бакр Мухаммед ибн Закарийа (Разес) (864-925) – арабский алхимик. Усовершенствовал ртутно-серную теорию, добавив в неё третий принцип – соль.

**Аррениус** (Arrhenius), Сванте Август (1859-1927) – шведский физикохимик. Автор теории электролитической диссоциации и многих работ в области химической кинетики. Ноб. пр. 1903 г.

**Байер** (Baeyer), Иоганн Фридрих Вильгельм Адольф фон (1835-1917) – немецкий химик-органик, автор многих органических синтезов (напр. индиго), создатель теории напряжений. Ноб. пр. 1905 г.

**Бальмер** (Balmer), Иоганн Якоб (1825-1898) – швейцарский физик, открыватель одной из серий в спектре атома водорода (серия Бальмера).

**Бауэр** (Bauer), Георг – см. Агрикола.

**Бейльштейн** (Beilstein), Фридрих Конрад (1838-1906) – российский химик-органик, автор систематического справочного руководства по органическим соединениям.

**Бекетов**, Николай Николаевич (1827-1911) – русский физикохимик, один из основателей химической динамики.

**Беккерель** (Becquerel), Антуан Анри (1852-1908) – французский физик, открывший радиоактивность солей урана; установил природу  $\beta$ -излучения. Ноб. пр. 1903 г. (совместно с П. Кюри и М. Склодовской-Кюри).

**Бекман** (Beckmann), Эрнст Отто (1853-1923) – немецкий химик; ввёл в практику криоскопический метод определения молекулярных масс, изобрёл дифференциальный термометр (термометр Бекмана).

**Бернулли** (Bernoulli), Даниил (1700-1782) – швейцарский математик и естествоиспытатель. Разрабатывал законы механики жидких и газообразных тел.

**Бертло** (Berthelot), Пьер Эжен Марселен (1827-1907) – французский химик и общественный деятель. Один из основателей термохимии. Автор множества работ в области органической химии, химической кинетики, истории химии; один из ниспровергателей теории витализма. Был министром просвещения и министром иностранных дел Франции.

**Бертолле** (Berthollet), Клод Луи (1748-1822) – французский химик. Один из создателей новой химической номенклатуры. Дискутировал с Ж.Л. Прустом по вопросу о постоянстве состава веществ, основываясь на своей теории, связывающей протекание химических реакций с массами реагентов.

**Берцелиус** (Berzelius), Йёнс Якоб (1779-1848) – шведский химик, создатель символики химических элементов. Систематически занимался изучением состава веществ и определением атомных весов элементов. Внёс большой вклад в современную химическую теорию; создал электрохимическую теорию сродства.

**Бехер** (Becher), Иоганн Иоахим (1635-1682) – немецкий химик. Создал теорию трёх земель (каменистая, жирная и летучая), являющихся составными частями тел, развитием которой стала флогистонная теория горения.

**Био** (Biot), Жан Батист (1774-1862) – французский физик, открывший явление оптической активности веществ.

**Бирингуччо** (Biringuccio), Ваноччо (1480-1539) – итальянский инженер и учёный.

**Бломстранд** (Blomstrand), Кристиан Вильгельм (1826-1897) – шведский химик, один из создателей цепной теории строения комплексных соединений.

**Блэк** (Black), Джозеф (1728-1799) – шотландский физик и химик, один из основателей пневматической химии. Ввёл понятие теплоёмкости и установил существование скрытых теплот плавления и парообразования.

**Бодлендер** (Bodlander), Гвидо (1856-1904) – немецкий физик, один из авторов концепции электровалентности.

**Бойль** (Boyle), Роберт (1627-1691) – английский химик, основатель аналитической химии. Ввёл в химию рациональное понятие химического элемента; сторонник корпускулярной (атомистической) теории.

**Болос Демокритос** (Псевдо-Демокрит) (ок. 200 до н.э.) – александрийский алхимик, одним из первых высказавший идею трансмутации металлов.

**Больцман** (Boltzmann), Людвиг (1844-1906) – австрийский физик, один из основателей статистической физики. Дал статистическое обоснование второго начала термодинамики.

**Бонавентура** (Bonaventura) (Фиданца, Джованни) (1221-1274) – итальянский кардинал, философ-мистик, теолог и алхимик. Как считается, первым получил царскую водку (aqua Regis). Причислен к лику святых в 1482 г.

**Бор** (Bohr), Нильс Хенрик Давид (1885-1962) – датский физик, один из создателей современной физики. Создал теорию атома, сочетающую классические представления с квантовыми. Инициатор разработки копенгагенской интерпретации квантовой механики. Ноб. пр. 1922 г.

**Браун** (Braun), Карл Фердинанд (1850-1918) – немецкий физик. Независимо от А. Ле Шателье сформулировал принцип подвижного равновесия. Ноб. пр. 1909 г. (совместно с Г. Маркони).

**Браунер** (Brauner), Богуслав (1855-1935) – чешский химик; проводил систематические работы по уточнению атомных масс элементов, предложил изменения в периодическую таблицу.

**Брёнстед** (Brønsted), Йоханнес Николаус (1879-1947) – датский физикохимик. Предложил протонную теорию кислот и оснований, развивал теорию кислотно-основного катализа.

**Бройль** (de Broglie), Луи Виктор Пьер Раймон де (1892-1987) – французский физик, автор идеи о волновых свойствах материи. Один из создателей квантовой механики. Ноб. пр. 1929 г.

**Бунзен** (Bunsen), Роберт Вильгельм (1811-1899) – немецкий физик и химик, основоположник спектрального анализа. Разработал основы газового анализа, сконструировал газовую горелку, ледяной калориметр.

**Бургаве** (Boerhaave), Герман (1668-1738) – голландский врач, ботаник и химик. Автор учебника "Основания химии".

**Бутлеров**, Александр Михайлович (1828-1886) – русский химик-органик, создатель теории химического строения органических веществ.

**Бэкон** (Bacon), Роджер (1214-1292) – английский философ, физик, астроном и алхимик.

**Бэкон** (Bacon), Френсис (1561-1626) – английский философ-материалист. Предложил реформу научного метода, основой которого считал эксперимент и его обработку посредством логической индукции.

**Вааге** (Waage), Петер (1833-1900) – норвежский учёный, совместно с К. М. Гульдбергом предложивший закон действующих масс.

**Вальден** (Walden), Пауль (1863-1957) – латышский химик, известный работами по электрохимии и оптической изомерии; открыл т.н. вальденовское обращение.

**Ван Гельмонт** (van Helmont), Ян Баптист (1579-1644) – голландский естествоиспытатель, представитель иатрохимии.

**Ван ден Брук** (van den Broek), Антониус (1870-1926) – голландский физик; выдвинул гипотезу о равенстве положительного заряда ядра атома порядковому номеру элемента в периодической таблице.

**Ван-дер-Ваальс** (van der Waals), Иоганн Дидерик (1837-1923) – голландский физик; вывел уравнение состояния реальных газов. Ноб. пр. 1910 г.

**Вант-Гофф** (van't Hoff), Якоб Генрик (1852-1911) – голландский физикохимик. Создал теорию пространственного расположения атомов в молекуле; открыл законы химической кинетики, вывел ряд законов химической термодинамики. Заложил основы теории разбавленных растворов. Ноб. пр. 1901 г.

**Вёлер** (Wöhler), Фридрих (1800-1882) – немецкий химик; открыл явление изомерии, получил мочевины из цианата аммония. Один из создателей теории сложных радикалов.

**Вернадский**, Владимир Иванович (1863-1945) – российский и советский химик, минералог и кристаллограф, основоположник биогеохимии.

**Вернер** (Werner), Альфред (1866-1919) – швейцарский химик; разработал координационную теорию комплексных соединений. Ноб. пр. 1913 г.

**Вилланова** (de Villanova), Арнальдо де (1240-1313) – испанский врач и алхимик, представитель мистического направления.

**Виллар** (Villard), Поль (1860-1934) – французский физик; открыл гамма-излучение.

**Вильгельми** (Wilhelmy), Людвиг Фердинанд (1812-1864) – немецкий химик, положивший начало химической кинетике исследованием скорости инверсии сахарозы.

**Винклер** (Winkler), Клеменс Александр (1838-1904) – немецкий химик. Открыл предсказанный Менделеевым экзасилиций (германий).

**Вислиценус** (Wislicenus), Иоганн Адольф (1835-1902) – немецкий химик; открыл оптические изомеры молочной кислоты, дал теоретическое объяснение геометрической изомерии.

**Вихерт** (Wiechert), Эмиль (1861-1928) – немецкий физик. Одновременно с Дж. Дж. Томсоном открыл электрон.

**Волластон** (Wollaston), Уильям Гайд (1766-1828) – английский физик. Открыл ультрафиолетовое излучение, сконструировал рефрактометр; разработал учение о химических эквивалентах.

**Вольт** (Volta), Алессандро (1745-1827) – итальянский физик и физиолог, один из основоположников учения об электричестве. Создал химический источник тока (Вольтов столб).

**Вюрц** (Wurtz), Шарль Адольф (1817-1884) – французский химик-органик; разработал универсальный метод синтеза парафинов (реакция Вюрца).

**Галилей** (Galilei), Галилео (1564-1642) – итальянский учёный, один из основоположников научного естествознания. Заложил основы механики, открыл спутники Юпитера, горы на Луне, фазы Венеры и пятна на Солнце. Преследовался инквизицией; осуждён в 1633 г.; реабилитирован в 1992 г.

**Гассенди** (Gassendi), Пьер (1592-1655) – французский философ, математик и астроном. Пропагандировал атомистические взгляды.

**Гаудсмит** (Goudsmit), Сэмюэл Абрахам (1902-1979) – американский физик; совместно с Дж. Уленбеком ввёл понятие спина электрона.

**Гебер** (Geber) – см. Ибн Хайан.

**Гейгер** (Geiger), Ганс Вильгельм (1882-1945) – немецкий физик; изобрёл прибор для регистрации отдельных заряженных частиц (счётчик Гейгера).

**Гейзенберг** (Heisenberg), Вернер Карл (1901-1976) – немецкий физик, один из создателей квантовой механики. Сформулировал принцип неопределённости. Ноб. пр. 1932 г.

**Гей-Люссак** (Gay-Lussac), Жозеф Луи (1778-1850) – французский физик и химик; открыл стехиометрический закон соединения газов (закон Гей-Люссака), усовершенствовал методы элементного и объёмного анализа.

**Гейтлер** (Heitler), Вальтер Генрих (1904-1981) – немецкий физик, один из создателей квантовохимической теории химической связи.

**Гельмгольц** (Helmholtz), Герман Людвиг Фердинанд (1821-1894) – немецкий физик, математик, физиолог и психолог. Дал математическое обоснование закона сохранения энергии; работы по электромагнетизму, оптике и акустике.

**Гераклит Эфесский** (ок. 540-480 до н.э.) – античный греческий философ.

**Герике** (von Guericke), Отто фон (1602-1686) – немецкий физик; изобрёл воздушный насос, электрическую машину; обнаружил электростатическое отталкивание.

**Герлах** (Gerlach), Вальтер (1889-1979) – немецкий физик. Совместно с О. Штерном экспериментально доказал квантование магнитного момента атома.

**Гесс** (Hess), Герман Иванович (Герман Генрих) (1802-1850) – российский химик; один из основоположников термохимии. Открыл 1-й закон термохимии (закон Гесса), развивал стехиометрическую теорию катализа.

**Гиббс** (Gibbs), Джозайя Уиллард (1839-1903) – американский физик, один из создателей химической термодинамики и статистической физики. Создал теорию термодинамических потенциалов, теорию адсорбции.

**Гитон де Морво** (Guyton de Morveau), Луи Бернар (1737-1816) – французский химик; один из создателей новой химической номенклатуры.

**Гитторф** (Hittorf), Иоганн Вильгельм (1824-1914) – немецкий физик, открывший одновременно с У. Круксом катодные лучи.

**Глаубер** (Glauber), Иоганн Рудольф (1604-1670) – немецкий врач и алхимик, сторонник иатрохимии.

**Гмелин** (Gmelin), Леопольд (1788-1853) – немецкий химик, автор "Учебника теоретической химии". Предложил таблицу, систематизирующую элементы в соответствии с их атомными весами и химическими свойствами.

**Гольдштейн** (Goldstein), Эуген (1850-1930) – немецкий физик; открыл каналовые лучи.

**Гофман** (Hofmann), Август Вильгельм (1818-1892) – немецкий химик. Выполнял множество синтетических работ в области органической химии; первым начал использовать шаростержневые модели органических молекул.

**Гофман** (Hofmann), Фридрих (1660-1742) – немецкий химик; предложил химическую теорию образования растворов.

**Гротгус** (von Grotthgus), Теодор фон (1785-1822) – немецкий химик; сформулировал первую теорию электролиза и закон фотохимии (закон Гротгуса).

**Грэм** (Graham), Томас (1805-1869) – английский химик, один из основоположников коллоидной химии.

**Гук** (Hooke), Роберт (1635-1703) – английский естествоиспытатель. Предположил участие в горении составной части воздуха, которая находится в связанном состоянии в селитре. Установил клеточное строение тканей и ввёл термин "клетка".

**Гульдберг** (Guldberg), Като Максимилиан (1836-1902) норвежский физикохимик; сформулировал совместно с П. Вааге закон действующих масс и разработал его молекулярно-кинетическую интерпретацию.

**Гюйгенс** (Huygens), Христиан (1629-1695) – голландский естествоиспытатель. Изобрёл маятниковые часы, установил законы колебаний маятника, создал волновую теорию света, открыл кольцо Сатурна.

**Дальтон** (Dalton), Джон (1766-1844) – французский физик и химик. Открыл законы кратных отношений и парциальных давлений, создал атомно-молекулярную теорию, ввёл понятие атомной массы и провёл первые определения атомных масс.

**Дёберейнер** (Döbereiner), Иоганн Вольфганг (1780-1849) – немецкий химик, открывший закон триад. Исследовал каталитические свойства платины.

**Дебре** (Debray), Анри Жюль (1827-1888) – французский химик; изучал обратимые реакции с участием газообразных веществ.

**Дезорм** (Desormes), Шарль Бернар (1777-1862) – французский химик-технолог; вместе с Н. Клеманом первым описал явление катализа.

**Декарт** (Descartes), Рене (Картезий) (1596-1650) – французский философ, физик и математик. Заложил основы аналитической геометрии, дал понятия функции и переменной величины.

**Делла Порта** (della Porta), Джованни Батиста (1535-1615) – итальянский естествоиспытатель, основатель Академии тайн природы.

Демокрит (ок. 460-370 до н.э.) – античный греческий философ-атомист, основоположник материалистической философии.

**Джоуль** (Joule), Джеймс Прескотт (1818-1889) – английский физик, один из авторов первого начала термодинамики. Выполнял ставшие классическими исследования по физике и акустике, механической теории теплоты.

**Диоскорид** (Dioscorides) Педаний (I век н.э.) – древнеримский врач. Систематически описал лекарственные средства растительного, животного и минерального происхождения; заложил основы систематики растений.

**Дирак** (Dirac), Поль Адриен Морис (1902-1984) – английский физик, один из создателей квантовой механики. Разработал квантовую статистику, релятивистскую теорию движения электрона. заложил основы квантовой электродинамики и квантовой теории гравитации. Ноб. пр. 1933 г.

**Дьюар** (Dewar), Джеймс (1842-1923) – английский физик и химик; изобрёл т.н. сосуд Дьюара и (совместно с Ф. О. Эйбелом) кордит, предложил свой вариант структурной формулы бензола.

**Дэви** (Davy), Гемфри (1788-1829) – английский химик, основоположник электрохимии. Первым выделил щелочные и щелочноземельные металлы, разработал электрохимическую теорию сродства.

**Дюгем** (Duhem), Пьер Морис (1861-1916) – французский физик; вывел уравнение изотермы химической реакции.

**Дюлонг** (Dulong), Пьер Луи (1785-1838) – французский физик и химик, открывший совместно с А. Т. Пти закон удельных теплоёмкостей.

**Дюма** (Dumas), Жан Батист Андрэ (1800-1884) – французский химик; описал явление металепсии, создал теорию типов, предложил метод определения плотности паров.

**Жерар** (Gerhardt), Шарль Фредерик (1816-1856) – французский химик, один из создателей новой теории типов и унитарной концепции молекулы. Сформулировал понятие гомологии как общей закономерности органических соединений, предложил разграничение понятий "атом", "молекула" и "эквивалент".

**Зоммерфельд** (Sommerfeld), Арнольд Иоганн Вильгельм (1868-1951) – немецкий физик. Уточнил модель атома Бора, введя в неё эллиптические орбиты и побочное квантовое число.

**Зосим Панополит** (ок. 300) – александрийский алхимик. Написал 28-томную энциклопедию, сочетающую технологические рецепты с мистическими рассуждениями. Первым употребил термин "химия".

**Ибн Сина**, Абу Али аль Хусейн ибн Абдаллах (Авиценна) (980-1037) – персидский врач и философ. Его энциклопедия медицины "Канон врачебной науки" много веков являлась обязательным руководством арабских и европейских врачей. Отрицал возможность трансмутации металлов.



**Ибн Хайан**, Абу Муса Джабир (Гебер) (721-815) – арабский алхимик, создатель ртутно-серной теории происхождения металлов.

**Йёргенсен** (Jørgensen), Софус Мадс (1837-1914) – датский химик, один из создателей цепной теории строения комплексных соединений.

**Кавендиш** (Cavendish), Генри (1731-1810) – английский физик и химик, один из создателей пневматической химии. Открыл водород и углекислый газ, определил состав воздуха.

**Канниццаро** (Cannizzaro), Станислао (1826-1910) – итальянский химик. Разграничил понятия "атом", молекула" и "эквивалент".

**Карлайл** (Carlisle), Энтони (1768-1840) – английский химик; совместно с У. Николсоном разложил воду электролизом.

**Карно** (Carnot), Никола Леонар Сади (1796-1832) – французский физик и инженер, основоположник термодинамики.

**Кекуле фон Штрадолиц** (Kekule von Stradonitz), Фридрих Август (1829-1896) – немецкий химик-органик. Вместе с Г. Кольбе доказал четырёхвалентность углерода, создал теорию валентности, предложил циклическую формулу бензола.

**Кеплер** (Kepler), Иоганн (1571-1630) – немецкий астроном. Открыл законы движения планет (законы Кеплера) и привёл гелиоцентрическую модель Солнечной системы в соответствие с опытными данными. Заложил основы теории затмений.

**Кирхгоф** (Kirchhoff), Густав Роберт (1824-1887) – немецкий физик. Совместно с Р. Бунзеном разработал метод спектрального анализа; выполнил ряд важных работ в области термодинамики. Ввёл понятие абсолютно чёрного тела и открыл закон излучения (закон Кирхгофа).

**Кирхгоф** (Kirchhoff), Константин Готлиб Сигизмунд (1764-1833) – российский химик. Открыл реакцию превращения крахмала в глюкозу в присутствии кислоты и фермента амилазы.

**Клапейрон** (Clapeyron), Бенуа Поль Эмиль (1799-1864) – французский физик; вывел уравнение состояния идеального газа и уравнение, связывающее температуру фазового перехода с давлением (уравнение Клапейрона-Клаузиуса).

**Клаузиус** (Clausius), Рудольф Юлиус Иммануил (1822-1888) – немецкий физик. Сформулировал второе начало термодинамики, ввёл понятия "энтропии" и "внутренней энергии". Разрабатывал кинетическую теорию газов, предложил гипотезу "тепловой смерти Вселенной".

**Клеман** (Clement), Никола (1779-1842) – французский химик; вместе с Ш. Дезормом первым описал явление катализа.

**Кольбе** (Kolbe), Адольф Вильгельм Герман (1818-1884) – немецкий химик-органик. Вместе с Ф. А. Кекуле доказал четырёхвалентность углерода; предсказал существование вторичных и третичных одноатомных спиртов, разработал методы синтеза многих соединений.

**Комптон** (Compton), Артур Холли (1892-1962) – американский физик. Открыл рассеяние гамма- и рентгеновского излучения на свободных электронах, сопровождающееся увеличением длины волны излучения (эффект Комптона); ввёл в модель атома Бора-Зоммерфельда спиновое квантовое число. Ноб. пр. 1927 г.

**Коперник** (Copernik, Copernicus), Николай (1473-1543) – польский астроном, создатель гелиоцентрической системы мира.

**Коссель** (Kossel), Вальтер (1888-1956) – немецкий физик, создатель теории ионной связи.

**Кренинг** (Krönig), Август Карл (1822-1879) – немецкий физик; совместно с Р. Клаузиусом разработал кинетическую теорию теплоты.

**Крукс** (Crookes), Уильям (1832-1919) – английский физик. Открыл катодные лучи, разрабатывал гипотезу об эволюции химических элементов.

**Крум Браун** (Crum Brown), Александер (1838-1922) – шотландский химик; одним из первых начал использовать структурные формулы органических соединений.

**Ксенофан** (ок. 565-473 до н.э.) – античный греческий философ; считал первоначалом всех вещей землю.

**Купер** (Couper), Арчибальд Скотт (1831-1892) – английский (шотландский) химик; одновременно с Ф. А. Кекуле предложил теорию валентности.

**Кюри** (Curie), Пьер (1859-1906) – французский химик; автор многих работ по изучению магнитных и электрических свойств вещества. Изучал радиоактивность урана, совместно с М. Склодовской-Кюри открыл радий и полоний. Ноб. пр. 1903 г.

**Лавуазье** (Lavoisier), Антуан Лоран (1743-1794) – французский химик. Автор кислородной теории горения, один из авторов новой химической номенклатуры. Открыл закон сохранения вещества, предложил первый список химических элементов, начал систематическое изучение теплот химических реакций. Автор учебника "Элементарный курс химии". Труды Лавуазье совершили в химии переворот, именуемый "химической революцией".

**Ладенбург** (Ladenburg), Альберт (1841-1911) – немецкий химик-органик. Предложил один из вариантов структуры бензола (призман).

**Лайман** (Lyman), Теодор (1874-1954) – американский физик, открыватель одной из серий в спектре атома водорода (серия Лаймана).

**Лаплас** (de Laplace), Пьер Симон де (1749-1827) – французский астроном, математик, физик и химик. Написал классические труды по теории вероятностей и небесной механике. Совместно с А. Л. Лавуазье начал систематическое изучение теплот химических реакций.

**Лаури** (Lowry), Томас Мартин (1874-1936) – английский химик. Вместе с Й. Брэнстедом разработал протонную теорию кислот и оснований.

**Лауэ** (von Laue), Макс Теодор Феликс фон (1879-1960) – немецкий физик. Предложил эксперимент, доказавший волновую природу рентгеновского излучения, разработал теорию дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Ноб. пр. 1914 г.

**Ле Бель** (Le Bel), Жозеф Ашиль (1847-1930) – французский химик; одновременно с Вант-Гоффом предложил теорию тетраэдрического атома углерода.

**Ле Шателье** (Le Chatelier), Анри Луи (1850-1936) – французский физикохимик; сформулировал термодинамический принцип подвижного равновесия (принцип Ле Шателье – Брауна).

**Левкипп** (ок. 500-440 до н.э.) – античный греческий философ. Ввел в философию понятие атома как последнего предела делимости материи.

**Лекок де Буабодран** (Lecoq de Boisbaudran), Поль Эмиль (1838-1912) – французский химик, открывший первый из элементов, предсказанных Менделеевым – галлий (экаалюминий).

**Лемери** (Lemery), Николя (1645-1715) – французский химик, врач и фармацевт; автор учебника "Курс химии".

**Ленард** (von Lenard), Филипп Эдуард Антон фон (1862-1947) – немецкий физик; исследовал природу и свойства катодных лучей, предложил модель строения атома. Ноб. пр. 1905 г.

**Ленгмюр** (Lengmuir), Ирвинг (1881-1957) – американский физик и химик; разработал теорию ковалентной связи, теорию адсорбции. Ноб. пр. 1932 г.

**Леннард-Джонс** (Lennard-Jones), Джон Эдвард (1894-1954) – английский физик, один из создателей метода молекулярных орбиталей.

**Либавий** (Libavius), Андреас (1550-1616) – немецкий алхимик и врач, последователь Парацельса.

**Либих** (von Liebig), Иоганн Юстус фон (1803-1873) – немецкий химик. Вместе с Ф. Вёлером открыл явление изомерии и создал теорию сложных радикалов. Один из создателей агрохимии.

**Локьер** (Lockyer), Джозеф Норман (1836-1920) – английский астрофизик. Открыл (одновременно с П. Жансеном) в спектре хромосферы и протуберанцев Солнца линию неизвестного элемента, названного позднее гелием; показал, что звёзды состоят в основном из водорода, предложил идею эволюции химических элементов.

**Ломоносов**, Михаил Васильевич (1711-1765) – русский учёный-энциклопедист. Основатель Московского университета. Разрабатывал корпускулярную концепцию химических элементов, кинетическую теорию теплоты.

**Лондон** (London), Фриц (1900-1954) – немецкий физик, один из создателей квантовохимической теории химической связи.

**Лоран** (Laurent), Огюст (1808-1853) – французский химик, один из создателей новой теории типов и унитарной концепции молекулы.

**Лукреций**, Тит Лукреций Кар (Titus Lucretius Carus), (95-55 до н.э.) – древнеримский поэт и философ-атомист.

**Луллий** (Lullius), Раймунд (1235-1315) – философ, теолог, поэт и алхимик.

**Льюис** (Lewis), Джилберт Ньютон (1875-1946) – американский физикохимик; предложил теорию кубического атома (ковалентной связи) и способ изображения связей (формулы Льюиса), разработал электронную теорию кислот и оснований.

**Майер** (von Mayer), Юлиус Роберт фон (1814-1878) – немецкий физик и врач; установил соотношение между теплотой и работой (первое начало термодинамики).

**Макёр** (Macquer), Пьер Жозеф (1718-1784) – французский химик, автор популярного учебника "Элементы химии" и "Химического словаря".

**Максвелл** (Maxwell), Джеймс Клерк (1831-1879) – английский физик; один из основателей статистической физики, создатель классической электродинамики.

**Малликен** (Mulliken), Роберт Сандерсон (1896-1986) – американский физик; один из создателей метода молекулярных орбиталей. Ноб. пр. 1966 г.

**Малюс** (Malus), Этьен Луи (1775-1812) – французский физик; открыл явление поляризации света.

**Марковников**, Владимир Васильевич (1837-1904) – русский химик-органик; сформулировал правила о направлении реакций замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации в зависимости от химического строения (правила Марковникова).

**Марсден** (Marsden), Эрнст (1889-1970) – американский физик; совместно с Резерфордом и Гейгером провёл опыты по рассеянию альфа-частиц.

**Мейер** (Meuer), Юлиус Лотар (1830-1895) – немецкий химик; предложил в 1860-е гг. несколько вариантов таблицы химических элементов; построил кривую зависимости атомного объёма от атомной массы.

**Мейоу** (Mayow), Джон (1645-1679) – английский химик; предположил участие в горении составной части воздуха, которая находится в связанном состоянии в селитре.

**Менделеев**, Дмитрий Иванович (1834-1907) – русский химик; создал периодическую таблицу и Периодический закон химических элементов, разрабатывал химическую теорию растворов.

**Меншуткин**, Николай Александрович (1849-1907) – русский химик; изучал влияние на реакционную способность соединения его химического строения и природы растворителя.

**Милликен** (Milliken), Роберт Эндрюс (1868-1953) – американский физик. Точно измерил заряд электрона, экспериментально проверил квантовую теорию фотоэффекта. Ноб. пр. 1923 г.

**Мичерлих** (Mitscherlich), Эйльгард (1794-1863) – немецкий химик; открыл закон изоморфизма, сделал ряд обобщений в химии каталитических процессов.

**Мозли** (Moseley), Генри Гвин Джефрис (1887-1915) – английский физик; установил, что частота характеристического рентгеновского излучения находится в линейной зависимости от целочисленной величины – атомного номера, который совпадает с номером элемента в периодической таблице (закон Мозли).

**Нагаока**, Хантаро (1865-1950) – японский физик; выдвинул планетарную модель атома.

**Нернст** (Nernst), Вальтер Герман (1864-1941) – немецкий физикохимик. Разработал теорию гальванического элемента, вывел третье начало термодинамики. Ноб. пр. 1920 г.

**Николсон** (Nicholson), Уильям (1753-1815) – английский химик; совместно с Э. Карлайлом разложил воду электролизом.

**Нильсон** (Nilson), Ларс Фредерик (1840-1899) – шведский химик, открывший менделеевский экабор (скандий).

**Ньюлендс** (Newlands), Джон Александр Рейна (1837-1898) – английский химик; предложил закон октав и таблицу химических элементов.

**Ньютон** (Newton), Исаак (1643-1727) – английский физик и математик, создатель теоретических основ механики и астрономии. Он открыл закон всемирного тяготения, разработал (наряду с Г. Лейбницем) дифференциальное и интегральное исчисления, изобрел зеркальный телескоп и был

автором важнейших экспериментальных работ по оптике. Ньютон по праву считается создателем "классической физики".

**Оддо** (Oddo), Джузеппе (1865-1954) – итальянский химик, создатель теории мезогидрии.

**Одлинг** (Odling), Уильям (1829-1921) – английский химик; один из создателей понятия "валентность"; предложил несколько вариантов таблицы химических элементов.

**Оствальд** (Ostwald), Вильгельм Фридрих (1853-1932) – немецкий химик, один из основателей физической химии. Вывел ряд законов химического равновесия и химической кинетики, разрабатывал физическую теорию растворов. Основал первую в мире кафедру физической химии в Лейпцигском университете. Ноб. пр. 1909 г.

**Парацельс** (Paracelsus) (Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм) (1493-1541) – немецкий врач и алхимик, основоположник иатрохимии – рационального направления в алхимии.

**Паскаль** (Pascal), Блез (1623-1662) – французский математик, естествоиспытатель и философ; открыл основные законы гидростатики, доказал существование атмосферного давления.

**Пастер** (Pasteur), Луи (1822-1895) – французский химик и биолог, основоположник иммунологии и микробиологии.

**Паули** (Pauli), Вольфганг Эрнст (1900-1958) – швейцарский физик-теоретик. Сформулировал один из важнейших принципов современной теоретической физики (принцип Паули). Работы в области квантовой электродинамики, ядерной физики, магнетизма. Ноб. пр. 1945 г.

**Пашен** (Paschen), Фридрих (1865-1947) – немецкий физик, открыватель одной из серий спектральных линий атома водорода (серия Пашена).

**Перрен** (Perrin), Жан Батист (1870-1942) – французский физик; обнаружил отклонение катодных лучей в электрическом поле, выдвинул гипотезу о ядерно-планетарном устройстве атома. Провёл исследования броуновского движения, окончательно доказавшие существование молекул. Ноб. пр. 1926 г.

**Петтенкофер** (Pettenkoffer), Макс фон (1818-1901) – немецкий врач и естествоиспытатель.

**Пифагор Самосский** (ок. 570- 500 до н.э.) – античный греческий математик и философ.

**Планк** (Planck), Макс Карл Эрнст Людвиг (1858-1947) – немецкий физик. Автор квантовой гипотезы. Вывел закон излучения (закон Планка), ряд закономерностей термодинамики и теории относительности. Ноб. пр. 1918 г.

**Платон** (Plato) (428-348 до н.э.) – античный греческий философ, основатель Афинской Академии. Основоположник философского идеализма: идеи – вечные и неизменные прообразы вещей, вещи – подобие и отражение идей.

**Плиний Старший**, Гай Плиний Секунд (Gaius Plinius Secundus Maior) (ок. 23-79 н.э.) – римский писатель, учёный и государственный деятель, автор 37-томной «Естественной истории».

**Плюккер** (Plücker), Юлиус (1801-1868) – немецкий физик; начал исследования электрических разрядов в вакууме, приведшие к открытию В. Гитторфом и У. Круксом катодных лучей.

**Полинг** (Pauling), Лайнус Карл (1901-1994) – американский физик и химик. Разрабатывал квантово-механическую теорию химической связи, совместно с Д. К. Слэтером создал метод валентных связей, предложил теории резонанса и мезомерии, понятие гибридизации орбиталей и шкалу электроотрицательностей. Исследовал строение белков. Ноб. пр. 1954 и 1962 гг.

**Праут** (Prout), Уильям (1785-1850) – английский химик; предложил гипотезу о протиле.

**Пристли** (Priestley), Джозеф (1733-1804) – английский философ и химик; открыл кислород, монооксид азота, монооксид углерода и диоксид серы.

**Пруст** (Proust), Жозеф Луи (1754-1826) – французский химик; открыл закон постоянства состава химических соединений.

**Пти** (Petit), Алексис Терез (1791-1820) – французский химик; совместно с П. Дюлонгом открыл закон удельных теплоёмкостей.

**Птолемей** (Ptolemaios), Клавдий (ок. 90-160) – древнегреческий учёный; разработал математическую теорию движения планет (геоцентрическая система Птолемея).

**Пуанкаре** (Poincaré), Жюль Анри (1854-1912) – французский математик, физик и философ. Независимо от А. Эйнштейна развил математические следствия постулата относительности.

**Разес** (Rhazes) – см. Ар-Рази.

**Рамзай** (Ramsay), Уильям (1852-1916) – английский физик и химик; открыл аргон и его аналоги, выделил гелий. Ноб. пр. 1904 г.

**Рауль** (Raoult), Франсуа Мари (1830-1901) – французский химик; открыл закон упругости пара растворов и закон криоскопии.

**Резерфорд** (Rutherford), Даниил (1749-1819) – шотландский химик, один из основоположников пневматической химии; открыл азот.

**Резерфорд** (Rutherford), Эрнест (1871-1937) – английский физик; Заложил основы современного учения о радиоактивности и теории строения атома. Показал, что уран испускает два вида лучей, и назвал их альфа- и бета-лучами. Совместно с Ф. Содди разработал основные положения теории радиоактивного распада. Экспериментально доказал существование в атоме положительно заряженного ядра и предложил планетарную модель атома. Осуществил первое искусственное превращение элементов. Ноб. пр. 1908 г.

**Рей** (Rey), Жан (1583-1645) – французский химик и врач; сформулировал постулат "все тела тяжелы".

**Рёнтген** (Röntgen), Вильгельм Конрад (1845-1923) – немецкий физик; открыл рентгеновское излучение, исследовал его свойства. Ноб. пр. 1901 г.

**Реомюр** (Réaumur), Рене Антуан (1683-1757) – французский естествоиспытатель; автор работ по физиологии, биологии; предложил температурную шкалу (шкала Реомюра).

**Рихтер** (Richter), Иеремия Вениамин (1762-1807) – немецкий химик. Один из основателей учения о стехиометрии; открыл закон эквивалентов.

**Розе** (Rose), Генрих (1795-1864) – немецкий химик и фармаколог; изучал обратимые реакции.

**Румфорд** (Rumford), Бенджамин (1753-1814) – английский естествоиспытатель; экспериментально обосновал предположение о том, что теплота является формой движения.

**Сала** (Sala), Анджело (1576-1637) – итальянский иатрохимик и врач.

**Сведберг** (Svedberg), Теодор (1884-1971) – шведский физикохимик. Доказал химическую тождественность изотопов – продуктов радиоактивного распада; экспериментально подтвердил теорию броуновского движения. Ноб. пр. 1926 г.

**Сен Жилль** (de Saint-Gilles), Луи Пеан де (1832-1863) – французский химик; совместно с М. Бертло изучал обратимые реакции.

**Сент-Клер Девиль** (Sainte-Claire Deville), Анри Этьенн (1818-1881) – французский химик; исследовал термическую диссоциацию веществ.

**Сиджвик** (Sidgwick), Невилл Винсент (1873-1955) – английский химик; распространил представления о ковалентности на неорганические и координационные соединения.

**Склодовская-Кюри** (Skłodowska-Curie), Мария (1867-1934) – французский физик и химик; совместно с П. Кюри изучала радиоактивность урана, открыла радий и полоний. Нобелевские премии 1903 и 1911 гг.

**Слэтер** (Slater), Джон Кларк (1900-1976) – американский физик-теоретик. Разрабатывал квантовую теорию атомов, молекул, твёрдого тела; один из создателей метода валентных связей.

**Содди** (Soddy), Фредерик (1877-1956) – английский физик и химик; совместно с Э. Резерфордом разработал основные положения теории радиоактивного распада. Создал систему изотопов и сформулировал (одновременно с К. Фаянсом) закон сдвига. Ноб. пр. 1921 г.

**Стас** (Stas), Жан Серве (1813-1891) – бельгийский химик; в 1860-х гг. выполнил очень точные определения атомных масс химических элементов.

**Стоуни** (Stoney), Джордж Джонстон (1826-1911) – ирландский физик и математик. Высказал идею о элементарных электрических зарядах, связанных с атомами, для которых предложил термин "электрон".

**Тахений** (Tachenius), Отто (1620-1699) – немецкий врач и алхимик, представитель иатрохимии. Предлагал два новых универсальных принципа – кислоту и щелочь – в качестве составных частей солей.

**Тенар** (Thenard), Луи Жак (1777-1857) – французский химик; доказал элементарность натрия, калия, иода и хлора, а также то, что хлороводородная и иодоводородная кислоты не содержат кислорода. Открыл пероксид водорода; обнаружил каталитическое действие твердых тел на разложение пероксида водорода.

**Томпсон** (Thompson), Бенджамин (1753-1814) – см. Румфорд.

**Томсен** (Thomsen), Ханс Петер Юрген Юлиус (1826-1909) – датский химик; одновременно с М. Бертло предложил принцип максимальной работы (принцип Бертло-Томсена).

**Томсон** (Thomson) (лорд Кельвин), Уильям (1824-1907) – английский физик. Сформулировал второе начало термодинамики, ввёл абсолютную термометрическую шкалу; разрабатывал кинетическую теорию теплоты и термодинамическую теорию термоэлектрических явлений. Предложил модель строения атома.

**Томсон** (Thomson), Джозеф Джон (1856-1940) – английский физик. Открыл электрон (одновременно с Э. Вихертом); дал объяснение непрерывного спектра рентгеновского излучения, установил природу положительных ионов, предложил модель строения атома. Ноб. пр. 1906 г.

**Торричелли** (Torricelli), Эванджелиста (1608-1647) – итальянский физик и математик; изобрёл ртутный барометр, открыл вакуум и атмосферное давление.

**Уатт** (Watt), Джеймс (1736-1819) – английский естествоиспытатель и изобретатель; изучал свойства водяного пара; изобрёл универсальную паровую машину.

**Уильямсон** (Williamson), Александер Уильям (1824-1904) – английский химик; исследовал обратимые реакции и состояние химического равновесия.

**Уленбек** (Uhlenbeck), Джордж Юджин (1900-1988) – американский физик голландского происхождения; совместно с С. Гаудсмитом ввёл понятие спина электрона.

**Фалес** Милетский (ок. 625-547 до н.э.) – античный греческий философ, родоначальник греческой философии, основатель милетской школы. Считал все тела проявлением единой первостихии – воды.

**Фарадей** (Faraday), Майкл (1791-1867) – английский физик и химик. Открыл явление электромагнитной индукции и законы электролиза; проводил работы по получению сжиженных газов.

**Фаянс** (Fajans), Казимир (1887-1975) – американский физикохимик. Сформулировал правила смещения при радиоактивном распаде (закон сдвига Содди-Фаянса); установил ряд закономерностей адсорбционных процессов.

**Фишер** (Fischer), Эмиль Герман (1852-1919) – немецкий химик-органик, основоположник химии природных соединений. Синтезировал многие сахара, глюкозиды, полипептиды; исследовал белки и ферменты, предложил методы анализа и разделения аминокислот, номенклатуру углеводов. Ноб. пр. 1902 г.

**Франкленд** (Frankland), Эдуард (1825-1899) – английский химик; открыл металлоорганические соединения, ввёл понятие "соединительной силы" атомов, послужившее основой для создания теории валентности.

**Френель** (Fresnel), Огюстен Жан (1788-1827) – французский физик; выполнил основополагающие работы в области волновой оптики.

**Фуркруа** (Fourcroy), Антуан Франсуа де (1755-1809) – французский химик; один из создателей новой химической номенклатуры.

**Хазини**, Абд ар-Рахман – арабский алхимик.

**Хунд** (Hund), Фридрих (1896-1986) – немецкий физик; сформулировал правила заполнения электронных оболочек (правило Хунда); работал в области магнетизма и спектроскопии.

**Хюккель** (Hückel), Эрих (1896-1980) – немецкий физик; распространил квантово-химический метод молекулярных орбиталей на органические соединения, сформулировал правило ароматической стабильности.

**Чедвик** (Chadwick), Джеймс (1891-1974) – английский физик; экспериментально определил ядерные заряды ряда атомов, открыл нейтрон, занимался исследованием цепной ядерной реакции. Ноб. пр. 1935 г.

**Шанкуртуа** (Beguier de Chancourtois), Александр Эмиль Бегуйе де (1820-1886) – французский химик; предложил винтовой график элементов, расположенных в порядке возрастания атомных весов.

**Шееле** (Scheele), Карл Вильгельм (1742-1786) – шведский химик; впервые получил многие химические элементы и соединения.

**Шрёдингер** (Schrödinger), Эрвин (1887-1961) – австрийский физик, один из создателей квантовой механики. Вывел основное уравнение волновой механики, содержащее волновую функцию и позволяющее определить возможные состояния квантовой системы и их изменение во времени. Ноб. пр. 1933 г.

**Шталь** (Stahl), Георг Эрнст (1660-1734) – немецкий химик, создатель теории флогистона.

**Штарк** (Stark), Иоганнес (1874-1957) – немецкий физик; открыл расщепление спектральных линий в электрическом поле (эффект Штарка), ввёл понятие о валентных электронах. Ноб. пр. 1919 г.

**Штерн** (Stern), Отто (1888-1969) – немецкий физик. Совместно с В. Герлахом экспериментально доказал квантование магнитного момента атома, открыл дифракцию атомов и молекул, измерил магнитный момент протона. Ноб. пр. 1943.

**Штреккер** (Strecker), Адольф Фридрих Людвиг (1822-1871) – немецкий химик-органик; изучал аминокислоты; разработал систему, описывающую закономерности количественных соотношений между атомными массами.

**Эйнштейн** (Einstein), Альберт (1879-1955) – немецкий физик; разработал общую и специальную теорию относительности, создал квантовую теорию фотоэффекта, фотонную теорию света, вывел статистические законы электронных переходов в атоме. Ноб. пр. 1921 г.

**Эмпедокл** Агригентский (ок. 490-430 до н.э.) – античный греческий философ. "Корни" всего сущего в натурфилософии Эмпедокла – четыре вечных неизменных первоначала (земля, вода, огонь и воздух).

**Эпикур** (341-270) – античный греческий философ-атомист. Предположил ограниченность числа форм атомов.

**Юнг** (Young), Томас (1773-1829) – английский физик и астроном, один из создателей волновой теории света. Сформулировал принцип интерференции, высказал идею о поперечности световых волн, ввёл характеристику упругости тел (модуль Юнга).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### Общепринятые даты и авторы открытий химических элементов

Номер	Название элемента	Дата открытия	Авторы открытия
1	Водород	1766	Г. Кавендиш
2	Гелий	1868	Н. Локьер, Ж. Жансен
3	Литий	1817	И. Арфведсон
4	Бериллий	1798	Л. Воклен
5	Бор	1808	Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар
6	Углерод	-	Известен с древности
7	Кислород	1774	Дж. Пристли, К. Шееле
8	Азот	1772	Д. Резерфорд
9	Фтор	1771	К. Шееле
10	Неон	1898	У. Рамзай, М. Траверс
11	Натрий	1807	Г. Дэви
12	Магний	1808	Г. Дэви
13	Алюминий	1825	Х. Эрстед
14	Кремний	1823	Й. Берцелиус
15	Фосфор	1669	Х. Брандт
16	Сера	-	Известна с древности
17	Хлор	1774	К. Шееле
18	Аргон	1894	У. Рамзай, В. Рэлей
19	Калий	1807	Г. Дэви
20	Кальций	1808	Г. Дэви
21	Скандий	1879	Л. Нильсон
22	Титан	1795	М. Клапрот
23	Ванадий	1830	А. Сефстрем
24	Хром	1797	Л. Воклен
25	Марганец	1774	К. Шееле
26	Железо	-	Известно с древности
27	Кобальт	1735	Г. Брандт
28	Никель	1751	А. Кронштедт
29	Медь	-	Известна с древности
30	Цинк	-	Получен в средние века
31	Галлий	1875	П. Лекок де Буабодран
32	Германий	1886	К. Винклер
33	Мышьяк	-	Получен в средние века
34	Селен	1817	Й. Берцелиус
35	Бром	1826	А. Балар



36	Криптон	1898	У. Рамзай, М. Траверс
37	Рубидий	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф
38	Стронций	1790	А. Крауфорд
39	Иттрий	1794	Ю. Гадолин
40	Цирконий	1789	М. Клапрот
41	Ниобий	1801	Ч. Хэтчет
42	Молибден	1778	К. Шееле
43	Технеций	1937	К. Перье, Э. Сегре
44	Рутений	1844	К. К. Клаус
45	Родий	1804	У. Волластон
46	Палладий	1803	У. Волластон
47	Серебро	-	Известно с древности
48	Кадмий	1817	К. Штрмейер
49	Индий	1863	Ф. Рейх
50	Олово	-	Известно с древности
51	Сурьма	-	Получена в средние века
52	Теллур	1782	Ф. Мюллер фон Рейхенштейн
53	Иод	1811	Б. Куртуа
54	Ксенон	1898	У. Рамзай, М. Траверс
55	Цезий	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф
56	Барий	1774	К. Шееле, Г. Ган
57	Лантан	1839	К. Мосандер
58	Церий	1803	Й. Берцелиус, В. Хизингер, М. Клапрот
59	Празеодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах
60	Неодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах
61	Прометий	1945	Д. Маринский, Л. Гленденин, Ч. Кориэлл
62	Самарий	1879	П. Лекок де Буабодран
63	Европий	1901	Э. Демарсе
64	Гадолиний	1886	П. Лекок де Буабодран
65	Тербий	1843	К. Мосандер
66	Диспрозий	1886	П. Лекок де Буабодран
67	Гольмий	1879	П. Клеве
68	Эрбий	1843	К. Мосандер
69	Тулий	1879	П. Клеве
70	Иттербий	1878	Ш. Мариньяк
71	Лютеций	1907	Ж. Урбэн
72	Гафний	1923	Д. Хевеши, Д. Костер
73	Тантал	1802	А. Экеберг
74	Вольфрам	1781	К. Шееле

75	Рений	1925	В. Ноддак, И. Такке, О. Берг
76	Осмий	1804	С. Теннант
77	Иридий	1804	С. Теннант
78	Платина	1748	А. де Уллоа, У. Уотсон
79	Золото	-	Известно с древности
80	Ртуть	-	Известна с древности
81	Таллий	1861	У. Крукс
82	Свинец	-	Известен с древности
83	Висмут	-	Получен в средние века
84	Полоний	1898	П. Кюри, М. Кюри
85	Астат	1940	Дж. Корсон, К. Маккензи, Э. Сегре
86	Радон	1899	Э. Резерфорд, Р. Оуэнс
87	Франций	1939	М. Перей
88	Радий	1898	П. Кюри, М. Кюри
89	Актиний	1899	А. Дебьерн
90	Торий	1828	Й. Берцелиус
91	Протактиний	1918	О. Ган, Л. Мейтнер, Ф. Содди, А. Крэнстон
92	Уран	1789	М. Клапрот
93	Нептуний	1940	Э. Макмиллан, П. Абельсон
94	Плутоний	1940	Г. Сиборг с сотр.
95	Америций	1945	Г. Сиборг с сотр.
96	Кюрий	1944	Г. Сиборг с сотр.
97	Берклий	1950	Г. Сиборг и др.
98	Калифорний	1950	Г. Сиборг и др.
99	Эйнштейний	1952	А. Гиорсо, Г. Сиборг и др.
100	Фермий	1952	А. Гиорсо, Г. Сиборг и др.
101	Менделевий	1955	Г. Сиборг и др.
102	Нобелий	1963	Г. Н. Флеров и др.
103	Лоуренсий	1961	А. Гиорсо и др.
104	Резерфордий	1964	Г. Н. Флеров и др.
105	Дубний	1970	Г. Н. Флёров и др., ОИЯИ (Дубна)
106	Сиборгий	1974	ОИЯИ (Дубна), Калифорн. ун-т в Беркли
107	Борий	1976	ОИЯИ* (Дубна)
108	Хассий	1984	П. Амбрустер, Г. Мюнценберг (GSI**, ФРГ)
109	Мейтнерий	1982	П. Амбрустер, Г. Мюнценберг (GSI, ФРГ)
110	Дармштадтий	1994	С. Хофманн, В. Нинов и др. (GSI, ФРГ)
111	Рентгений	1994	С. Хофманн, В. Нинов и др. (GSI, ФРГ)
112	Унунбий	1996	С. Хофманн, В. Нинов и др. (GSI, ФРГ)
113	Унунтрий	2003	ОИЯИ (Дубна)

114	Унунквадий	1999	ОИЯИ (Дубна)
115	Унунпентий	2003	ОИЯИ (Дубна)
116	Унунгексий	2000	ОИЯИ (Дубна) и Ливерморская лаб. (США)
118	Унуноктий	2002	ОИЯИ (Дубна) и Ливерморская лаб. (США)

\* ОИЯИ – Объединённый институт ядерных исследований в Дубне;

\*\* GSI – Gesellschaft für Schwerionenforschung (Общество исследования тяжёлых ионов, Дармштадт)

### Распределение элементов по времени открытия в стандартной периодической таблице:

1																	18																														
1 H 1.0079																	2 He 4.0026																														
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180																														
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948																														
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798																														
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29																														
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																														
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (271)	111 Rg (272)																																					
<table border="1"> <tr> <td>57 La 138.91</td> <td>58 Ce 140.12</td> <td>59 Pr 140.91</td> <td>60 Nd 144.24</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.36</td> <td>63 Eu 151.96</td> <td>64 Gd 157.25</td> <td>65 Tb 158.93</td> <td>66 Dy 162.50</td> <td>67 Ho 164.93</td> <td>68 Er 167.26</td> <td>69 Tm 168.93</td> <td>70 Yb 173.04</td> <td>71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>89 Ac (227)</td> <td>90 Th 232.04</td> <td>91 Pa 231.04</td> <td>92 U 238.03</td> <td>93 Np (237)</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (252)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (258)</td> <td>102 No (259)</td> <td>103 Lr (262)</td> </tr> </table>																		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97																																	
89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)																																	
<table border="1"> <tr> <td>Время открытия</td> <td>до 1800</td> <td>1800-1849</td> <td>1850-1899</td> <td>1900-1949</td> <td>1950-1999</td> <td colspan="12"></td> </tr> </table>																		Время открытия	до 1800	1800-1849	1850-1899	1900-1949	1950-1999																								
Время открытия	до 1800	1800-1849	1850-1899	1900-1949	1950-1999																																										

#### Источники данных:

Международный союз чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д. Как были открыты химические элементы: Пособие для учащихся. - М.: Просвещение, 1980. 224 с.

Фигуровский Н.А. Открытие элементов и происхождение их названий. – М.: Наука, 1970. 207 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Нобелевские премии по химии, присуждённые в 1901 – 2007 гг.

Год	Лауреат премии	За что присуждена премия
1901	<b>Якоб Генрик Вант-Гофф</b> (Jacobus Henricus van't Hoff) Нидерланды; 30.08.1852 – 01.03.1911.	Открытие законов химической динамики и осмотического давления растворов
1902	<b>Эмиль Герман Фишер</b> (Emil H. Fischer) Германия; 09.10.1852 – 15.07.1919.	Синтетические работы в области сахаров и пуриновых оснований.
1903	<b>Сванте Август Аррениус</b> (Svante A. Arrhenius) Швеция; 19.02.1859 – 02.10.1927	Создание теории электролитической диссоциации.
1904	<b>Уильям Рамзай</b> (Sir William Ramsay) Великобритания; 02.10.1852 – 23.07.1916	Открытие индифферентных газообразных элементов (благородных газов)
1905	<b>Адольф фон Байер</b> (Adolf von Baeyer) Германия; 31.10.1835 – 20.08.1917	Органические красители и гидроароматические соединения
1906	<b>Анри Муассан</b> (Henri Moissan) Франция; 28.09.1852 – 20.02.1907	Выделение и исследования элементарного фтора
1907	<b>Эдуард Бухнер</b> (Eduard Buchner) Германия; 20.05.1860 – 13.08.1917	Биохимические исследования, открытие внеклеточного брожения
1908	<b>Эрнест Резерфорд</b> (Sir Ernest Rutherford) Великобритания; 30.08.1871 – 19.10.1937	Распад элементов, химия радиоактивных веществ
1909	<b>Вильгельм Оствальд</b> (Wilhelm Ostwald) Германия, 02.09.1853 – 04.04.1932	Изучение катализа, химического равновесия и скоростей химических реакций
1910	<b>Отто Валлах</b> (Otto Wallach) Германия, 27.03.1847 – 26.02.1931	Алициклические соединения
1911	<b>Мария Склодовская-Кюри</b> (Marie Sklodowska-Curie) Франция 07.11.1867 – 04.07.1934	Открытие радия и полония
1912	<b>Виктор Гриньяр</b> (Victor Grignard) Франция, 16.05.1871 – 13.12.1935	Реактив Гриньяра
	<b>Поль Сабатье</b> (Paul Sabatier) Франция, 05.11.1854 – 14.08.1941	Гидрирование органических соединений в присутствии тонко измельчённых металлов
1913	<b>Альфред Вернер</b> (Alfred Werner) Швейцария, 12.12.1866 – 15.11.1919	Создание теории строения комплексных соединений
1914	<b>Теодор У. Ричардс</b> (Theodore W. Richards) США, 31.01.1868 – 02.04.1928	Уточнение атомных масс некоторых элементов
1915	<b>Рихард Вильштеттер</b> (Richard Willstätter) Германия, 13.08.1872 – 03.08.1942	Исследования растительных пигментов, прежде всего хлорофилла
1916	Премия не присуждалась	

1917	Премия не присуждалась	
1918	<b>Фриц Габер</b> (Fritz Haber) Германия, 09.12.1868 – 29.01.1934	Синтез аммиака из элементов
1919	Премия не присуждалась	
1920	<b>Вальтер Г. Нернст</b> (Walther H. Nernst) Германия, 25.06.1864 – 18.11.1941	Работы в области термодинамики
1921	<b>Фредерик Содди</b> (Frederick Soddy) Великобритания, 02.09.1877 – 22.09.1956	Химия радиоактивных элементов, исследования природы изотопов
1922	<b>Фрэнсис У. Астон</b> (Francis W. Aston) Великобритания, 01.09.1877 – 20.11.1945	Открытие большого числа изотопов, создание масс-спектрографа
1923	<b>Фриц Прегль</b> (Fritz Pregl) Австрия, 03.09.1869 – 13.12.1930	Создание метода микроанализа органических соединений
1924	Премия не присуждалась	
1925	<b>Рихард Зигмонди</b> (Richard A. Zsigmondy) Австрия, 01.04.1865 – 29.09.1929	Исследования в области коллоидной химии (ультрамикроскопия)
1926	<b>Теодор Сведберг</b> (Theodor Svedberg) Швеция, 30.08.1884 – 26.02.1971	Исследования дисперсных систем (ультрацентрифуга)
1927	<b>Генрих О. Виланд</b> (Heinrich O. Wieland) Германия, 04.06.1877 – 05.08.1957	Исследование строения желчных кислот
1928	<b>Адольф Виндаус</b> (Adolf Windaus) Германия, 25.12.1876 – 09.06.1959	Исследования строения стероидов и их связи с витаминами (витамин D)
1929	<b>Ганс фон Эйлер-Хельпин</b> (Hans von Euler-Chelpin) Швеция, 15.02.1873 – 06.11.1964 <b>Артур Гарден</b> (Arthur Harden) Великобритания, 12.10.1861 – 17.06.1940	Исследование ферментации сахаров и участвующих в этом процессе ферментов
1930	<b>Ганс Фишер</b> (Hans Fischer) Германия, 27.07.1881 – 31.03.1945	Исследования гемоглобина и хлорофилла, синтез гема
1931	<b>Фридрих Бергиус</b> (Friedrich Bergius) Германия, 11.10.1884 – 30.03.1949 <b>Карл Бош</b> (Carl Bosch) Германия, 27.08.1874 – 26.04.1940	Развитие химических методов высокого давления
1932	<b>Ирвинг Ленгмюр</b> (Irving Langmuir) США, 31.01.1881 – 16.08.1957	Исследования в области химии поверхностных явлений
1933	Премия не присуждалась	
1934	<b>Гарольд Юри</b> (Harold C. Urey) США, 29.04.1893 – 06.01.1981	Открытие тяжёлого водорода (дейтерия)
1935	<b>Фредерик Жолио</b> (Frédéric Joliot) Франция, 19.03.1900 – 14.08.1958	Синтез новых радиоактивных элементов (искусственная радиоактивность)

	<b>Ирен Жолио-Кюри</b> (Irène Joliot-Curie) Франция, 12.09.1897 – 17.03.1956	
1936	<b>Петер Дебай</b> (Peter J. W. Debye) Нидерланды, 24.03.1884 – 02.11.1966	Исследования дипольных моментов молекул и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах
1937	<b>Уолтер Хоурт</b> (Sir Walter N. Haworth) Великобритания, 19.03.1883 – 19.03.1950	Исследования углеводов и витамина С
	<b>Пауль Каррер</b> (Paul Karrer) Швейцария, 21.04.1889 – 18.06.1971	Исследования каротиноидов и флавинов, а также витаминов А и В2
1938	<b>Рихард Кун</b> (Richard Kuhn) Германия, 03.12.1900 – 31.07.1967	Работы с каротиноидами и витаминами
1939	<b>Адольф Бутенандт</b> (Adolf F. J. Butenandt) Германия, 24.03.1903 – 18.01.1995	Работы по половым гормонам
	<b>Леопольд Ружичка</b> (Leopold Ruzicka) Швейцария, 13.09.1887 – 26.09.1976	Работы по полиметиленам и высшим терпенам
1940	Премия не присуждалась	
1941	Премия не присуждалась	
1942	Премия не присуждалась	
1943	<b>Дьёрдь Хевеши</b> (George de Hevesy) Венгрия, 01.08.1885 – 05.07.1966	Применение изотопных индикаторов при изучении химических процессов
1944	<b>Отто Ган</b> (Otto Hahn) Германия, 08.03.1879 – 28.07.1968	Открытие деления тяжелых ядер
1945	<b>Арттури И. Виртанен</b> (Artturi I. Virtanen) Финляндия, 15.01.1895 – 11.11.1973	Открытия в области агрокультуры и химии пищевых продуктов, метод консервации фуража
1946	<b>Джон Х. Нортроп</b> (John H. Northrop) США, 05.07.1891 – 27.05.1987	Получение в чистом виде энзимов и вирусных протеинов
	<b>Уэнделл М. Стенли</b> (Wendell M. Stanley) США, 16.08.1904 – 15.06.1971	
	<b>Джеймс Б. Самнер</b> (James B. Sumner) США, 19.11.1887 – 12.08.1955	Получение кристаллических энзимов
1947	<b>Роберт Робинсон</b> (Sir Robert Robinson) Великобритания, 13.09.1886 – 08.02.1975	Изучение растительных продуктов большой биологической важности, особенно алкалоидов
1948	<b>Арне Тиселиус</b> (Arne W. K. Tiselius) Швеция, 10.08.1902 – 29.10.1971	Электрофоретический и адсорбционно-хроматографический анализ, открытие сывороточных белков
1949	<b>Уильям Джиок</b> (William F. Giauque) США, 12.05.1895 – 28.03.1982	Вклад в химическую термодинамику, изучение свойств вещества при сверхнизких температурах (адиабатическое размагничивание)

1950	<b>Курт Альдер</b> (Kurt Alder) Германия, 10.07.1902 – 20.06.1958 <b>Отто Дильс</b> (Otto P. H. Diels) Германия, 23.01.1876 – 07.03.1954	Открытие диенового синтеза
1951	<b>Эдвин М. Макмиллан</b> (Edwin M. McMillan) США, 18.09.1907 – 1991 <b>Гленн Т. Сиборг</b> (Glenn Th. Seaborg) США, 19.04.1912 – 25.02.1999	Открытия в химии трансурановых элементов
1952	<b>Арчер Дж. П. Мартин</b> (Archer J. P. Martin) Великобритания, 01.03.1910 – 2002 <b>Ричард Л. М. Синг</b> (Richard L. M. Synge) Великобритания, 28.10.1914 – 18.08.1994	Открытие метода распределительной хроматографии
1953	<b>Герман Штаудингер</b> (Hermann Staudinger) Германия, 23.03.1881 – 08.09.1965	Исследования в области химии макромолекулярных веществ
1954	<b>Лайнус К. Полинг</b> (Linus Carl Pauling) США, 28.02.1901 – 19.08.1994	Изучение природы химической связи
1955	<b>Винсент дю Виньо</b> (Vincent du Vigneaud) США, 18.05.1901 – 11.12.1978	Синтез полипептидного гормона (окситоцина)
1956	<b>Сирил Н. Хиншелвуд</b> (Sir Cyril N. Hinshelwood) Великобритания, 19.06.1897 – 09.10.1967 <b>Николай Николаевич Семёнов</b> СССР, 15.04.1896 – 25.09.1986	Исследования механизмов химических реакций (цепные реакции)
1957	<b>Александр Тодд</b> (Sir Alexander R. Todd) Великобритания, 02.07.1907 – 1997	Исследования нуклеотидов и нуклеотидных коэнзимов
1958	<b>Фредерик Сенгер</b> (Frederick Sanger) Великобритания, 13.08.1918 – 1997	Структура белков, в особенности инсулина
1959	<b>Ярослав Гейровский</b> (Jaroslav Heyrovský) Чехословакия, 20.12.1890 – 27.03.1967	Открытие и развитие полярографического метода анализа
1960	<b>Уиллард Ф. Либби</b> (Willard F. Libby) США, 17.12.1908 – 08.09.1980	Использование углерода-14 для установления возраста ископаемых (радиоуглеродный метод)
1961	<b>Мелвин Калвин</b> (Melvin Calvin) США, 07.04.1911 – 8.01.1997	Исследования ассимиляции углекислоты растениями (фотосинтеза)
1962	<b>Джон К. Кендрю</b> (John Cowdery Kendrew) Великобритания, 24.03.1917 – 23.08.1997 <b>Макс Ф. Перуц</b> (Max Ferdinand Perutz) Великобритания, 19.05.1914 – 06.02.2002	Установление структуры глобулярных белков методом рентгеноструктурного анализа
1963	<b>Джулио Натта</b> (Giulio Natta)	Химия и технология полимеров

	Италия, 26.02.1903 – 02.05.1979 <b>Карл Циглер</b> (Karl Ziegler) Германия, 26.11.1898 – 11.08.1973	
1964	<b>Дороти Кроуфут-Ходжкин</b> (Dorothy Crowfoot-Hodgkin) Великобритания, 12.05.1910 – 29.07.1994	Определение структуры биологически активных веществ методом РСА
1965	<b>Роберт Б. Вудворд</b> (Robert Burns Woodward) США, 10.04.1917 – 08.07.1979	Синтезы природных соединений
1966	<b>Роберт С. Малликен</b> (Robert S. Mulliken) США, 07.06.1896 – 31.10.1986	Изучение химических связей и электронного строения молекул с помощью метода молекулярных орбиталей
1967	<b>Манфред Эйген</b> (Manfred Eigen) Германия, *09.05.1927 <b>Джордж Портер</b> (George Porter) Великобритания, 06.12.1920 – 31.08.2002 <b>Рональд Дж. У. Норриш</b> (Ronald G. W. Norrish) Великобритания, 09.11.1897 – 07.06.1978	Исследования сверхбыстрых химических реакций
1968	<b>Ларс Онзагер</b> (Lars Onsager) США, Норвегия, 27.11.1903 – 05.10.1976	Работы в области термодинамики необратимых процессов
1969	<b>Одд Хассель</b> (Odd Hassel) Норвегия, 17.05.1897 – 13.05.1981 <b>Дерек Х. Бартон</b> (Derek H. Barton) Великобритания, 08.09.1918 – 1998	Развитие конформационного анализа органических соединений
1970	<b>Луис Лелуар</b> (Luis F. Leloir) Аргентина, 06.09.1906 – 02.12.1987	Открытие функции нуклеотидов в биосинтезе углеводов
1971	<b>Герхард Герцберг</b> (Gerhard Herzberg) Канада, 25.12.1904 – 03.03.1999	Изучение электронной структуры и геометрии молекул и свободных радикалов
1972	<b>Кристиан Б. Анфинсен</b> (Christian B. Anfinsen) США, 26.03.1916 – 14.05.1995	Исследование рибонуклеазы, особенно касательно связи биологической активности и аминокислотной последовательности
	<b>Стэнфорд Мур</b> (Stanford Moore) США, 04.09.1913 – 23.08.1982 <b>Уильям Х. Стайн</b> (William H. Stein) США, 25.06.1911 – 02.02.1980	Исследования связи структуры и каталитической активности активного центра молекулы рибонуклеазы
1973	<b>Эрнст Фишер</b> (Ernst Otto Fischer) Германия, 10.11.1918 – 23.07.2007 <b>Джеффри Уилкинсон</b> (Geoffrey Wilkinson) Великобритания, 14.07.1921 – 26.09.1996	Работы в области химии металлорганических сэндвичевых соединений
1974	<b>Пол Дж. Флори</b> (Paul J. Flory) США, 19.06.1910 – 09.09.1985	Достижения в области теоретической и экспериментальной химии макромолекул



1975	<b>Джон У. Корнфорт</b> (John W. Cornforth) Великобритания, *07.09.1917	Работы в области стереохимии ферментативных реакций
	<b>Владимир Прелог</b> (Vladimir Prelog) Швейцария, 23.07.1906 – 07.01.1998	Исследования в области стереохимии органических молекул и реакций
1976	<b>Уильям Липском</b> (William N. Lipscomb) США, *09.12.1919	Установление структуры бороводородов и вклад в изучение природы химической связи
1977	<b>Илья Пригожин</b> (Ilya Prigogine) Бельгия, 25.01.1917 – 28.05.2003	Вклад в термодинамику необратимых процессов (теория диссипативных структур)
1978	<b>Питер Д. Митчелл</b> (Peter D. Mitchell) Великобритания, 29.09.1920 – 10.04.1992	Исследование процесса переноса энергии в клетках и разработка хемиосмотической теории
1979	<b>Георг Виттиг</b> (Georg Wittig) Германия, 16.06.1897 – 26.08.1987	Создание методов синтеза бор- и фосфорсодержащих органических соединений
	<b>Герберт Браун</b> (Herbert C. Brown) США, 22.05.1912 – 19.12.2004	
1980	<b>Пол Берг</b> (Paul Berg) США, *30.06.1926	Работы в области биохимии нуклеиновых кислот, в особенности рекомбинантных ДНК
	<b>Уолтер Джилберт</b> (Walter Gilbert) США, *21.03.1932	Установление нуклеотидной последовательности в молекулах нуклеиновых кислот
	<b>Фредерик Сенгер</b> (Frederick Sanger) Великобритания, 13.08.1918 – 1997	
1981	<b>Кениши Фукуи</b> (Kenichi Fukui) Япония, 04.10.1918 – 09.01.1998	Создание теории протекания химических реакций
	<b>Роальд Хофман</b> (Roald Hoffmann) США, *18.07.1937	
1982	<b>Аарон Клуг</b> (Sir Aaron Klug) Великобритания, *11.08.1926	Работы по электронной микроскопии кристаллов и определение структуры нуклеопротеиновых комплексов
1983	<b>Генри Таубе</b> (Henry Taube) Канада, 30.11.1915 – 16.11.2005	Изучение механизма переноса электрона в реакциях с участием комплексов металлов
1984	<b>Роберт Б. Меррифилд</b> (Robert Bruce Merrifield) США, *15.07.1921	Создание метода твердофазного химического синтеза
1985	<b>Херберт Хауптман</b> (Herbert A. Hauptman) США, *14.02.1917	Вклад в развитие прямых методов определения кристаллических структур
	<b>Джером Карле</b> (Jerome Karle) США, *18.06.1918	
1986	<b>Джон Полани</b> (John C. Polanyi) Канада, *23.01.1929	Вклад в исследование динамики элементарных химических процессов

	<p><b>Дадли Р. Хершбах</b> (Dudley R. Herschbach) США, *18.06.1932</p> <p><b>Ян Ли</b> (Yuan Tseh Lee) США, *29.11.1936</p>	
1987	<p><b>Дональд Дж. Крам</b> (Donald J. Cram) США, 22.04.1919 – 27.06.2001</p> <p><b>Чарльз Дж. Педерсен</b> (Charles J. Pedersen) США, 03.10.1904 – 26.10.1989</p> <p><b>Жан-Мари Лен</b> (Jean-Marie Lehn) Франция, *30.09.1939</p>	Выделение (макрогетероциклических) молекул со структурно-специфическим взаимодействием высокой селективности
1988	<p><b>Иоганн Дейзенгофер</b> (Johann Deisenhofer) Германия, *30.09.1943</p> <p><b>Роберт Хубер</b> (Robert Huber) Германия, *20.02.1937</p> <p><b>Хартмут Михель</b> (Hartmut Michel) Германия, *18.07.1948</p>	Определение трехмерной структуры фотосинтетического реакционного центра
1989	<p><b>Сидней Альтман</b> (Sidney Altman) Канада, *08.05.1939</p> <p><b>Томас Р. Чек</b> (Thomas Robert Cech) США, *08.12.1947</p>	Открытие каталитической активности рибонуклеиновых кислот
1990	<p><b>Элиас Дж. Кори</b> (Elias James Corey) США, *12.07.1928</p>	Вклад в развитие теории и методов органического синтеза
1991	<p><b>Рихард Р. Эрнст</b> (Richard Robert Ernst) Швейцария, *14.08.1933</p>	Разработка новых методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения
1992	<p><b>Рудольф А. Маркус</b> (Rudolph A. Marcus) США, *21.07.1923</p>	Исследования реакций с переносом электрона в химических системах
1993	<p><b>Кэри Б. Маллис</b> (Kary Banks Mullis) США, *28.12.1944</p>	Открытие метода полимеразной цепной реакции - получения новых молекул ДНК с помощью фермента ДНК-полимеразы
	<p><b>Майкл Смит</b> (Michael Smith) Канада, 26.04.1932 – 04.10.2000</p>	Разработка метода направленного мутагенеза и его применение для установления структуры белков
1994	<p><b>Джордж Ола</b> (George A. Olah) США, *22.05.1927</p>	Развитие химии карбокатионов
1995	<p><b>Пауль Крутцен</b> (Paul Crutzen) Нидерланды, *3.12.1933</p> <p><b>Марио Молина</b> (Mario Molina) Мексика, *19.03.1943</p>	Работы по химии атмосферы, в особенности исследование образования и разложения озона

	<b>Фрэнк Роулэнд</b> (Frank Sherwood Rowland) США, *28.06.1927	
1996	<b>Роберт Ф. Керл</b> (Robert F. Curl, Jr.) США, *23.08.1933 <b>Гарольд У. Крото</b> (Sir Harold W. Kroto) Великобритания, *07.10.1939 <b>Ричард Е. Смолли</b> (Richard E. Smalley) США, 6.06.1943 – 28.10.2005	Открытие фуллеренов
1997	<b>Пол Д. Бойер</b> (Paul D. Boyer) США, *31.07.1918 <b>Джон Е. Уолкер</b> (John E. Walker) Великобритания, *07.12.1941	Изучение ферментативного механизма синтеза аденозинтрифосфата
	<b>Йенс Скоу</b> (Jens C. Skou) Дания, *08.10.1918	Открытие ион-транспортирующих энзимов, Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> -аденозинтрифосфатазы
1998	<b>Уолтер Кон</b> (Walter Kohn) США, *9.03.1923	Развитие функциональной теории плотности
	<b>Джон А. Попл</b> (John A. Pople) США, 31.10.1925 – 15.03.2004	Развитие компьютерных вычислительных методов в квантовой химии
1999	<b>Ахмед Зевайль</b> (Ahmed H. Zewail) США, *26.02.1946	Изучение переходных состояний химических реакций с помощью фемтосекундной спектроскопии
2000	<b>Алан Дж. Хейгер</b> (Alan J. Heeger) США, *22.01.1936 <b>Алан Макдайрмид</b> (Alan G. MacDiarmid) США, 14.04.1927 – 7.02.2007 <b>Хидеки Ширакава</b> (Hideki Shirakawa) Япония, *20.08.1936	Исследования в области химии полимеров (открытие проводимости полимеров)
2001	<b>Уильям Ноулз</b> (William S. Knowles) США, *01.06.1917 <b>Рюджи Нойори</b> (Ryoji Noyori) Япония, *03.09.1938 <b>Барри Шарплесс</b> (K. Barry Sharpless) США, *28.04.1941	Исследования, используемые в фармацевтической промышленности – создание хиральных катализаторов окислительно-восстановительных реакций
2002	<b>Джон Фенн</b> (John B. Fenn) США, *15.06.1917 <b>Коичи Танака</b> (Koichi Tanaka) Япония, *3.08.1959	Разработка методов идентификации и структурного анализа биологических макромолекул, и разработка методов масс-спектрометрического анализа биологических макромолекул

	<b>Курт Вютрих</b> (Kurt Wüthrich) Швейцария, *04.10.1938	Разработка применения ЯМР-спектроскопии для определения трехмерной структуры биологических макромолекул в растворе
2003	<b>Питер Эгр</b> (Peter Agre) США, *30.01.1949 <b>Родерик Маккиннон</b> (Roderick MacKinnon) США, *19.02.1956	Исследования каналов (водных и ионных) в клеточных мембранах
2004	<b>Аарон Цехановер</b> (Aaron Ciechanover) Израиль, *01.10.1947 <b>Аврам Гершко</b> (Avram Hershko) Израиль, *31.12.1937 <b>Ирвин Роуз</b> (Irwin Rose) США, *16.07.1926	Открытие убиквитин-опосредованного разложения белка
2005	<b>Ив Шовен</b> (Yves Chauvin) Франция, *10.10.1930 <b>Роберт Граббс</b> (Robert H. Grubbs) США, *27.02.1942 <b>Ричард Шрок</b> (Richard R. Schrock) США, *04.01.1945	Разработка метода метатезиса в органическом синтезе
2006	<b>Роджер Корнберг</b> (Roger Kornberg) США, *24.04.1947	Исследования молекулярных основ транскрипции у эукариот
2007	<b>Герхард Эртль</b> (Gerhard Ertl) Германия, *10.10.1936	Исследования химических процессов на твёрдых поверхностях
2008	<b>Осаму Симомура</b> (Osamu Shimomura) США, *1928 <b>Мартин Чалфи</b> (Martin Chalfie) США, *1947 <b>Роджер Тсиен</b> (Roger Y. Tsien) США, *1952	Открытие и исследования зелёного флуоресцентного белка (RFP)

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

### ПЕРВЫЕ НАУЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ

#### Общенаучные журналы

Со 2-й половины XVII в. сообщения на химические темы печатались в общенаучных, т. н. многопрофильных, журналах, издаваемых научными обществами (Лондонским королевским обществом с 1665) или академиями наук (Парижской с 1666, Берлинской с 1682).

- 1665 – «Journal des Sçavants» (Париж, Франция)
- 1665 – «Philosophical Transactions of the Royal Society» (Лондон, Великобритания).
- 1682 (до 1782) – «Acta Eruditorum» (Лейпциг, прусская Академия наук в Берлине).
- 1728 (до 1751) – «Commentarii Academiae scientiarum Imparialis Petropolitanae» (СПб, Россия).
- 1800 – «Proceedings of the Royal Society of London» (Великобритания).
- 1835 – «Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Académie des Sciences» (Франция).
- 1869 – «Nature» (Великобритания).
- 1880 – «Science» (США).
- 1890 (до 1893) – «Вестник естествознания» (СПб, Россия).
- 1915 – «National Academy of sciences. Proceeding» (США).
- 1933 – «Доклады Академии наук СССР».

#### Химические журналы общего характера

В конце XVIII века появляются журналы, публиковавшие статьи по всем вопросам химии.

- 1777 (до 1804) – «Crells chemisches Journal» (Германия).
- 1789 – «Annales de chimie et de physique» (Франция).
- 1820 – «Archiv der Pharmazie» (Германия).
- 1824 – «Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie» (Германия).
- 1841 – «Journal of the Chemical Society» (Великобритания).
- 1858 – «Bulletin de la société chimique de France» (Франция).
- 1858 – «Zeitschrift für Chemie» (Германия).
- 1859 – «Chemical News» (США).
- 1859 – «Русский химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта».
- 1868 – «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft» («Chemische Berichte»; Германия).
- 1869 – «Журнал Русского химического общества».
- 1871 – «Gazzetta Chimica Italiana» (Италия).
- 1879 – «Journal of the American Chemical Society» (США).
- 1879 – «American chemical journal» (США).
- 1882 – «Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas» (Нидерланды).
- 1888 – «Angewandte Chemie» (Германия).
- 1918 – «Helvetica Chimica Acta» (Швейцария).
- 1924 – «Chemical Reviews» (США).

- 1926 – «Bulletin of the Chemical Society of Japan» (Япония).
- 1928 – «Журнал прикладной химии».
- 1924 – «Chemical Reviews» (США).
- 1929 – «Canadian Journal of chemistry» (Канада).
- 1931 – «Журнал общей химии».
- 1932 – «Успехи химии».
- 1936 – «Известия Академии наук СССР. Серия химическая».
- 1946 – «Chemistry (Kagaku)» (Япония).
- 1965 – «Journal of the Chemical Society, Chemical Communications» (Великобритания).
- 1972 – «Chemical Society Reviews» (Великобритания).

### **Специализированные химические журналы**

Во 2-й половине XIX века появляются журналы, посвященные только одной области химии (специализированные химические журналы).

### ***Химическая технология***

- 1834 – «Journal für praktische Chemie» (Германия).
- 1877 – «Chemiker-Zeitung» (Германия).
- 1902 – «Chemical Engineering» (США).
- 1909 – «Industrial and Engineering Chemistry» (США).
- 1918 – «Chimie et industries» (Франция).

### ***Физическая химия***

- 1887 – «Zeitschrift für physikalische Chemie» (Германия).
- 1894 – «Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie» (Германия).
- 1903 – «Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique» (Франция).
- 1896 – «The Journal of Physical Chemistry» (США).
- 1930 – «Журнал физической химии» (СССР).
- 1933 – «Journal of Chemical Physics» (США).
- 1959 – «Радиохимия» (СССР).
- 1959 – «Electrochimica Acta» (Великобритания).
- 1960 – «Кинетика и катализ» (СССР).
- 1962 – «Journal of Catalysis» (США – Великобритания).
- 1965 – «Электрохимия» (СССР).
- 1969 – «International Journal of Chemical Kinetics» (США).

### ***Неорганическая химия***

- 1892 – «Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie» (Германия).
- 1955 – «Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry» (Великобритания – США).
- 1956 – «Журнал неорганической химии» (СССР).
- 1962 – «Inorganic Chemistry» (США).
- 1965 – «Inorganic and Nuclear Chemistry Letters» (Великобритания).

- 1967 – «Inorganica chimica acta» (Италия).
- 1975 – «Координационная химия» (СССР).

### **Органическая химия**

- 1832 – «Annalen der Chemie» («Annalen der Chemie und Pharmacie» (Германия).
- 1936 – «The Journal of Organic Chemistry» (США).
- 1957 – «Tetrahedron» (Великобритания).
- 1943 – «Journal of Organic Synthetic Chemistry» (Япония).
- 1963 – «Journal of Organometallic Chemistry» (Нидерланды).
- 1964 – «Journal of Heterocyclic Chemistry» (США).
- 1965 – «Журнал органической химии» (СССР).
- 1965 – «Химия гетероциклических соединений» (СССР).
- 1966 – «Organometallic Chemistry Reviews» (Нидерланды).
- 1975 – «Биоорганическая химия» (СССР).

### **Коллоидная химия и химия полимеров**

- 1906 – «Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere» (Германия).
- 1935 – «Коллоидный журнал» (СССР).
- 1947 – «Makromolekulare Chemie» (Германия).
- 1959 – «Высокомолекулярные соединения».

### **Биологическая химия**

- 1877 – «Zeitschrift für physiologische Chemie» (Германия).
- 1905 – «The Journal of Biological Chemistry» (США).
- 1922 – «The Journal of Biochemistry» (Япония).
- 1926 – «Український біохімічний журнал» (СССР).
- 1936 – «Биохимия» (СССР).

### **Аналитическая химия**

- 1862 – «Zeitschrift für analytische Chemie» (Германия).
- 1876 – «The Analyst» (Великобритания).
- 1896 – «Ananalysis» (Франция).
- 1929 – «Analytical Chemistry» (США).
- 1932 – «Заводская лаборатория» (СССР).
- 1936 – «Журнал аналитической химии» (СССР).
- 1947 – «Analytica Chimica Acta» (Нидерланды – США).

## Список рекомендуемой литературы

### Основная:

1. *Азимов А.* Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии. – М.: Мир, 1983. 187 с.
2. *Джуа М.* История химии. – М.: Мир, 1966. 452 с.
3. *Зефирова О.Н.* Краткий курс истории и методологии химии. М.: Анабасис, 2007. 140 с.
4. *Соловьев Ю.И.* История химии. Развитие химии с древнейших времён до конца XIX века. – М.: Просвещение, 1983. 368 с.
5. *Соловьев Ю.И., Трифонов Д.Н., Шамин А.Н.* История химии. Развитие основных направлений современной химии. – М.: Просвещение, 1984. 335 с.
6. *Фигуровский Н.А.* История химии. – М.: Просвещение, 1979. 311 с.
7. *Штрубе В.* Пути развития химии. – М.: Мир, 1984. Т. 1-2.

### Дополнительная:

8. *Азимов А.* Путеводитель по науке. – М.: Центрполиграф, 2004. 788 с.
9. Биографии великих химиков. Под ред. Быкова Г.В. – М.: Мир, 1981. 320 с.
10. *Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И.* Выдающиеся химики мира. – М.: ВШ, 1991. 656 с.
11. Всеобщая история химии. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII века. – М.: Наука, 1980. 399 с.
12. Всеобщая история химии. Становление химии как науки. – М.: Наука, 1983. 464 с.
13. Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. – М.: Наука, 1981. 447 с.
14. Всеобщая история химии. История классической органической химии. – М.: Наука, 1992. 444 с.
15. *Гофман К.* Можно ли сделать золото? – Л.: Химия, 1984. 232 с.
16. *Золотов Ю.А., Вершинин В.И.* История и методология аналитической химии. – М.: Академия, 2007. 464 с.
17. *Кузнецов В.И.* Диалектика развития химии. – М.: Наука, 1973. 328 с.
18. *Кузнецов В.И.* Общая химия: тенденции развития. – М.: ВШ, 1989. 288 с.
19. *Манолов К.* Великие химики. – М.: Мир, 1977. Т. 1-2.



20. *Рабинович В.Л.* Алхимия как феномен средневековой культуры. – М.: Наука, 1979. 392 с.
21. *Рабинович В.Л.* Образ мира в зеркале алхимии. – М.: Энергоиздат, 1981. 152 с.
22. *Соловьев Ю.И.* Эволюция основных теоретических проблем химии. – М.: Наука, 1971. 380 с.
23. *Трифонов Д.Н., Трифонов В.Д.* Как были открыты химические элементы: Пособие для учащихся. – М.: Просвещение, 1980. 224 с.
24. *Фигуровский Н.А.* Открытие элементов и происхождение их названий. – М.: Наука, 1970. 208 с.
25. *Фигуровский Н.А.* Очерк общей истории химии. От древнейших времён до начала XIX века – М.: Наука, 1969. 455 с.
26. *Фигуровский Н.А.* Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. – М.: Наука, 1979. 477 с.
27. *Шамин А.Н.* История биологической химии. Формирование биохимии. – М.: Наука, 1983. 262 с.