Айзек Азимов

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ХИМИИ

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ БИБЛИОТЕКА



От магического кристалла до атомного ядра



ЦЕНТРПОЛИГРАФ

Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии

Айзек Азимов

Аннотация
Айзек Азимов. Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии
Предисловие редактора перевода
Глава 1. Древние
  Огонь и камень
  Металлы
  Греческие элементы-стихии
  Греческая атомистика
Глава 2. Алхимия
  Александрия
  Арабы
  Возрождение в Европе
  Конец алхимии
Глава 3. Переходный период
  Измерение
  Закон Бойля
  Новый взгляд на элементы
  Флогистон
Глава 4 Газы
  Углекислый газ (диоксид углерода) и азот

Водород и кислород
Триумф измерения
Горение
Глава 5. Атомы
Закон Пруста
Теория Дальтона
Гипотеза Авогадро
Веса и символы
Электролиз
Глава 6. Органическая химия
Крушение витализма
«Кирпичики» жизни
Изомеры и радикалы
Глава 7. Строение молекул
Теория типов
Валентность
Структурные формулы
Оптические изомеры
Молекулы в трех измерениях
Глава 8. Периодическая таблица
Элементы в беспорядке
Приведение элементов в порядок
Заполнение пробелов
Распределение новых элементов по группам
Глава 9. Физическая химия
Теплота

Химическая термодинамика
Катализ
Ионная диссоциация
Еще о газах
Глава 10. Синтетическая органическая химия
Красители
Лекарственные средства
Белки
Взрывчатые вещества
Полимеры
Глава 11. Неорганическая химия
Новая металлургия
Азот и фтор
На границе органической и неорганической химии
Глава 12. Электроны
Катодные лучи
Фотоэлектрический эффект
Радиоактивность
Глава 13. Атомное ядро
Порядковый номер
Электронные оболочки
Физическая органическая химия
Период полураспада
Изотопы
Глава 14. Ядерные реакции

Новые превращения
Искусственная радиоактивность
Трансурановые элементы
Ядерная бомба

Аннотация

В книге просто и доступно изложена история возникновения и развития химии. Автор приводит много интересных сведений о молекулах и атомах, изомерах и радикалах, об электролизе и катализе, валентности и радиоактивности, периодической системе Менделеева, популярно толкует суть сложных теоретических понятий. Читателей также ждет увлекательный экскурс в смежные отрасли знаний: физическую химию, химическую термодинамику, биохимию.

Айзек Азимов
Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии

Предисловие редактора перевода

Historia est magistra vitae: История — учитель жизни. По-разному реализовывали этот древний латинский завет историки науки. Иногда история науки использовалась в качестве инструмента оценки науки как важного элемента современной культуры — духовной и материальной. Вспомним капитальный труд Дж. Бернала, посвященный роли науки в истории общества [1]. В. Оствальд писал, что именно история науки дает лучший и наиболее надежный материал, на котором могут быть изучены закономерности в развитии человечества. Сам он в труде «Путеводные нити в химии» использовал историю химии для логической переоценки эволюционирующих основных понятий этой науки [2]. Центробежные тенденции в развитии науки, в частности химии, углубляющийся процесс дифференциации и специализации сделали необходимыми усилия профессиональных историков науки, анализирующих с различных позиций эволюции основных теоретических проблем химии [3] или представлений об ее основных законах [4].

История науки, таким образом, помогает заново воссоздать химию в ее логическом единстве, содействуя новейшим интеграционным тенденциям в ее развитии.

Можно смело признать, что во всех этих трудах история науки действительно предстает перед нами как учитель жизни. Однако здесь ее роль связана прежде всего с самосознанием науки. Она необходима ученым, чтобы лучше понять происходящие перемены, чтобы оценить место любого направления в сложнейшей развивающейся системе знаний.

А как обстоит дело с прямым дидактическим значением истории науки? Может ли она выступать действительно учителем? Можно ли с ее помощью ввести человека в неизвестный ему лабиринт знаний?

Почти никто не высказывает в этом сомнений. Но если мы посмотрим, много ли книг по истории науки можно использовать как своеобразное «Введение в специальность», то убедимся, что число их ничтожно. Оказывается, мало быть хорошим специалистом, чтобы используя исторические примеры, дать определение современной системе основополагающих понятий. Мало быть профессиональным историком, чтобы,

отбросив все лишнее, показать только объединяющую логику развития науки. Необходимо обладать какими-то особыми качествами педагога, ученого и популяризатора, чтобы, не искажая исторической достоверности, провести читателя извилистым путем развивающегося знания и объяснить историческую закономерность и научную сущность всех основополагающих понятий науки в процессе их формирования.

Этими качествами обладает известный ученый, популяризатор и писатель-фантаст А. Азимов. Его не нужно представлять советскому читателю — много переводов его книг уже издано в нашей стране. Он знаком нам и как историк науки. В 1967 г. была переведена на русский язык его «Краткая история биологии» [5]. Но лишь в своей «Краткой истории химии», перевод которой мы представляем читателю, Азимов почти полностью реализовал дидактические возможности истории науки. Его книга, даже по строю и по форме,— это книга-учитель, книга-энциклопедия в первоначальном значении этого слова enkýklios paidéia — обучение по всему кругу знания.

Это не означает, что Азимов нашел идеальную форму для изложения истории науки — нет, речь идет только о реализации одной из ее важней-

ших и очевидных, но с трудом воспроизводимых возможностей. Но одновременно книга Азимова кое-что и потеряла. За ее пределами остались описания острой борьбы сторонников различных воззрений. Ряд принципиальных моментов истории поднесен не всегда точно. Так, в целом объективно излагая ход событий, Азимов поразительно небрежен при оценке роли А. М. Бутлерова в развитии химии. (Это тем более удивительно, что иногда менее значительные и сравнительно мало известные эпизоды — например, приоритет В. Н. Ипатьева перед Ф. Бергиусом — он излагает правильно.) Азимов абсолютизирует значение теории резонанса. Сама структура книги отвечает больше структуре общих курсов химии, нежели современным тенденциям эволюции структуры самой науки.

Всем этим вызвана необходимость в некоторых комментариях. В Советском Союзе исследования по истории химии получили широкое развитие. Труды Г. В. Быкова, В. И. Кузнецова, П. М. Лукьянова, С. А. Погодина, Ю. И. Соловьева, Я. П. Страдыня, Д. Н. Трифонова, Н. А. Фигуровского и других ученых известны далеко за пределами нашей страны. Кроме того, несколько лет назад издательство «Мир» подготовило два издания

«Истории химии» М. Джуа в переводе Г. В. Быкова, под редакцией и с комментариями С. А. Погодина [6]. Это образцовое издание как с точки зрения перевода, так и редактирования и комментирования.

Этим наша задача была значительно облегчена. Во всех случаях мы имеем возможность отослать читателя к соответствующим трудам на русском языке. Поэтому комментарии, сопровождающие каждую главу, содержат помимо необходимых кратких дополнений и поправок, указание источников, к которым может обратиться читатель, заинтересовавшийся общими или частными вопросами истории химии соответствующего периода, а также жизнью и деятельностью крупнейших химиков прошлых эпох. Комментарии подготовлены редактором.

Литература

1. Бернал Дж. Наука в истории общества.— М.: ИЛ, 1956.

2. Оствальд В. Путеводные нити в химии. Семь общедоступных лекций по истории химии.— М.: Типо-литография В. Рихтер, 1908, 207 с. (Второе издание на русском языке вышло под названием «Эволюция основных проблем химии». М.,1909).

3. Соловьев Ю. И. Эволюция основных теорети-

ческих проблем химии.— М.: Наука, 1971, 380 с.

4. Кузнецов В. И. Эволюция представлений об основных законах химии.— М.;Наука, 1967, 311 с.

5. Азимов А. Краткая история биологии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1967, 175 с.

6. Джуа М. История химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1966, 452 с; Джуа М. История химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1975, 477 с.

А. Шамин

Глава 1
Древние

Огонь и камень

Тысячелетия назад человек впервые создал искусственные орудия труда. Он научился обрабатывать камни, придавая им нужную форму, заостряя края. Прикрепив заостренный камень к деревянной палке, он сделал первый каменный топор. Но даже обработанный камень оставался камнем, а дерево — деревом.

Однако молния могла зажечь лес, дерево горело, и на месте пожара человек находил черную золу. Сладкий сок мог прокиснуть и странно бодрил. Люди заметили, что иногда природа вещества меняется.

Сейчас мы знаем, что это — результат *химических превращений* вещества. Они составляют предмет науки, которая получила название *химии*.

Как только человек научился разводить и поддерживать огонь, он получил возможность осуществлять химические превращения некоторых веществ. Эти превращения могли быть результатом горения или вызываться выделяемым при горении теплом. Птицу можно было сварить, и она изменяла цвет, вкус, становилась

мягче. Глину можно было обжечь, и она становилась прочнее. Если человек разжигал костер в песке, он мог в золе найти стеклянные шарики.

Сначала человек использовал только те материалы, которые он находил вокруг — камни, дерево, кости, шкуры животных. Самым прочным из них был камень. О тех давно прошедших временах нам рассказывают каменные орудия первобытного человека, поэтому мы называем этот период *каменным веком*.

Человечество находилось еще в каменном веке, когда — около 8000 г. до н. э.— произошло коренное изменение в способе добывания пищи. Раньше человек добывал пищу охотой, теперь он научился приручать животных и заботиться о них. Он научился выращивать растения. С развитием скотоводства и земледелия человек получил возможность создавать запасы пищи, и население земли стало увеличиваться. Занимаясь земледелием, человек вынужден был оставаться на одном месте — возникли постоянные поселения и первые города. С этого началась цивилизация (само это слово происходит от латинского civitas — город).

На протяжении первых двух тысячелетий периода ранней цивилизации камень по-прежнему

оставался основным материалом изготовления орудий труда, но способы его обработки значительно усовершенствовались. Для этого *нового каменного века*, или *неолита* характерно умение человека шлифовать камень.

Значительно усовершенствовалось гончарное дело. Культура неолита, медленно распространяясь из центральных областей Ближнего и Среднего Востока, достигла европейского континента. К 4000 г. до н. э. пришла пора дальнейших изменений — человек начал осваивать новые материалы, обладавшие очень ценными свойствами. Мы называем эти материалы *металлами*, возможно, от греческого слова «искать» [1].

---

[1] notes: ~ _edn1 ~

[1] А. Азимов связывает накопление химических знаний прежде всего с появлением и развитием металлургии. Однако ремесленная химия древности была гораздо шире. Параллельно с металлургией развивалась техника изготовления красок (минеральных и растительных) и крашения, изготовления стекла и керамики. Наряду с металлургией важной основой дальнейшего развития экспериментальной химии была фармация.

Металлы

Первыми металлами, на которые человек обратил внимание, были самородные медь и золото. Красноватую медь и желтоватое золото, отливающие красивым металлическим блеском, нельзя было не заметить среди тусклой серовато-коричневой породы.

Вначале металлы, как и цветные камешки или перламутровые морские раковины, служили лишь украшением. Однако вскоре оказалось, что металлы выгодно отличаются от всех других украшений. Камень при ударе рассыплется в пыль, дерево и кость дают трещины; ударяя же по кусочку металла, можно придать ему нужную форму. Это свойство металлов (ковкость) было обнаружено, безусловно, совершенно случайно. Но вскоре после того, как человек узнал о ковкости металлов, он, повинуясь чувству прекрасного (которое всегда живет в нем), начал изготавливать из металлических самородков различные украшения, стараясь подчеркнуть красоту металла.

Обрабатывая медь, человек заметил, что изготовить из нее наконечник для стрелы гораздо легче, чем из камня, да и тупятся медные наконечники

медленнее, чем каменные. Более того, заточить затупившийся медный наконечник намного проще и быстрее. Но меди было мало, найти ее было непросто, поэтому долгое время она служила в основном материалом для украшений.

Однако со временем выяснилось, что медь можно получить из камней определенного вида и что найти такие камни значительно проще, чем чистую самородную медь. Когда и как было сделано это открытие, мы с вами не знаем и, вероятно это навсегда останется тайной.

Но можно представить, как это произошло. Загорелся лес, росший на почве, в которой содержались какие-то голубоватые камни. Пришедшие на пепелище люди нашли в золе сверкающие шарики меди, и кто-то первый догадался, что, нагревая эти голубоватые камни на костре, можно получить медь. Наверное, прежде чем такая догадка осенила человека, он много раз наталкивался на шарики меди на пожарищах.

Возможность получения меди была окончательно установлена, по-видимому, около 4000 г. до н. э., и скорее всего это случилось на Синайском полуострове или в горных областях Шумера (территория современного Ирака), а возможно, и

одновременно в этих двух районах [2].

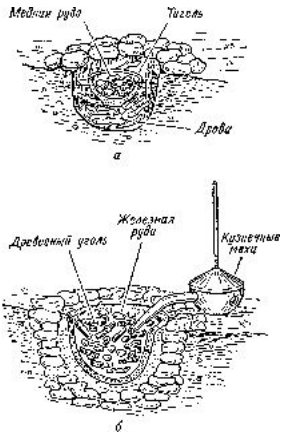


Рис. 1. Плавильные печи устраивали таким образом, чтобы в них можно было получать из руды ковкий или плавкий металл. Медную руду (*а*) плавили в тигле. Железную руду (*б*) смешивали с древесным углем и, чтобы повысить температуру пламени, продували при помощи кузнечных мехов через горящую смесь воздух.

Так или иначе, но с этого времени медь стала

[2] notes: ~ _edn2 ~

[2] Самые древние изделия из меди насчитывают 9200—8750 лет до н. э. Они найдены в неолитических поселениях в верховьях р. Тигр. Изделия из меди, найденные на территории нынешней Турции, датируются 6400—5700 гг. до н. э.

вполне доступным материалом, и ее начали использовать для изготовления орудий труда, предметов домашнего обихода и т. д. Медная сковорода, найденная в захоронении, расположенном на территории Египта, датируется 3200 г. до н. э. А к 3000 г. до н. э. начали выплавлять и значительно более твердый, чем медь, металл — бронзу — сплав меди и олова. Произошло это также, несомненно, случайно. Вероятно, кто-то по ошибке нагрел вместе с медной и оловянную руду (рис. 1). Изготовленные из бронзы орудия труда найдены в гробнице фараона Итети, который правил в XXX в. до н. э. К 2000 г. до н. э. бронза уже широко использовалась для изготовления оружия и доспехов.

Самым крупным событием бронзового века была Троянская война. Воины того времени были одеты в бронзовые доспехи и вооружены дротиками с бронзовыми наконечниками. Не оснащенный таким образом воин был обречен. Поэтому кузнецы, ковавшие доспехи и оружие, пользовались особым уважением. Даже среди греческих богов был свой кузнец — хромоногий Гефест. И не случайно среди европейских фамилий так распространены фамилии, основу которых составляет слово «кузнец».

И еще раз на человека снизошло озарение. Люди бронзового века узнали о существовании железа — более твердого металла, чем бронза. Вначале железо было очень редким и дорогим металлом, так как это были обломки метеоритов. Получить его из рудного камня, как получали медь, казалось невозможным. Дело в том, что железо прочнее меди связано с рудой, в состав которой оно входит. Выплавить железо из руды на костре не удается, для этого необходимо более «жаркое пламя».

Секрет плавки железа был открыт примерно в 1500 г. до н. э. в Малой Азии [3]. Как было установлено, столь необходимое «жаркое пламя» может дать древесный уголь, если через горящий уголь продувать воздух. Первыми широко применять железо начали хетты (один из народов, населявших Малую Азию). В письме хеттского царя (датируемом 1280 г. до н. э.) наместнику богатого железом горного района совершенно определенно говорится о производстве железа.

Чистое железо не очень твердое. Однако в процессе плавки железо может вобрать в себя столько углерода из древесного угля, что в ре-

---

[3] notes: ~ _edn3 ~

[3] Железо земного (не метеоритного) происхождения было известно народам Южного Кавказа уже в 2100 г. до н. э.

зультате образуется поверхностный слой сплава железа и углерода, называемого сталью. Этот сплав тверже самой лучшей бронзы, и изготовленный из него наконечник после заточки долго остается острым. Получение стали явилось поворотным моментом в истории развития металлургии и в истории развития общества. Наступил железный век.

Располагавшие железным оружием дорийцы вторглись в 1100 г. до н. э. на Балканский полуостров и разгромили микенских греков. Микенские греки были более высокоцивилизованным народом, но еще не имели стали и были вооружены бронзовым оружием. Часть греков проникла в Ханаан и принесла с собой железное оружие. Это были те самые филистимляне, о которых так много говорится в Ветхом завете. И пока евреи не получили железного оружия (а это случилось при царе Сауле), они были по существу беспомощны.

Ассирийская армия была первой армией, полностью оснащенной железным оружием хорошего качества. Благодаря такому превосходству в вооружении ассирийцы покорили многие соседние народы и к 900 г. до н. э. основали могущественное государство.

Расцвету древнегреческой философии предше-

ствовали определенные успехи, достигнутые в прикладной химии. Египетские мастера занимались производством металлов, красителей, они научились бальзамированию.

Согласно одной из теорий, слово *khemeia* происходит от древнего названия Египта — Kham (в английском переводе библии оно превратилось в Ham), и, таким образом, оно должно означать «египетское искусство». Однако в настоящее время более популярно другое объяснение. Предполагается, что слово γημέία произошло от греческого χυμός — сок растения, так что khemeia — это «искусство выделения соков». Сок, о котором идет речь, может быть и расплавленным металлом, так что khemeia может означать и «искусство металлургии».

Но каковы бы ни были источники слова khemeia, очевидно, что оно предок нашей «химии».

Греческие элементы-стихии

К 600 г. до н. э. греки, естественно научная мысль которых предвосхитила многие позднейшие научные открытия, обратили свое внимание на природу Вселенной и на структуру составляющих ее веществ. Греческих ученых, или «философов» (любителей мудрости), не интересовали способы получения тех или иных веществ и методы их практического использования, их интересовала главным образом суть веществ и процессов. Они искали ответ на вопрос «почему»? Другими словами, древние греки первыми занялись тем, что сегодня называется *химической теорией*.

Эта теория начинается с Фалеса (640—546 до н. э.) [4]. Фалес был греческим философом. Он жил в Милете, в Ионии — на западном побережье Малой Азии (на месте нынешней Турции). Фалес, вероятно, задавал себе следующий вопрос. Если одно вещество может перейти в другое, как голубоватый камень (азурит) переходит в

[4] notes: ~ _edn4 ~

[4] О процессе формирования представлений об «элементах-стихиях» см.: Ахутин А. В. Мифологические истоки учения об элементах. В кн.: Всеобщая история химии. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII в.— М.: Наука, 1980, с. 74—91.

красную медь, то какова же истинная природа вещества? Что представляет собой это вещество — камень или медь или ни то и ни другое? Любое ли вещество переходит в другое вещество (хотя бы постепенно), и если любое, то не являются ли все вещества разными вариантами одного и того же основного вещества?

На последний вопрос Фалес отвечал утвердительно, ибо только так, по его мнению, можно было внести ясность в описание окружающего мира. Теперь оставалось решить, что же представляет собой это основное вещество, или *элемент*[5].

Фалес решил, что этим элементом должна быть вода. Вода окружает сушу, насыщает воздух парами, пробивается через земную твердь ручьями и реками, а самое главное — без воды невозможна сама жизнь. Фалес представлял себе Землю в виде плоского диска, накрытого полусферической крышкой неба и плывущего по бесконечному океану воды.

Учение Фалеса о существовании некоего пер-

---

[5] notes: ~ _edn5 ~

[5] «Элемент» — латинское слово неизвестного происхождения. Греки не употребляли его, но, поскольку это одно из важнейших понятий современной химии, обойтись без него невозможно, даже в тех случаях, когда речь идет о греках.

воначала было воспринято и более поздними философами, спорным оставался лишь вопрос, является ли таковым вода.

В следующем столетии астрономы постепенно стали приходить к выводу, что небо — не полусфера, а сфера и что Земля также имеет сферическую форму и подвешена в центре пустой сферы неба.

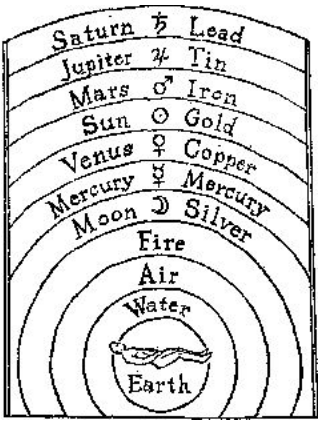


Рис. 2. Алхимическая космология включала четыре элемента-стихии Аристотеля. При этом для обозначения и металлов и планет использовали одни и те же символы. На рисунке приведена схема Роберта Фладда (1574—1637), английского ученого эпохи Возрождения, который отдал дань

оккультным наукам, предложив свою систему химических «элементов».

Древние греки не могли представить себе возможность существования вакуума (полной пустоты) и поэтому не верили в то, что между подвешенной Землей и далеким небом есть пустое пространство. Поскольку часть пространства между землей и небом, по наблюдениям человека, заполнена воздухом, то вполне можно было предположить, что воздух находится везде [6].

Вероятно, размышления такого рода привели древнегреческого философа Анаксимена из Милета (585—525 до н. э.) к выводу, что первооснова Вселенной — воздух. Анаксимен полагал, что по направлению к центру Вселенной воздух сжимается, образуя более твердые и плотные разновидности вещества — воду и землю (рис. 2).

Другой древнегреческий философ Гераклит (540—475 до н. э.) из соседнего с Милетом города Эфеса подошел к этому вопросу иначе. Если Вселенной свойственно меняться, рассуждал

---

[6] notes: ~ _edn6 ~

[6] Очень важным для формирования качественно-химических представлений о веществе было введенное последователем Фалеса Анаксимандром (ок. 610— 546 гг. до н. э.) понятие ἄπειρον — первоначало, порождающее бесконечное многообразие всего сущего с различными качествами.

он, то поиск элемента необходимо связывать с поиском субстанции, для которой изменение наиболее характерно. Такой субстанцией Гераклиту представлялся огонь — вечно меняющийся и все изменяющий [7].

Во времена Анаксимена персы завоевали побережье Ионического моря. Пытаясь освободиться от власти персов, греки подняли восстание, но оно было подавлено. После подавления восстания гнет персов еще больше усилился, что не могло не сказаться на развитии науки. Спасаясь от персов, ионийцы бежали на запад. В 529 г. до н. э. покинул свой родной остров Самос и Пифагор (ок. 532—497 до н. э.). Он отправился в южную Италию, где основал философскую школу.

К числу приверженцев учения Пифагора принадлежал и греческий философ Эмпедокл из Агригента (490—430 до н. э.). Он тоже немало

---

[7] notes: ~ _edn7 ~

[7] На первый (и не очень внимательный) взгляд эти рассуждения представляются очень наивными. Но подумав немного, мы оценим, насколько глубоки были в действительности догадки древних греков. Заменим воздух, воду, землю и огонь на газ, жидкость, твердое вещество и энергию. Как известно, при охлаждении и сжатии газы сжижаются — образуют жидкости, которые при охлаждении и сжатии в свою очередь образуют твердые вещества. Разве представления Анаксимена противоречат такой схеме? А разве представления Гераклита об огне не похожи на современные представления об энергии, инициирующей химические реакции и выделяющейся при протекании химических реакций?

потрудился над вопросом, какой элемент лежит в основе мироздания. Ни одна из точек зрения ионийцев не представлялась ему предпочтительной. Почему должно быть только одно начало? Почему не могут существовать четыре начала — огонь Гераклита, воздух Анаксимена, вода Фалеса и земля, которую в число начал ввел сам Эмпедокл?

Представление Эмпедокла о четырех началах разделял величайший древнегреческий философ Аристотель из Стагиры (384—322 до н. э.). Аристотель считал четыре элемента-стихии не материальными субстанциями, а лишь носителями определенных качеств — теплоты, холода, сухости и влажности. Каждый из элементов-стихий является носителем двух свойств. В схеме Аристотеля допускались четыре комбинации: огонь — горячий и сухой, воздух — горячий и влажный, земля — холодная и сухая, вода — холодная и влажная.

Аристотель сделал еще один важный шаг. Каждый элемент он охарактеризовал определенным природным набором свойств. Так, огню присуще подниматься, а земле падать. Но свойства небесных тел отличались от свойств любого вещества земного происхождения. Не падая и не

поднимаясь, небесные тела, казалось, постоянно вращались вокруг Земли.

Итак, Аристотель доказывал, что небеса состоят из «пятого элемента», который он называл эфир (от слова, означающего «сиять», ибо характерное свойство небесных тел — сияние). Поскольку небеса казались неизменными, Аристотель считал эфир совершенным, вечным, нетленным и абсолютно отличным от четырех несовершенных элементов земли.

Представление о четырех элементах-стихиях властвовало над умами людей два тысячелетия, и хотя в конце концов наука отвергла его, мы говорим о «бушующих стихиях», когда хотим сказать, что ветер (воздух) и волны (вода) подняли бурю. Что же касается «пятого элемента» (эфира, по латыни *quintaessentia*), то до сих пор, имея в виду чистейшую и наиболее концентрированную форму чего-то, мы говорим «квинтэссенция» (а ведь это название, которое дал Аристотель пятому всеобщему принципу).

Греческая атомистика

Другим важным вопросом, занимавшим греческих философов, был вопрос о делимости материи. Камень, расколотый пополам или растолченный в порошок, оставался тем же камнем, каждую крупинку которого можно было разделить на еще меньшие частички. До какого предела можно проводить такое деление и существует ли вообще такой предел?

Ониец Левкипп (ок. 500—440 до н. э.) первым задался вопросом, можно ли каждую часть материи, как бы мала она ни была, разделить на еще более мелкие части. Левкипп считал, что в итоге такого деления можно получить настолько малую частицу, что дальнейшее деление станет невозможным.

Демокрит из Абдеры (ок. 470—360 до н. э.), ученик Левкиппа, развил эту мысль своего учителя. Он назвал эти крошечные частички ἄτομος — «неделимые», и введенный им термин унаследовали и мы. Учение о том, что материя состоит из мельчайших частиц и что деление материи возможно лишь до известного предела, получило название атомистики, или атомистической

теории.

Демокриту казалось, что атомы каждого элемента имеют особые размеры и форму и что именно этим объясняются различия в свойствах элементов. Реальные вещества, которые мы видим и ощущаем, представляют собой соединения атомов различных элементов, и, изменив природу этого соединения, можно одно вещество превратить в другое.

Все это звучит удивительно современно, но Демокрит не подкрепил свою теорию экспериментами. Древнегреческие философы вообще не ставили экспериментов, они искали истину в споре, исходя из «первопричин».

Для большинства философов (и особенно для Аристотеля) понятие о материальной частице, которую нельзя расщепить на более мелкие частицы, казалось настолько парадоксальным, что никто из них не мог его принять. Атомистическая теория оставалась не популярной в течение двух тысячелетий после Демокрита, о ней почти никто не вспоминал.

И все-таки атомистическая концепция полностью не исчезла. Древнегреческий философ Эпикур (ок. 342—270 до н. э.) использовал атомизм в своем учении, а эпикурейцы имели немало

приверженцев и в последующие века. Одним из этих приверженцев был древнеримский поэт Тит Лукреций Кар (ок. 95—55 до н. э.), известный как Лукреций. Он изложил атомистические взгляды Демокрита и Эпикура в поэме «О природе вещей» («De Rerum Natura») — по мнению многих, лучшей из когда-либо написанных дидактических поэм (цель которых — обучение) [8].

Во всяком случае, в то время как труды Демокрита и Эпикура пропали, оставив лишь отрывки и цитаты, поэма Лукреция сохранилась полностью и донесла атомистическое учение до тех дней, когда в борьбу вступили новые научные методы, которые и привели атомизм к окончательной победе [9].

---

[8] notes: ~ _edn8 ~

[8] Интересно, что Лукреций ни разу не употребил в своей поэме слова «атом», но использовал более десятка синонимов. Некоторые из них («корпускула», «элемент») позднее получили распространение в языке науки, но в ином смысле.

[9] notes: ~ _edn9 ~

[9] По материалам этой главы см.: Всеобщая история химии. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII в.— М.: Наука, 1980, 399 с. (Часть первая. Истоки химических знаний); Колчин В. А. Черная металлургия и металлообработка в Древней Руси.— М.: Изд-во АН СССР, 1953; Лукас А. Материалы и ремесленные производства Древнего Египта.— М.: ИЛ, 1958, 747 с.

Глава 2
Алхимия

Александрия

После смерти Александра Македонского (323 г. до н. э.) его громадная империя распалась, но влияние греков по-прежнему распространялось на обширные территории Ближнего и Среднего Востока. И в последующие несколько веков («эллинистический период») в этих районах происходило интенсивное смешение культур. Один из военачальников Александра Македонского — Птоломей-Сотэр воцарился в Египте. В столице государства городе Александрии Птоломей основал храм муз «Мусейон», при котором была собрана богатейшая библиотека.

Древнегреческие философы ионийской школы (Фалес, Анаксимандр, Анаксимен, Гераклит), выдвигая идею о единстве всего сущего, в то же время разъединяли религию и естествознание.

Египтяне же, блестяще владея прикладной химией, тем не менее не выделяли ее в самостоятельную область знаний. Химия в Древнем Египте входила в «священное тайное искусство» жрецов. Обработка и подделка благородных камней, бальзамирование трупов и другие в общем-то совершенно не таинственные операции

сопровождались молитвами, заклинаниями. Покровителем химии египтяне считали птицеголового бога Озириса. Познания египтян; в прикладной химии поразили греков, и, перенимая их конкретные знания, греки восприняли многое и из мистики. (Они даже отождествили Озириса с греческим богом Гермесом,) Поэтому слияние прикладной химии египтян с греческой натурфилософией в принципе оказалось не столь плодотворным.

Хотя в древние времена искусство khemeia было тесно связано с религией, простые люди страшились тех, кто им занимался: им казалось, что «химики» владеют тайным искусством и опасными знаниями. (Астролог с пугающим знанием будущего, химик с его удивительной способностью изменять вещества и даже жрец, знающий, как умилостивить богов и снять проклятия, служили прообразами волшебника, колдуна и чародея народных сказаний.)

Это общественное уважение или, правильнее сказать, боязнь заставляла тех, кто занимался khemeia, излагать свои писания загадочными туманными символами, что усиливало впечатление таинственности.

Например, известны семь небесных тел, по-

стоянно меняющих свое положение и поэтому названных «планетами» («блуждающими звездами»). И известны семь металлов: золото, серебро, медь, железо, олово, свинец и ртуть (см. рис. 2). Почему бы не разбить их на пары? Именно тогда золото стали соотносить с Солнцем, серебро с Луной, медь с Венерой и т. д. Химические превращения объяснялись мифологическими сюжетами. Влияние тех взглядов чувствуется и сегодня. Старое название нитрата серебра *lunarcaustic*, или ляпис, явно указывает на связь серебра и Луны. Ртуть получила название от планеты Меркурий; ртуть — современное название металла, а древнее название ртути — *hydrargyrum*, т. е. «жидкое серебро»; почти идентично старое английское название — «живое серебро» (quicksilver).

Эта более или менее намеренная неясность языка химии имела два отрицательных следствия. Во-первых, она приводила к торможению прогресса, так как каждый работавший в этой области пребывал в неведении или по крайней мере терялся в догадках относительно того, чем же занимаются его коллеги, так что нельзя было ни учиться на ошибках, ни перенимать опыт. Во-вторых, любой мошенник и шарлатан мог, при условии, что он непонятно изъяснялся, выдать

себя за серьезного ученого. Отличить ученого от плута было довольно трудно.

Первым значительным представителем греко-египетского khemeia, имя которого дошло и до нас, был Болос из Менде (ок. 200 г. до н. э.), города в дельте Нила. В своих работах Болос использовал имя Демокрита, и поэтому его называют «Болос-Демокрит» или иногда «Псевдо-Демокрит». Болос посвятил себя одной из важнейших задач khemeia — превращению одного металла в другой, и в частности превращению свинца или железа в золото (*трансмутация*).

Согласно теории о четырех элементах, различные вещества на Земле различаются только по характеру сочетании элементов. Эту гипотезу можно было принять вне зависимости от атомистических воззрений, так как элементы могут смешиваться и как атомы, и как однородные вещества. Действительно, предположение о том, что сами элементы взаимозаменяемы, не было лишено оснований. Вполне можно было допустить, что вода при испарении превращается в воздух, который в свою очередь превращается в воду во время дождя. Дерево при нагревании превращается в огонь и дым (вид воздуха) и т. п.

Почему же в таком случае не допустить воз-

можность любого изменения? Может быть, все зависит только от выбора метода? Красноватый камень можно, используя ряд приемов, превратить в серое железо. Однако во времена Ахилла — храбрейшего из древнегреческих героев эти приемы были неизвестны, и Ахилл вынужден был осаждать Трою, облачившись в бронзовые доспехи. Почему же нельзя, используя какие-то другие способы, не известные во времена Александра Великого, превратить серое железо в желтое золото?

На протяжении столетий химики самозабвенно старались отыскать способ получения золота. Некоторые из них пришли к выводу, что проще и выгоднее сделать вид, что это им удалось, так как это давало власть и создавало репутацию. Подобные мошенничества продолжались вплоть до нового времени, но мы не будем касаться этой стороны khemeia.

Болос в своих работах приводил подробные описания методов получения золота, но это не было мошенничеством. Можно, например, сплавить медь с металлическим цинком и получить латунь — сплав желтого цвета, т. е. цвета золота. Весьма вероятно, что для древних исследователей изготовление металла цвета золота и означало

изготовление самого золота.

Однако в эпоху Древнего Рима общий упадок греческой культуры сказался и на искусстве khemeia. После 100 г. н. э. к старым знаниям фактически перестали добавляться новые, зато работы старых авторов все чаще и чаще стали истолковываться в мистическом духе.

Например, приблизительно в 300 г. н. э. египтянин Зосима написал энциклопедию — 28 книг, которые охватывали все знания по khemeia, собранные за предыдущие пять или шесть веков. Ценность этой энциклопедии не слишком велика. Конечно, в ней можно найти любопытные сведения, в частности, о мышьяке. Зосима описал методы получения ацетата свинца; он указал, что у этого ядовитого соединения сладковатый вкус (название «свинцовый сахар» дошло до наших дней).

Окончательный удар khemeia нанес страх. Римский император Диоклетиан боялся, что получение дешевого золота окончательно подорвет шаткую экономику разваливающейся империи. Он приказал уничтожить труды по khemeia, и это одна из причин того, почему их так мало дошло до наших дней.

Другой причиной было распространение

христианства. «Языческие знания» стали не популярны, а искусство khemeia, тесно связанное с древней египетской религией, казалось особенно подозрительным, и вскоре оно фактически стало нелегальным [10].

Древний Рим в целом стал отходить от древнегреческой культуры. Христианство разбивалось на секты, одна из них приняла название несторианской — по имени сирийского монаха Нестора, жившего в V в. Ортодоксальные христиане Константинополя преследовали несториан, и часть из них бежала на восток, в Персию; персидские монархи благоволили к ним (вероятно, надеясь использовать их против Рима). Несториане принесли с собой в Персию греческую культуру; наивысший подъем их власти и влияния приходится приблизительно на 550 г. н. э. [11]

---

[10] notes: ~ _edn10 ~

[10] И в Древнем Риме, и позднее в Византийском государстве накопление химических знаний продолжалось благодаря развитию фармации. Так, «Геопоника», компиляция из 20 книг, приписываемая Кассину Бассу (VII в.), содержала массу практических рецептов и мистические толкования химических процессов.

[11] notes: ~ _edn11 ~

[11] Несторианин Иов Эдесский много сделал для распространения эллинистических химических воззрений в арабской науке и остался в ее истории под именем Айюба аль-Рухави (ок. 769—835).

Арабы

В VII в. на мировой арене появились арабы. До тех пор они жили изолированно в пустынях Аравийского полуострова, но со второй половины первого тысячелетия под знаменем новой религии — ислама, начали победоносное шествие и захватили большие районы западной Азии и северной Африки. В 641 г. н. э. они вторглись в Египет и вскоре заняли всю страну, а через несколько лет такая же судьба постигла и Персию. Возникла огромная арабская империя.

Подражая древним властителям, арабские халифы начали покровительствовать наукам, и в VIII-IX вв. появились первые арабские химики. Арабы преобразовали слово khemeia в *al-kimiya*. Европейцы позднее заимствовали это слово у арабов, и в результате в европейских языках появились термины «алхимия» и «алхимик». Термин «алхимия» сейчас употребляют, когда говорят о периоде истории химии, охватывающем около двух тысячелетий, начиная с 300 г. и до 1600 г.

Впервые с khemeia арабы познакомились довольно необычным образом. В 670 г. корабли

арабского флота, осаждавшего Константинополь (самый большой и сильный город христианского мира), были сожжены «греческим огнем» — химической смесью, образующей при горении сильное пламя, которое нельзя погасить водой. По преданию, эту смесь изготовил занимавшийся khemeia Каллиник, который бежал из своего родного Египта (или, может быть, Сирии), спасаясь от арабов.

Страницы европейской истории химии периода между 300 и 1100 гг. фактически пусты. После 650 г. развитие греко-египетской алхимии полностью контролировалось арабами, и так продолжалось в течение пяти веков. Следы этого периода сохранились в ряде химических терминов с арабскими корнями: *alembic* (перегонный куб), *alkali* (щелочь), *alcohol* (спирт), *carboy* (оплетенная бутыль), *naphta* (лигроин), *zircon* (цирконий) и др.

Самым талантливым и прославленным арабским алхимиком был Джабир ибн Хайян (721—815), ставший известным в Европе позднее под именем Гебер. Он жил во времена наивысшего расцвета арабской империи (при Гарун аль-Рашиде, прославленном в «Тысяча и одной ночи»). Многочисленные труды Джабира написаны

достаточно понятным языком. (Многие книги, приписанные ему, правда, могли быть написаны и позднее другими алхимиками.) Джабир описал нашатырный спирт и показал, как приготовить свинцовые белила. Он перегонял уксус, чтобы получить уксусную кислоту — самую сильную из известных в то время кислот. Ему удалось получить слабый раствор азотной кислоты.

Джабир изучал возможность трансмутации металлов, и эти его исследования оказали сильнейшее влияние на последующие поколения алхимиков. Джабир полагал, что ртуть является особым металлом, так как благодаря своей жидкой форме она содержит очень мало примесей. Столь же необычными свойствами обладает и сера: она способна воспламеняться (и к тому же она желтая, как и золото). Джабир считал, что все остальные семь металлов образуются из смеси ртути и серы, «созревающей» в недрах земли. Труднее всего образуется золото — наиболее совершенный металл. Поэтому, чтобы получить золото, необходимо найти вещество, ускоряющее «созревание» золота.

В старинных преданиях говорилось, что это вещество представляет собой сухой порошок. Греки называли его *xerion*, или «сухой», арабы измени-

ли его на *al-iksir*, и в конце концов в европейских языках появилось слово *эликсир*. В Европе это удивительное вещество получило название *философского камня*. (Вспомним, что до 1800 г. «философами» называли всех «ученых».) Эликсир должен был обладать и другими чудесными свойствами: излечивать от всех болезней и, самое главное, давать бессмертие. И в последующие столетия алхимики шли двумя параллельными путями: одни искали золото, другие — эликсир жизни, дававший бессмертие.

Другой арабский алхимик Ар-Рази (865—925), ставший известным в Европе под именем Разес, занимался медициной и алхимией. Он завоевал почти такую же известность, как и Джабир. Ар-Рази описал методику приготовления гипса и способа наложения гипсовой повязки для фиксации сломанной кости. Он изучил и описал металлическую сурьму. Джабир рассматривал серу как принцип горючести, ртуть как принцип металличности, Ар-Рази добавил к этим двум принципам третий — принцип твердости, или соль. Летучая ртуть и воспламеняющаяся сера образовывали твердые вещества только в присутствии третьего компонента — соли.

Ар-Рази интересовался медициной больше,

чем Джабир, но самым знаменитым врачом был бухарец Ибн-Сина (ок. 980—1037), гораздо более известный под латинизированным именем Авиценна. Его сочинения служили важнейшими руководствами для врачей в течение многих веков. Авиценна единственный из алхимиков не верил в возможность получения золота из других металлов.

Возрождение в Европе

Авиценна был последним крупным ученым арабского мира; наступала пора упадка. Опустошительные набеги монгольских орд ускорили этот процесс. Центр научной мысли вновь переместился в Европу.

В 1096 г. начался первый крестовый поход; христиане начали отвоевывать у мусульман захваченные ими земли. В 1099 г. христиане завоевали Иерусалим. Почти два столетия на побережье Сирии просуществовало христианское государство. Произошло некоторое смешение культур, и горсточка христиан, возвратившихся в Европу, познакомила европейцев с достижениями арабской науки. В то же самое время христиане постепенно возвращали себе Испанию, захваченную арабами в начале VIII в. Во время этих войн христианская Европа узнала о

блестящей мавританской цивилизации [12]. Европейцы узнали, что арабы — обладатели книжных сокровищ: переведенных ими трудов греческих ученых, например Аристотеля, и сочинений своих ученых, например Авиценны.

Несмотря на сопротивление арабов, не желавших передавать столь ценные труды своему заклятому смертельному врагу, начались попытки перевода этих трудов на латинский язык. Этому начинанию всячески способствовал французский ученый Герберт (ок. 940—1003), который в 999 г. стал папой Сильвестром II.

Английский ученый Роберт из Честера был среди тех, кто первым перевел (ок. 1144 г.) арабские труды по алхимии на латинский язык. У него нашлось немало последователей. Лучшим переводчиком был итальянец Герард Кремонский (ок. 1114—1187). Большую часть своей жизни он провел в испанском городе Толедо, который

---

[12] notes: ~ _edn12 ~

[12] Проникновение алхимических учений в Европу шло тремя путями: через Византию (самый ранний путь, но быстро утративший значение), через Сирию, Египет и Сицилию (оказавший влияние на развитие науки в Южной Италии) и через Пиренейский полуостров благодаря арабской культуре Магриба (см.: Мец А. Мусульманский Ренессанс.— М.: Наука, 1966, 437 с). Однако химические знания накапливались и в других регионах: Китае, Средней Азии и на Кавказе. Не последнюю роль при этом играла фармация. Примером могут служить труды армянского врача XII в. Мхитара Гераци (см.: Мхитар Гераци. Утешение при лихорадках.— Ереван, Айастан, 1968, 244 с).

был отвоеван христианами в 1085 г., и перевел с арабского языка 92 трактата.

Начиная с 1200 г. европейские ученые могли, близко познакомившись с наследием алхимиков прошлого, попытаться вновь двинуться вперед по тернистому пути познания.

Первым видным европейским алхимиком был Альберт Больштедский (около 1193—1280), более известный как Альбертус Магнус (Альберт Великий). Он тщательно изучил работы Аристотеля, и именно благодаря ему философия Аристотеля приобрела особое значение для ученых позднего средневековья и начала Нового Времени. Альберт Великий в описаниях своих алхимических опытов дает настолько точную характеристику мышьяку, что ему иногда приписывают открытие этого вещества, хотя, по крайней мере в примесях, мышьяк был известен алхимикам и до него.

Современником Альберта Великого был английский ученый монах Роджер Бэкон (1214—1292), который известен сегодня прежде всего благодаря своему четко выраженному убеждению, что залогом прогресса науки являются экспериментальная работа и приложение к ней

математических методов [13]. Он был прав, но мир еще не был готов к этому. Бэкон попытался написать всеобщую энциклопедию знаний и в своих работах дал первое описание пороха. Иногда его называют изобретателем пороха, но это не соответствует действительности: настоящий изобретатель остался неизвестным. С изобретением пороха [14] средневековые замки перестали быть неприступными твердынями, а пеший воин стал более опасен, чем закованный в латы всадник.

Сочинения средневековых алхимиков — испанского врача Арнальда из Виллановы (ок. 1240—1311) и Раймунда Луллия (1235—1313), современников Бэкона, пронизаны мистическим духом алхимии (правда, сомнительно, что они

---

[13] notes: ~ _edn13 ~

[13] Приписывая Р. Бэкону убеждение, что «залогом прогресса является экспериментальная работа», А. Азимов не указывает, что «опыт» по Бэкону не только эксперимент в современном смысле, но и мистическое «озарение».

[14] notes: ~ _edn14 ~

[14] Это очень упрощенное объяснение сложного исторического процесса, начавшегося в X в. и продолжавшегося до XVI в. и получившего название второй промышленной революции. Он начался с усовершенствования землепашества, создания новых типов упряжи и плугов. Затем последовало создание водяных и ветряных мельниц, мощность которых уже достигала в XI-XII вв. 40—60 лошадиных сил. Этот прирост мощности дал толчок развитию металлурги». В XIII в. мехи для печей стали приводить в действие водой, в результате температура в плавильной печи превысила 1500°С, что позволило

получать чугун. Развились ткачество и сукноделие. В середине XV в. был изобретен печатный станок. Было создано множество гидротехнических сооружений. В строительстве вместо монолитных римских конструкций начали применять новые более легкие конструкции. Весь комплекс этих факторов привел к грандиозным социальным переменам и гибели феодализма.

в действительности были авторами этих работ). Эти труды в основном посвящены трансмутации. Считалось, что Луллий даже изготовлял золото для расточительного короля Англии Эдуарда II.

Имя самого видного из средневековых алхимиков осталось неизвестным; он подписывал свои труды именем Джабира, арабского алхимика, жившего за шесть веков до него. Этот «Псевдо-Джабир» был, вероятно, испанцем и жил в XIV в. Псевдо-Джабир первым описал серную кислоту — одно из самых важных соединений сегодняшней химии (после воды, воздуха, угля и нефти). Он также описал, как образуется сильная азотная кислота. Серную и сильную азотную кислоты получали из минералов, в то время как все ранее известные кислоты, например, уксусную кислоту, получали из веществ растительного или животного происхождения.

Открытие сильных минеральных кислот было самым важным достижением химии после успешного получения железа из руды примерно за 3000 лет до того. Используя сильные минеральные кислоты, европейские химики смогли осуществить многие новые реакции и смогли растворить такие вещества, которые древние греки и арабы считали нерастворимыми (у греков и

арабов самой сильной кислотой была уксусная).

Минеральные кислоты дали человечеству гораздо больше, чем могло бы дать золото, если бы его научились получать трансмутацией. Если бы золото перестало быть редким металлом, оно мгновенно бы обесценилось. Ценность же минеральных кислот тем выше, чем они дешевле и доступнее. Но, увы, такова человеческая природа — открытие минеральных кислот не произвело впечатления, а поиски золота продолжались.

Шло время, и алхимия после многообещающего начала стала вырождаться в третий раз (в первый раз у греков, второй — у арабов). Поиск золота стал делом многих мошенников, хотя и великие ученые даже в просвещенном XVII в. (например, Бойль и Ньютон) не могли устоять от соблазна попытаться добиться успеха на этом поприще.

И вновь, как при Диоклетиане, изучение алхимии было запрещено. Запрещение преследовало две цели: нельзя было допустить обесценивания золота (вдруг трансмутация удастся!) и необходимо было бороться против мошенничества. В 1317 г. папа Иоанн XXII предал алхимию анафеме, и честные алхимики, вынужденные скрывать, чем они занимаются, стали изъясняться еще более загадочно, хотя жульничество на почве алхимии

процветало, как и прежде.

Однако ветры перемен в Европе уже бушевали. Восточно-Римская (или Византийская) империя доживала последние дни. В 1204 г. столица империи Константинополь был варварски разграблен крестоносцами, и большинство памятников греческой культуры, сохранившихся к тому времени, было полностью разрушено. В 1261 г. греки вернули город, но от прежнего его великолепия уже не сохранилось и следа. В последующие два столетия войска турецких завоевателей все неумолимее приближались к городу, и в 1453 г. Константинополь пал и навсегда стал турецким. Спасаясь от нашествия турок, греческие ученые бежали в Европу, и те знания, те традиции древнегреческой науки, которые они принесли с собой, оказали мощное стимулирующее действие. В Европе начался период кропотливых исследований и важных открытий.

В XIII в. был изобретен магнитный компас и начало развиваться мореплавание. Сначала было проведено изучение побережья Африки, а в 1497 г. совершено путешествие вокруг этого континента. Европа начала торговать непосредственно с Индией и другими странами этого региона, не прибегая к посредничеству мусульманских

стран. Еще более впечатляющими были путешествия Христофора Колумба (1492—1504 гг.), благодаря которым (хотя сам Колумб никогда не признавал этого факта) была открыта другая половина мира.

Европейцы узнали так много нового не известного великим греческим философам, что возникало ощущение, что греки в конце концов были обычными людьми, которые, как и все люди, могли ошибаться, и поэтому необязательно принимать на веру все их утверждения. Европейцы доказали свое превосходство в навигации, следовательно, можно было попытаться превзойти их и в других науках.

В этом же «веке открытий» немецкий изобретатель Иоганн Гутенберг (ок. 1397—1468) изобрел первый печатный станок с подвижными литерами, собирая которые в текст можно было напечатать любую книгу. Впервые в истории стало возможным выпускать дешевые книги и в достаточном количестве. Одной из первых была напечатана поэма Лукреция (см. гл. 1), благодаря которой в Европе широко распространилось атомистическое учение. С изобретением книгопечатания непопулярные взгляды не исчезали только потому, что никто не хотел взять на себя

труд по переписке таких книг.

В 1543 г. были напечатаны две книги, авторы которых высказывали очень смелые по тем временам взгляды. Автором одной из этих книг был польский астроном Николай Коперник (1473—1543), утверждавший, что центром Вселенной является не Земля, как считали древние астрономы, а Солнце. Автор другой книги — фламандский анатом Андрей Везалия (1514—1564) — с беспримерной до него точностью описал анатомию человека. Труд Везалия, опиравшегося на личные наблюдения, опровергал многие представления, восходившие к древнегреческим источникам.

Это одновременное ниспровержение греческой астрономии и медицины (хотя греческие представления в ряде мест еще господствовали в течение столетия и даже более) ознаменовало начало научной революции, которая проникала в мир алхимии весьма медленно, проявляясь в основном в минералогии и медицине.

Конец алхимии

Совершенно иное понимание задач химии наметилось в работах двух современников врачей — немца Георга Бауэра (1494—1555) [15] и швейцарца Теофраста Бомбаста фон Гогенгейма (1493—1541).

Бауэр, более известный под именем Агриколы (что в переводе с латинского означает «крестьянин»), интересовался минералогией и ее возможной связью с медициной. Попытки обнаружить такую связь (как и сочетание врач-минералог) вообще характерны для химии того периода и последующих двух с половиной столетий. В своей книге «О металлургии» [16] («De Re Metallica») (рис. 3), изданной в 1556 г., Агрикола систематизировал практические знания, почерпнутые им у современных ему рудокопов.

Эта книга, написанная понятным языком, с прекрасными иллюстрациями шахтных устройств

---

[15] notes: ~ _edn15 ~

[15] Шухардин С. В. Георгий Агрикола.— М.: Изд-во АН СССР, 1955.

[16] notes: ~ _edn16 ~

[16] Агрикола Г. О горном деле и металлургии. Под ред. С. В. Шухардина.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.

сразу же стала популярной и считается классической работой и в наше время [17]. Это самая значительная работа по химической технологии, появившаяся до 1700 г.; со времени ее издания минералогия была признана как наука. (Самой ценной книгой по металлургии и общей прикладной химии до Агриколы считали труд монаха Теофила, вероятнее всего грека, жившего примерно в X в.)


GEORGII AGRICOLAE
DE RE METALLICA LIBRI XII. QVI-
BVS OFFICIA, INSTRVMENTA, MACHINAE, AC OMNIA DENIQVE AD METALLI-
CAM SPECTANTIA, NON MODO FACILLIMIS FIGVRIS DECLARANTVR, SED & PER-
OBSCVRIS, SVIS LOCIS INSERTIS, ADHIBITIS LATINIS, GERMANICIS QVE APPEL-
LATIONIBVS EA OMNIA CONTINENTVR, VT DOCTIS TRADI NON POSSINT.
BASILEAE M. D. LVII.
Cum Priuilegio Imperatoris in annos v.
& Christianissimi Regis ad Sexennium.

---

[17] notes: ~ _edn17 ~

[17] Интересно, что единственный перевод на английский язык работы Агриколы, опубликованный в 1912 г., с иллюстрациями из оригинала был сделан Гербертом Гувером — бывшим президентом США (по профессии горным инженером) и его женой.

Рис. 3. Титульный лист книги Агриколы.

Фон Гогенгейм вошел в историю под выбранным им самим именем Парацельс, т. е. «превосходящий Цельса». Цельс — древнеримский ученый, писавший о медицине. Его труды, незадолго до того напечатанные, оказались (благодаря Парацельсу) предметом чрезмерного и необоснованного поклонения.

Парацельс, как и Авиценна (см. разд. «Арабы»), считал, что основная задача алхимии — не поиски путей получения золота, а изготовление лекарственных средств [18]. До Парацельса в качестве таковых использовались преимущественно растительные препараты, но Парацельс свято верил в эффективность лекарственных средств, изготовленных из минералов. Несмотря на свое

[18] notes: ~ _edn18 ~

[18] Парацельс положил начало важному направлению в химии, получившему название иатрохимии (от греческого ιατρός — врач). Иатрохимия сыграла важную роль в борьбе с догмами средневековой схоластической медицины. В развитие химических представлений иатрохимики также вносили далеко не только одну мистику. Иатрохимия не только пыталась подвести химическое основание под теорию гуморальной патологии, но и содействовала эмпирическому прогрессу химии. Иатрохимики ввели представления о кислотности и щелочности, открыли много новых соединений, начали ставить первые воспроизводимые (хотя далеко не всегда методологически правильные) эксперименты. К числу иатрохимиков принадлежали Я. Б. Ван Гельмонт, Франциск Сильвия, Анджело Сала и Андрей Либавий, которого А. Азимов ошибочно причисляет к алхимикам. Иатрохимия в определенной мере облегчила развитие технической химии Воз-

рождения, приняв на себя тормозящие химическую мысль традиции мистического теоретизирования, использования не доступного непосвященным языка и т. п. Техническая химия начала беспрепятственно накапливать и описывать эмпирический материал.

негативное отношение к идее трансмутации, Парацельс был алхимиком старой школы. Он принимал древнегреческое учение о четырех элементах-стихиях и учение арабов о трех элементах-принципах (ртуть, сера и соль), искал эликсир жизни (и даже утверждал, что нашел его). Парацельс был уверен, что он открыл металлический цинк, и иногда честь этого открытия действительно приписывают ему, хотя цинк в составе руды и в сплаве с медью (латунь) был известен еще в древности. Труды Парацельса вызывали споры даже полвека спустя после его смерти. Последователи Парацельса усилили мистическое содержание взглядов своего учителя и свели некоторые из них до суеверий [19] и это в тот период, когда алхимики начали стремиться к конкретности и рационализму!

---

[19] notes: ~ _edn19 ~

[19] Наиболее всеобъемлющими трудами по истории алхимии являются следующие: LippmannE. O. Entstehung und Ausbreitung der Alchemie. Berlin, Springer, 1919; RuskaJ. Arabische Alchemisten. 2 Bd. Heidelberg, Winter, 1924. Подробные сведения о Парацельсе и других иатрохимиках можно найти в наиболее документированной истории химии: PartingtonJ. R. A History of Chemistry. Vol. II, London, Macmillan, 1959, а также в кн.: Sudhoff K. Paracelsus, ein deutsches Lebensbild aus der Renaissancezeit. Leipzig, Bibliogr. Inst., 1936; Pagel W. Paracelsus. An Introduction to Philosophical Medicine in the Era of the Renaissance. Basel. Karger, 1958. О технической химии см.: Фестер Г. История химической техники. Пер. с нем. / Под ред. М. А. Блоха с вводной статьей А. Е. Луцкого.— Харьков, Научно-техническое изд-во Украины, 1938, 304 с.

Немецкий врач алхимик Андрей Либау (ок. 1540—1616), известный под латинизированным именем Либавия, опубликовал в 1597 г. «Алхимию» — первый в истории учебник химии.

Либавий первым описал приготовление соляной кислоты, тетрахлорида олова, сульфата аммония и «царской водки» (*aquaregia*) — смеси азотной и соляной кислот, получившей свое название из-за способности растворять золото. Либавий считал, что минеральные вещества можно опознать по форме кристаллов, полученных после испарения раствора. Тем не менее он был уверен, что превращение металлов в золото возможно и открытие способа изготовления золота явится венцом химической науки, хотя и он соглашался с Парацельсом в том, что основная задача алхимии — служить медицине. В своем труде, написанным четким, ясным языком, Либавий яростно атаковал туманные теории, которые он называл «парацельсианскими».

В 1604 г. немецкий издатель Иоганн Тёльде выпустил книгу некоего средневекового монаха Василия Валентина (скорее всего это был псевдоним самого Тёльде), озаглавленную «Триумфальная колесница антимония», которая получила широкую известность.

Наиболее видным представителем нового направления в химии был немецкий химик Иоганн Рудольф Глаубер (1604—1668). Врач по образованию, он занимался разработкой и совершенствованием методов получения различных химических веществ. Глаубер разработал метод получения соляной кислоты воздействием серной кислоты на поваренную соль. Тщательно изучив остаток, получаемый после отгонки кислот (сульфат натрия), Глаубер установил, что это вещество обладает сильным слабительным действием. Он назвал это вещество «удивительной солью» (sal mirabile) и считал его панацеей, почти эликсиром жизни. Современники Глаубера назвали эту соль глауберовой, и это название сохранилось до наших дней. Глаубер занялся изготовлением этой соли и ряда других, по его мнению, ценных лекарственных средств и достиг на этом поприще успеха. Жизнь Глаубера была менее богата бурными событиями, чем жизнь его современников, занимавшихся поисками путей получения золота, но она была более благополучной.

Даже те, кто был глух к научным доводам, не могли не поддаться влиянию реальной жизни. Развивающиеся наука о минералах и медицина

оказались настолько заманчивыми и доходными, что не было никакого смысла терять время на нескончаемые безуспешные попытки получить золото.

И действительно, в XVII в. значение алхимии неуклонно уменьшалось, а в XVIII в. она постепенно стала тем, что мы сегодня называем химией.

Глава 3
Переходный период [20]

[20] notes: ~ _edn20 ~

[20] Тот «переходный период», о котором говорит А. Азимов в этой главе, фактически описывается и в следующей главе. В этот период сформировались основы экспериментальной химии, основанной на измерении физических величин, и была создана первая всеобъемлющая химическая теория — теория флогистона.

Измерение

Несмотря на бурное развитие, химическая наука в определенном отношении все-таки отставала от других областей знания.

Так, например, в астрономии значение количественных измерений и необходимость математической обработки данных были уяснены еще в древние времена. Объясняется это скорее всего тем, что астрономические проблемы, рассматриваемые древними, были относительно просты и некоторые из этих проблем можно было решать, пользуясь только планиметрией.

Итальянский ученый Галилео Галилей (1564—1642), изучавший в 90-х годах XVI в. падение тел, первым показал необходимость тщательных измерений и математической обработки данных физического эксперимента. Результаты его работ почти столетие спустя привели к важным выводам английского ученого Исаака Ньютона (1642—1727). В своей книге «Начала математики» («Principia Mathematica»), опубликованной в 1687 г., Ньютон сформулировал *три закона движения*, которыми завершилась разработка основ механики. На базе этих законов в последующие

два столетия развивалась классическая механика. В той же книге Ньютон сформулировал и закон тяготения, который более двух веков также служил вполне приемлемым объяснением движения планет и звездных систем и до сих пор справедлив в пределах представлений классической механики. При выведении закона тяготения Ньютон применил теорию чисел — новую и мощную область математики, которую он сам и разрабатывал.

При Ньютоне научная революция достигла своей высшей точки. Авторитет древнегреческих теорий был заметно поколеблен, ученые Западной Европы намного превзошли их, и можно было больше не оглядываться назад.

В химии переход от простого качественного описания к тщательному количественному измерению был осуществлен лишь столетие спустя после открытий Ньютона. Как это ни парадоксально, но, возводя здание классической астрономии и физики, грандиозность и красота которого восхитили научный мир, Ньютон оставался приверженцем алхимии и страстно искал рецепт превращения металла в золото.

Но химики лишь отчасти виноваты в том, что путь к неосуществимой цели оказался столь дол-

гим. Все дело в том, что количественные методы Галилея и Ньютона очень трудно приложить к химии. Ведь для этого необходимо результаты химических опытов представить таким образом, чтобы их можно было подвергнуть математической обработке.

И все же химики делали успехи, и уже во времена Галилея наблюдались слабые приметы грядущей революции в химии. Эти приметы имелись например, в работе фламандского врача Яна Баптиста Ван Гельмонта (1579—1644). Ван Гельмонт выращивал дерево в заранее отмеренном количестве почвы, куда систематически добавлял воду, и систематически тщательно взвешивал дерево. Поскольку Ван Гельмонт надеялся обнаружить источник живой ткани, образуемой деревом, то можно сказать, что он применял измерение и в химии, и в биологии [21].

До Ван Гельмонта единственным известным и изученным воздухоподобным веществом был сам воздух, который казался достаточно характерным и непохожим на другие вещества, чтобы

---

[21] notes: ~ _edn21 ~

[21] Профессор Падуанского университета Санторио Санторио (1561—1636) на несколько лет раньше Ван Гельмонта использовал взвешивание как метод измерения при изучении обмена веществ. Санторио проводил взвешивание в специальной сконструированной им камере-весах.

древние греки посчитали его одним из элементов (гл. 1). Несомненно алхимики в своих опытах часто получали что-то подобное «воздуху» и «пару», но эти вещества были почти неуловимы, их трудно было изучать и наблюдать и легко было не заметить. О том, что к этим веществам относились как к таинственным, говорят хотя бы их названия. Так, спирт в переводе с латинского означает «дух», «душа», «дыхание».

Ван Гельмонт первым из химиков обратил внимание на пары, образующиеся в процессе некоторых реакций, и начал их изучать. Он обнаружил, что пары в чем-то напоминают воздух, но во многом от него и отличаются. В частности, он нашел, что на воздух похожи и пары, образующиеся при горении дерева, хотя ведут себя они несколько иначе.

Эти воздухоподобные вещества, не имеющие постоянного объема или формы, напомнили Ван Гельмонту греческий «хаос» — вещество первоздания, бесформенное и беспорядочное, из которого (согласно древнегреческой мифологии) был создан космос. Ван Гельмонт назвал эти пары «хаосом», но, согласно фламандскому фонетиче-

скому строю, это слово произносится как *газ*[22]. Так называют воздухоподобные вещества и в наше время.

Газ, полученный при горении дерева и изученный им с особой тщательностью, он назвал «лесной газ» (gas sylvestre). Сегодня мы называем этот газ диоксидом углерода. При изучении газов как простейшей формы материи впервые была использована техника точных измерений, т. е. количественного исследования явлений, которая и послужила столбовой дорогой в мир современной химии.

[22] notes: ~ _edn22 ~

[22] Происхождение названия «газ» иногда связывают с голландским словом gisten — бродить или gist — дрожжи, закваска.— Прим. перев.

Закон Бойля [23]

К концу жизни Ван Гельмонта интерес к газам и особенно к воздуху — наиболее распространенному газу неожиданно возрос. В 1643 г. итальянский физик Эванджелиста Торричелли (1608—1647) сумел доказать, что воздух оказывает давление. Торричелли показал, что воздух может поддерживать столбик ртути высотой в 28 дюймов Так был изобретен барометр. После этого открытия газы стали казаться менее загадочными. Как выяснилось, подобно жидкостям и твердым веществам, они имеют вес и от жидкостей и твердых веществ отличаются главным образом гораздо меньшей плотностью.

Немецкий физик Отто фон Герике (1602—1686) убедительно показал, что атмосферный воздух имеет вес. Герике изобрел воздушный насос,

---

[23] notes: ~ _edn23 ~

[23] Р. Бойль ставил и подлинно химические опыты и даже такие опыты, которые можно назвать биохимическими. Дело в том, что он интересовался не только физическими измерениями сжимаемого воздуха, его занимала также сущность горения и дыхания. И соответствующие опыты, проведенные им и его сотрудниками и последователями, привели к важным химическим выводам. Современник Бойля Джон Мейоу заметил, что в воздухе содержится вещество, необходимое для горения и дыхания. См.: Кривобокова С. С. Биологическое окисление (исторический очерк).— М.: Наука, 1971, 168 с.

при помощи которого воздух выкачивали из сосуда, так что давление воздуха снаружи сосуда становилось больше, чем внутри. В 1654 г. по заказу Герике был изготовлен прибор, состоящий из двух медных полушарий (чтобы соединение было плотным, между полушариями помещали кожаное кольцо, пропитанное раствором воска в скипидаре). Соединив эти полушария, Герике откачал из полученного шара воздух. Наружный воздух давил на полушария и удерживал их вместе, так что их не могли разъединить упряжки лошадей, изо всех сил тянувшие полушария в разные стороны. Когда же Герике впускал в шар воздух, полушария распадались сами. Этот опыт вошел в историю науки как опыт с «магдебургскими полушариями».

Такого рода демонстрации повышали интерес к свойствам воздуха. В частности, они привлекли внимание ирландского химика Роберта Бойля (1627—1691). Сконструированный Бойлем воздушный насос был совершеннее насоса Герике. Освоив методику откачивания воздуха из сосуда, Бойль решил попытаться сделать обратное — сжать воздух.

В ходе опытов Бойль обнаружил, что объем данной массы воздуха обратно пропорционален

давлению (рис. 4). Заливая ртуть в очень длинную трубку особой U-образной формы, Бойль запирал пробу воздуха в коротком запаянном конце трубки. Добавляя ртуть в длинный открытый конец трубки, можно было увеличить давление. Когда Бойль добавил такое количество ртути, при котором давление на воздух увеличивалось вдвое (удвоенная масса ртути), объем воздуха уменьшился также вдвое. Если давление увеличивалось втрое, объем уменьшался втрое. В то же время, если давление снижалось, объем увеличивался. Открытая Бойлем обратная зависимость объема от давления получила название *закона Бойля*. Первое сообщение об этом законе было опубликовано в 1662 г.

Бойль не оговорил особо, что его закон действителен только при постоянной температуре. Возможно, он понимал это и считал само собой разумеющимся. Французский физик Эдм Мариотт (1630—1684), независимо от Бойля открывший этот закон в 1676 г., особо подчеркивал, что такая зависимость объема от давления наблюдается только при постоянной температуре. По этой причине закон Бойля в континентальной Европе часто называют *законом Мариотта*.

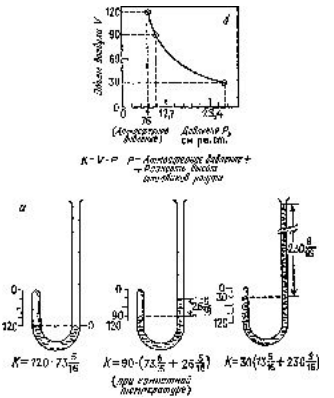


Рис. 4. Схема опыта (*а*), показывающего, что объем газа обратно пропорционален давлению при постоянной температуре (закон Бойля), и полученная кривая зависимости объем — давление (*б*). Ртуть, налитая в длинное плечо U-образной трубки, запирает воздух в коротком плече. С увеличением массы ртути высота столбика воздуха уменьшается.

Закон Бойля явился первой попыткой применить точное измерение при выяснении причин

изменения веществ [24]. Опыты Бойля привлекли внимание атомистов, к числу которых принадлежал и сам Бойль. Как уже отмечалось выше, атомистические взгляды античных ученых, изложенные в поэме Тита Лукреция Кара (см. гл. 1), разделяли многие европейские ученые того времени. Убежденным атомистом был и французский философ Пьер Гассенди (1592—1655), под влиянием которого сторонником атомистической теории стал и Бойль [25].

Однако, пока химики занимались изучением только жидкостей и твердых веществ, доказать справедливость этой теории было чрезвычайно трудно, и во времена Бойля таких доказательств было ничуть не больше, чем во времена Демокрита (см. гл. 1). Жидкости и твердые вещества подвергаются сжатию лишь в незначительной

---

[24] notes: ~ _edn24 ~

[24] Необходимо отметить, что исследования Бойля как таковые не относятся к химии. Воздух, как бы его ни сжимали или разрежали, остается воздухом. Подобные изменения в объеме являются физическими изменениями, и, таким образом, относятся к области физической химии, изучающей физические изменения веществ, Бойль заложил основы физической химии, однако эта область науки еще не получила признания и два столетия спустя (см. гл. 9).

[25] notes: ~ _edn25 ~

[25] Р. Бойль испытывал также влияние воззрений Рене Декарта (1596—1650), Атомизм, лежащий в основе его системы взглядов (картезианства — от латинизированного имени Декарта — Картезий), был ближе Бойлю.— Прим. ред.

степени. Если эти вещества и состоят из атомов (материя дискретна) и атомы в них соприкасаются между собой, то больше сблизить их нельзя. Если же жидкости и твердые вещества представляют собой «сплошное» вещество (материя непрерывна), то их также очень трудно подвергнуть сжатию. Поэтому доказать, что жидкости и твердые вещества состоят из атомов, было очень трудно. Как же доказать, что атомы существуют?

В отличие от твердых веществ и жидкостей воздух, как наблюдали еще в древности, а Бойль в свое время наглядно доказал, легко сжимается. Объяснить это можно, только приняв, что воздух состоит из мельчайших атомов, разделенных пустым пространством. Сжатие воздуха в этом случае обусловлено сближением атомов в результате сжатия пустого пространства между ними.

Если газы состоят из атомов, то вполне можно допустить, что жидкости и твердые вещества также состоят из атомов. Например, как испаряется вода? В процессе испарения «исчезают» одна за другой мельчайшие частички воды. Совсем нетрудно представить себе, что вода превращается в пар атом за атомом. Если воду нагревают, она кипит, и при этом образуется пар. Водяной пар имеет физические свойства воздухоподобного

вещества, и, следовательно, вполне естественно предположить, что он состоит из атомов. Но если вода состоит из атомов, будучи в газообразной форме, то почему она не может состоять из атомов, находясь в жидком или твердом (в виде льда) состоянии? А если это справедливо для воды, то почему не может быть справедливо для всех видов материи?

Доводы такого рода производили впечатление, и впервые за свою двухтысячелетнюю историю атомизм начал завоевывать приверженцев, число которых быстро росло (например, к атомизму пришел Ньютон). И тем не менее понятие «атом» оставалось неясным. Об атомах ничего нельзя было сказать, кроме того, что если они существуют, то с их помощью проще объяснять поведение газов. Лишь спустя полтора столетия атомизм вновь привлек внимание химиков.

Новый взгляд на элементы

Ко времени начала научной деятельности Бойля термины «алхимия» и «алхимик» почти исчезли из научной литературы. Не удивительно, что Бойль опустил первый слог слова «алхимик» в названии своей книги «Химик-скептик» («The Sceptical Chymist»), опубликованной в 1661 г. С тех пор наука стала называться *химией*, а работающие в этой области — *химиками*.

Бойль называл себя «скептиком», потому что не хотел более слепо следовать представлениям античных авторитетов. В частности, Бойль не принимал утверждения древних философов, считавших, что элементы мироздания можно установить умозрительно. Вместо этого он определял элементы как таковые практическим путем. Элемент, как считалось еще со времен Фалеса (см. гл. 1),— это одно из основных простых веществ, составляющих Вселенную. Но установить, что предполагаемый элемент действительно является элементом, можно только с помощью эксперимента. Если вещество можно разложить на более простые компоненты, следовательно, оно не является элементом, а полученные более

простые вещества могут представлять собой элементы или по крайней мере могут считаться таковыми до тех пор, пока химики не научатся разлагать и их на еще более простые вещества. Если два вещества являются элементами, то они могут соединиться и образовать третье однородное вещество, называемое *соединением*. Такое соединение можно разложить на два исходных элемента. Но с этой точки зрения термин «элемент» имеет только условное значение. Вещество типа, например, кварца может считаться элементом до тех пор, пока химику-экспериментатору не удается получить из него два или более простых вещества. В соответствии с этой точкой зрения считать какое-либо вещество элементом можно было лишь условно, поскольку с развитием науки этот предполагаемый элемент удастся расщепить на еще более простые вещества. Только в XX столетии стало возможным установить природу элементов не в условном плане (см. гл. 13).

Тот простой факт, что Бойль добивался экспериментального подхода к определению элементов (подхода, который в конечном счете и был принят), не означал, что он знал о существовании различных элементов. Вполне могло оказаться, что экспериментальный подход подтвердил бы

существование «греческих элементов»: огня, воздуха, воды и земли.

Бойль, например, был убежден в обоснованности воззрений алхимиков, считавших, что металлы не являются элементами и что одни металлы можно превратить в другие. В 1689 г. Бойль настоял, чтобы Британское правительство отменило закон, запрещающий алхимикам производить золото (правительство, кроме всего прочего, опасалось экономических последствий), так как верил в возможность получения золота из «основного металла» [26] и считал, что, получив таким образом золото, удастся подтвердить атомную структуру материи.

Однако в этом Бойль ошибался: металлы оказались элементами. В самом деле, девять веществ, которые мы сегодня считаем элементами, были известны еще древним: семь металлов (золото, серебро, медь, железо, олово, свинец, ртуть) и два неметалла (углерод и сера). Кроме того, элементами являются и четыре вещества, также известные еще средневековым алхимикам. Это

---

[26] notes: ~ _edn26 ~

[26] Представление Бойля об «основном металле» отличалось от представлений алхимиков, которые считали, что золото можно получить, в частности, из ртути. «Основной металл» Бойля — это корпускулярная основа металлов, которую, по Бойлю, еще предстояло найти.— Прим. ред.

мышьяк, сурьма, висмут и цинк.

Один из элементов едва не открыл сам Бойль. В 1680 г. он выделил *фосфор* из мочи. Однако лет за десять до него то же самое сделал немецкий химик Хенниг Бранд (? — после 1710 г.), которого иногда называют «последним алхимиком». Он открыл фосфор совершенно случайно во время поисков философского камня, который собирался найти в моче. Правда, ряд литературных источников свидетельствует, что способ получения фосфора, вероятно, знали еще арабские алхимики XII в.

Флогистон

К числу открытий XVII в., имевших особое значение для развития химии, следует отнести открытие существования давления столба атмосферного воздуха, возможности использования этого давления и возможности создания вакуума. Некоторые исследователи стали приходить к мысли, что вакуум можно получить и без использования воздушного насоса. Предположим, вы вскипятили воду и заполнили камеру паром, затем снаружи остудили камеру холодной водой. При этом пар внутри камеры конденсируется в водяные капли, и в камере создается вакуум. Если одну из стенок такой камеры сделать подвижной, то под действием давления воздуха эта подвижная стенка будет втягиваться в камеру. Когда же в камеру попадет новая порция пара, стенка будет вновь выталкиваться, а затем при конденсации пара вновь втягиваться в камеру. Можно представить себе, что подвижная стенка — это своего рода поршень, совершающий возвратно-поступательные движения; такой поршень можно использовать, например, в насосе, работающем на паре. В 1698 г. такая *паровая*

машина и в самом деле была создана английским горным инженером Томасом Севери (ок. 1650—1715). В этом устройстве использовался пар под большим давлением, что по тем временам было небезопасно. Примерно в то же время (1705 г.)

Томас Ньюкомен (1663—1729), работавший совместно с Севери, изобрел паровую машину, которая могла работать на паре под более низким давлением (рис. 5). Однако машина Ньюкомена не была универсальной, и ее можно было использовать практически только для поднятия воды. Конструкция машины была значительно усовершенствована шотландским механиком Джеймсом Уаттом (1736—1819), который и считается создателем универсальной паровой машины.

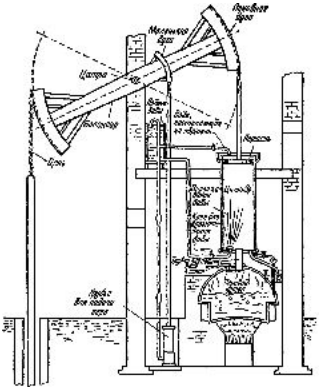


Рис. 5. Насосное устройство конструкции Ньюкомена, работавшее при атмосферном давлении. Впрыснутая в цилиндр вода вызывает конденсацию пара, в цилиндре создается вакуум, и поршень опускается вниз. Новая порция пара, поступающая в цилиндр из парового котла, возвращает поршень в исходное положение.

Появление паровой машины ознаменовало собой начало промышленной революции: человек получил машину, которая, казалось, могла переделать всю тяжелую работу на свете. Человек перестал зависеть от капризов силы ветра или месторасположений падающей воды, энергию которой можно было использовать для механи-

ческой работы.

Не совсем обычное использование огня в паровой машине возродило у химиков интерес к процессу горения. Почему одни предметы горят, а другие не горят? Что представляет собой процесс горения? По представлениям древних греков все, что способно гореть, содержит в себе элемент огня, который в соответствующих условиях может высвобождаться. Алхимики придерживались примерно той же точки зрения, но считали, что способные к горению вещества содержат элемент «сульфур» (хотя необязательно саму серу).

В 1669 г. немецкий химик Иоганн Иоахим Бехер (1635—1682) попытался дать рационалистическое объяснение явлению горючести. Он предположил, что твердые вещества состоят из трех видов «земли», и один из этих видов, названный им «жирная земля» (terra pinguis), принял за «принцип горючести». Последователем весьма туманных представлений Бехера был немецкий врач и химик Георг Эрнст Шталь (1660—1734). Он еще раз обновил название «принцип горючести», назвав его флогистоном — от греческого φλογιστός — горючий. Шталь предложил схему процесса горения, объяснявшую роль флогистона.

Согласно Шталю, горючие вещества богаты

флогистоном. В процессе горения флогистон улетучивается, а то, что остается после завершения процесса горения, флогистона не содержит и потому продолжать гореть не может. Шталь далее утверждал, что ржавление металлов подобно горению дерева. Металлы, по его мнению, содержат флогистон, а ржавчина (или окалина) флогистона уже не содержит. Такое понимание процесса ржавления позволило дать приемлемое объяснение и процессу превращения руд в металлы — первому теоретическому открытию в области химии. Объяснение Шталя состояло в следующем. Руда, содержание флогистона в которой мало, нагревается на древесном угле, весьма богатом флогистоном. Флогистон при этом переходит из древесного угля в руду, в результате древесный уголь превращается в золу, бедную флогистоном, а руда, бедная флогистоном, превращается в металл, богатый флогистоном.

Сам по себе воздух, по мнению Шталя, способствует горению лишь косвенно: он служит переносчиком флогистона, когда последний выходит из дерева или металла, и передает его другому веществу (если таковое существует).

Теория флогистона Шталя на первых порах встретила резкую критику. Особенно возражал

против нее знаменитый голландский врач Герман Бургаве (1668—1738), который считал, что обычное горение и образование ржавчины не могут быть по сути дела одним и тем же явлением. Ведь горение сопровождается образованием пламени, а ржавление происходит без пламени. Сам Шталь объяснял это различие тем, что при горении веществ, подобных дереву, флогистон улетучивается настолько быстро, что нагревает окружающую среду и становится видимым. При ржавлении флогистон улетучивается медленно, поэтому пламя не появляется.

Несмотря на критику Бургаве, теория флогистона начала завоевывать популярность. К 1780 г. она была принята химиками почти повсеместно, так как позволила дать четкие ответы на многие вопросы. Однако один вопрос ни Шталь, ни его последователи разрешить не смогли. Дело в том, что большинство горючих веществ, например дерево, бумага, жир, при горении в значительной степени исчезали. Остававшаяся сажа или зола была намного легче, чем исходное вещество. Этого, по-видимому, и следовало ожидать, так как при горении флогистон улетучивался из вещества.

Согласно теории Шталя, в процессе ржавления

металлы также теряли флогистон, тем не менее еще алхимиками в 1490 г. было установлено, что ржавый металл гораздо тяжелее нержавого. Почему вещество, теряющее флогистон, становится тяжелее? Может быть, как утверждали некоторые химики XVIII в., флогистон обладает отрицательным весом? Почему в таком случае дерево при горении уменьшается в весе? Или, может быть, существуют два вида флогистона — с положительным и с отрицательным весом?

Химикам XVIII в. эта проблема не казалась столь важной, как это представляется нам теперь. Мы привыкли к тщательному анализу явлений, и необъяснимое изменение веса, конечно, взволновало бы нас. Химики же XVIII столетия еще не сознавали важности точных измерений, и изменением в весе они могли и пренебречь. Теория флогистона объясняла причины изменения внешнего вида и свойств веществ, а изменения веса, как в то время считалось, не так уж важны [27].

---

[27] notes: ~ _edn27 ~

[27] Partington J. R. A History of Chemistry. Vol. II, London, Macmillan, 1959.

Глава 4 Газы

Углекислый газ (диоксид углерода) и азот

Непонятные изменения веса веществ при горении, как выяснилось, связаны с появлением или исчезновением газов во время горения. Хотя существование газов было установлено очень давно и еще за век до Ван Гельмонта (см. гл. 1) началось медленное накопление знаний о газах, даже во времена Шталя химики, принимая сам факт существования газов, фактически не обращали на них никакого внимания. Размышляя над причинами изменения веса веществ в процессе горения, исследователи принимали в расчет только твердые тела и жидкости. Понятно, что зола легче дерева, так как при горении дерева выделяются пары. Но что это за пары, никто из химиков сказать не мог. Ржавый металл тяжелее исходного металла. Может быть, при ржавлении металл получает что-то из воздуха? Ответа не было.

Чтобы ответить на этот и подобные вопросы, химики должны были начать систематическое изучение газов, должны были научиться рабо-

тать со столь трудно уловимыми веществами.

Важный шаг в этом направлении в начале XVIII в. сделал английский ботаник и химик Стивен Гейлс (1677—1761). Он изобрел прибор для собирания газов над водой. Этот прибор известен нам под названием «пневматической ванны». Пары, образующиеся в результате химической реакции, Гейлс отводил через трубку в сосуде водой, опущенный вверх дном в ванну с водой. Пузырьки газа поднимались в верхнюю часть сосуда и вытесняли оттуда воду. Таким образом Гейлс собирал газ или газы, образующиеся в результате реакции. Сам Гейлс не идентифицировал собранные газы и не изучал их свойств, однако сконструированный им прибор для собирания газов сыграл важную роль в развитии пневматической химии.

Другой важный шаг был сделан шотландским химиком Джозефом Блэком (1728—1799). Диссертация, которая принесла ему степень магистра медицины в 1754 г., была связана с химической проблемой и непосредственно касалась свойств газов, выделяющихся при действии кислот на «мягкие» (углекислые) щелочи. (Во времена Блэка химия и медицина были тесно взаимосвязаны.) Блэк установил, что известковый минерал

(карбонат кальция) при нагревании разлагается с выделением газа и образует известь (оксид кальция). Выделяющийся газ можно было вновь соединить с оксидом кальция и вновь получить карбонат кальция. Этот газ (диоксид углерода) был идентичен открытому Ван Гельмонтом «лесному газу» (см. гл. 3), но Блэк назвал его «связанным воздухом», так как этот газ можно было связать и вновь получить твердую субстанцию.

Открытие Блэка было важным по ряду причин. Во-первых, он показал, что углекислый газ может образовываться при нагревании минерала подобно тому, как этот газ образуется при горении дерева. Таким образом была установлена очевидная взаимосвязь между живой и неживой природой.

Кроме того, Блэк показал, что газообразные вещества не только выделяются твердыми телами или жидкостями, но могут активно с ними соединяться, вступать в химические реакции. Это открытие сделало газы менее загадочными. Теперь на них стали смотреть как на обычные вещества, несколько отличающиеся по свойствам (по крайней мере химическим) от более знакомых твердых и жидких веществ.

Далее Блэк показал, что если оксид кальция

оставить на воздухе, то он медленно превращается в карбонат кальция. Исходя из этого, Блэк заключил (правильно!), что в атмосфере присутствует небольшое количество углекислого газа. Это было первое четкое указание на то, что воздух не простое вещество и, следовательно, вопреки представлениям древних греков он не является элементом в определении Бойля, а представляет собой смесь по крайней мере двух различных веществ: обычного воздуха и углекислого газа. Изучая влияние нагревания на примере карбоната кальция, Блэк установил, как меняется вес вещества при нагревании. Он также определил, какое количество карбоната кальция нейтрализует заданное количество кислоты. Таким образом, Блэк изучал химические реакции, используя метод количественного измерения. Этот метод был развит и усовершенствован Лавуазье [28].

Изучая свойства углекислого газа, Блэк обнаружил, что свеча в нем не горит. Свеча, горящая в закрытом сосуде с обычным воздухом, в конце концов гаснет, и оставшийся воздух уже не поддерживает горения. Такое явление, конечно

---

[28] notes: ~ _edn28 ~

[28] См.: Дорфман Я. Г. Лавуазье.— М.: Наука, 1962, 328 с.

же, не казалось беспричинным, поскольку было известно, что при горении свечи образуется углекислый газ. Но когда Блэк абсорбировал углекислый газ, оставшийся воздух, который заведомо не был углекислым газом, горение не поддерживал.

Блэк предложил изучить эту проблему одному из своих учеников — шотландскому химику Даниелю Резерфорду (1749—1819). Резерфорд поставил следующий опыт: он держал мышь в ограниченном объеме воздуха до тех пор, пока она не погибла. Затем в оставшемся воздухе он держал горящую свечу, пока она не гасла. В оставшийся после всего этого воздух он поместил горящий фосфор, который горел там очень недолго. Далее Резерфорд пропустил воздух через раствор, способный абсорбировать углекислый газ. В оставшемся в результате воздухе свеча не горела, а мышь гибла.

Резерфорд сообщил об этом опыте в 1772 г. Поскольку и Резерфорд, и Блэк были убежденными сторонниками теории флогистона, то, объясняя результаты проведенных ими опытов, они пользовались представлениями этой теории. Пока мыши дышали и пока свечи и фосфор горели, флогистон выделялся и поступал в воз-

дух вместе с образующимся углекислым газом. Воздух, из которого удалили углекислый газ, содержал так много флогистона, что был как бы «пропитан» им. Этот воздух больше принять флогистона уже не мог, и поэтому ни свеча, ни фосфор в нем не горели.

В связи с этим Резерфорд назвал выделенный им газ «флогистированным воздухом». Сегодня мы называем его *азотом*.

Водород и кислород

Одновременно с Блэком и Резерфордом успехов в изучении газов добились два других английских химика — Кавендиш и Пристли, также принадлежавшие к числу сторонников флогистонной теории.

Генри Кавендиш (1731—1810) был богатым чудаком, который занимался исследованиями в самых различных областях. Замкнутый по натуре, он не всегда публиковал результаты проведенных им работ. К счастью, результаты своих работ с газами он все же опубликовал.

Кавендиша (возможно, под влиянием Дж. Блэка) особенно заинтересовал газ, образующийся при взаимодействии кислот с некоторыми металлами. Ранее этот газ был выделен Бойлем и Гейлсом, а возможно, и другими исследователями, но Кавендиш первым в 1766 г. провел систематическое изучение его свойств, поэтому ему обычно и приписывается честь открытия этого газа, получившего название *водород*.

Кавендиш первым установил вес определенных объемов различных газов и в результате сумел установить плотность каждого из них. Он

обнаружил, что водород необычайно легок и что его плотность составляет лишь 1/14 плотности воздуха. (И в настоящее время это самый легкий из известных нам газов.) Как выяснилось, водород обладает еще одним необычным свойством: в отличие от углекислого газа и собственно воздуха он легко воспламеняется, и Кавендиш не исключал вероятности того, что он получил сам флогистон.

Вторым химиком, добившимся успехов в изучении газов, был Джозеф Пристли (1733—1804) — протестантский священник, глубоко увлеченный химией. В конце 60-х годов XVIII в. он принял пасторство в Лидсе (Англия). Рядом с Лидсом находился пивоваренный завод, откуда Пристли мог получать углекислый газ в количествах, достаточных для проведения опытов (углекислый газ; образуется при брожении пивного сусла).

Собирая углекислый газ над водой, Пристли обнаружил, что часть газа растворяется в воде и придает ей приятный терпкий привкус. По сути дела Пристли получил напиток типа сельтерской или содовой воды. Поскольку для получения «ситро» необходимо прибавить только сахар и ароматизировать напиток, Пристли можно считать отцом современной индустрии безалко-

гольных напитков.

В начале 70-х годов XVIII в., когда Пристли вновь занялся изучением газов, химики четко различали только три газа — собственно воздух, углекислый газ Ван Гельмонта и Блэка и водород. Кавендиша; Резерфорд был близок к открытию четвертого газа — азота. Пристли сопутствовала удача: он выделил и изучил еще ряд. газов.

Опыты Пристли с углекислым газом показали, что газы могут растворяться в воде и, следовательно «теряться», поэтому он попытался собирать газы не над водой, а над ртутью. Таким образом, Пристли сумел собрать и изучить такие газы, как оксид азота (I), аммиак, хлорид водорода и диоксид серы (мы даем современные названия газов). Все эти газы настолько хорошо растворяются в воде, что, проходя через нее, полностью поглощаются.

В 1774 г. Пристли сделал, возможно, самое важное свое открытие. Как уже говорилось выше, он собирал газы над ртутью. При нагревании на воздухе ртуть образует кирпично-красную «окалину»-(оксид ртути). Пристли клал немного окалины в пробирку и нагревал ее, фокусируя на ней с помощью линзы солнечные лучи. Окалина при этом вновь превращалась в ртуть, и в верхней

части пробирки появлялись блестящие шарики металла. При разложении окалины выделялся газ с весьма необычными свойствами. Горючие вещества горели в этом газе быстрее и ярче, чем на воздухе. Тлеющая лучина, брошенная в сосуд с этим газом, вспыхивала ярким пламенем.

Пристли пытался объяснить это явление, используя теорию флогистона. Поскольку горючие вещества горели в этом газе весьма ярко, то они должны были очень легко выделять флогистон. Чем объяснить это? Как следует из теории флогистона, воздух легко поглощает флогистон, но до определенного предела, после чего горение прекращается. В открытом Пристли газе горение шло лучше, чем в воздухе, и он решил, что этот газ совсем не содержит флогистона. Пристли назвал открытый им газ «дефлогистированным» воздухом». (Однако через несколько лет его переименовали в *кислород*; этим названием мы пользуемся и сегодня.)

«Дефлогистированный воздух» Пристли казался своего рода антиподом «флогистированного воздуха» Резерфорда. В последнем газе мыши умирали, тогда как в первом были весьма деятельными. Пристли сам попробовал подышать «дефлогистированным воздухом» и почувствовал

при этом себя «легко и свободно».

Однако в открытии кислорода и Резерфорда и Пристли опередил шведский химик Карл Вильгельм Шееле (1742—1786) — представитель той плеяды химиков, которые вывели Швецию в XVIII в. на передовые позиции науки.

Приблизительно в 1735 г. шведский химик Георг Брандт (1694—1768) начал изучать голубоватый минерал, напоминавший медную руду. Несмотря на такое сходство, получить из этого минерала медь при обычной обработке не удавалось. Рудокопы полагали, что эта руда заколдована земными духами «кобольдами». В 1742—1744 гг. Брандт сумел показать, что голубоватый минерал содержит не медь, а совершенно иной металл, напоминающий по своим химическим свойствам железо. Этот металл получил название *кобальт*.

В 1751 г. Аксель Фредрик Кронстедт (1722—1765) открыл новый металл *никель*, очень похожий на кобальт; Иоганн Готлиб Ган (1745—1818) выделил в 1774 г. *марганец*, а Петер Якоб Гьельм (1746—1813) получил в 1782 г. *молибден*.

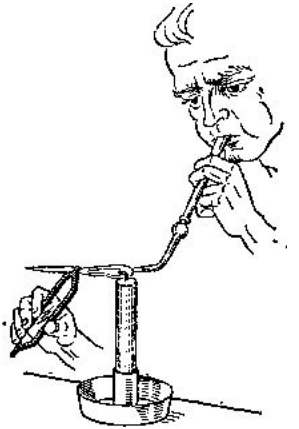


Рис. 6. Паяльная трубка, введенная в лабораторную практику шведским химиком Кронстедтом (1722—1765), более века была ключевым инструментом химического анализа; этот метод используется до сих пор. Струя воздуха повышает температуру пламени и может менять его направление.

Кронстедт при изучении минералов впервые применил паяльную трубку (рис. 6). Это была длинная постепенно сужающаяся трубка, из узкого конца которой выходила струя сжатого воздуха. Когда такую струю направляли в пламя, температура его повышалась. Минералы,

нагреваемые в пламени паяльной трубки, окрашивали его в различные цвета, поэтому по цвету пламени можно было судить о природе и составе минерала, о природе образовавшихся паров и твердого остатка. На протяжении столетия паяльная трубка оставалась основным инструментом *химического анализа*.

Благодаря использованию новых технических приемов, подобных анализу в пламени паяльной трубки, химикам удалось накопить достаточно много данных о минералах. Исходя из этих данных,. Кронстедт вполне справедливо полагал, что минералы следует классифицировать не только в соответствии с их внешним видом, но и в соответствии с их химической структурой. В 1758 г. он выпустил книгу «Система минералогии», в которой детально описал. новую систему классификации.

Эта работа была продолжена другим шведским минералогом Торберном Улафом Бергманом (1735—1784). Бергман развил теорию, объясняющую, почему одно вещество реагирует с другим веществом, но не реагирует с третьим. Он же предположил, что между веществами существует «сродство» (affinities), и составил тщательно выверенные таблицы различных величин сродства.

Эти таблицы пользовались широкой известностью при жизни их создателя и пережили его на несколько десятилетий.

Шееле, еще будучи помощником аптекаря, обратил на себя внимание Бергмана, который помогал ему и поддерживал его. Шееле открыл ряд кислот растительного и животного происхождения, в том числе винную, лимонную, бензойную, яблочную, щавелевую, галловую, молочную, мочевую, а также такие минеральные кислоты, как молибденовая и мышьяковая.

Шееле получил и изучил три сильно ядовитых газа: фторид водорода, сульфид водорода и цианид водорода. (Предполагают, что его ранняя смерть явилась результатом медленного отравления химикалиями, так как он имел обыкновение пробовать на вкус те вещества, с которыми работал.)

Шееле был в числе тех химиков, исследования которых привели к открытию многих элементов, и пользовался большим уважением шведских коллег. Наиболее важные его открытия — получение кислорода и азота (соответственно в 1771 и 1772 гг.). Шееле получал кислород, нагревая вещества, непрочно его удерживающие. В частности, он нагревал тот самый красный оксид ртути,

которым несколько лет спустя воспользовался Пристли.

Шееле подробно описал свои опыты по получению и столь же подробно описал свойства «огненного воздуха» (так он называл кислород), но из-за небрежности его издателя эти описания непоявлялись в печати до 1777 г. К этому времени вышли труды Резерфорда и Пристли, которые и завоевали честь первооткрывателей.

Триумф измерения

К концу XVIII в. был накоплен большой экспериментальный материал, который необходимо было систематизировать в рамках единой теории. Создателем такой теории стал французский химик Антуан-Лоран Лавуазье (1743—1794). С самого начала своей деятельности на поприще химии Лавуазье понял важность точного измерения. Его первая значительная работа (1764 г.) была посвящена изучению состава минерального гипса. Нагревая этот минерал, Лавуазье удалял из него воду и определял количество полученной таким образом воды. Лавуазье принял сторону тех химиков, которые, подобно Блэку и Кавендишу, применяли измерение при изучении химических реакций. Однако Лавуазье использовал более систематический подход, что позволило ему доказать несостоятельность старых теорий, уже не только бесполезных, но и мешавших развитию химии.

Даже в 1770 г. ряд ученых придерживались старого определения элементов и утверждали, что трансмутация возможна, поскольку воду, например, при длительном нагревании можно

превратить в землю. Предположение о возможности превращения воды в землю считалось справедливым (вначале даже самим Лавуазье), так как при длительном нагревании воды (в течение нескольких дней) в стеклянном сосуде образовывался твердый осадок.

Лавуазье решил проверить возможность превращения воды экспериментальным путем. С этой целью он в течение 101 дня кипятил воду в сосуде, в котором водяной пар конденсировался и возвращался обратно в колбу, так что возможность какой-либо потери вещества в процессе опыта была исключена. И, разумеется, Лавуазье не забывал о точности эксперимента. Он взвешивал и сосуд и воду до и после нагревания.

Осадок при этом действительно появился, но вес воды не изменился. Следовательно, вода не могла образовать осадок. Однако вес самого сосуда, как выяснилось, уменьшился как раз на столько, сколько весил осадок. Другими словами, осадок появился не в результате превращения воды в землю, а в результате медленного разъедания стеклянных стенок сосуда горячей водой. Осадок образовывало выщелоченное стекло, осаждавшееся в виде твердых пластинок. Этот пример наглядно показывает, что простое наблю-

дение может привести к ошибочным выводам, тогда как количественное измерение позволяет установить истинные причины явления.

Вопрос о том, что такое процесс горения, интересовал всех химиков XVIII в., и Лавуазье также не мог не заинтересоваться им. В 60-х годах XVIII в. он получил золотую медаль за исследование, посвященное улучшению способов уличного освещения. В 1772 г. Лавуазье в складчину с другими химиками приобрел алмаз. Он поместил этот алмаз в закрытый сосуд и нагревал до тех пор, пока алмаз не исчез. При этом образовался углекислый газ. Таким образом было убедительно доказано, что алмаз состоит из углерода и, следовательно, алмаз ближе всех других веществ к углю.

Продолжая свои опыты, Лавуазье нагревал в закрытых сосудах с ограниченным объемом воздуха такие металлы, как олово и свинец. Сначала на поверхности обоих металлов образовывался слой окалины, но в определенный момент ржавление прекращалось. Сторонники теории флогистона сказали бы, что воздух поглотил из металла весь содержащийся в нем флогистон. В то время уже доподлинно было известно, что окалина весит больше, чем сам металл; однако,

когда после нагревания Лавуазье взвесил сосуд вместе со всем содержимым (металлом, окалиной, воздухом и пр.), оказалось, что он весит ровно столько же, сколько и до нагревания.

Из этих данных следовало, что, если частично превратившись в окалину, металл увеличил свой вес, то что-то еще из содержащегося в сосуде потеряло эквивалентное количество веса. Это «что-то еще» могло быть и воздухом. Однако в этом случае в сосуде должен был образоваться вакуум. Действительно, когда Лавуазье открыл сосуд, туда устремился воздух, и вес сосуда и его содержимого увеличился.

Таким образом Лавуазье показал, что металл превращается в окалину не в результате потери мистического флогистона, а вследствие присоединения порции самого обычного воздуха.

Это открытие позволило выдвинуть новую теорию образования металлов и руд. Согласно этой теории, в руде металл соединен с газом. Когда руду нагревают на древесном угле, уголь адсорбирует газ из руды; при этом образуются углекислый газ и свободный металл.

Таким образом, в отличие от Шталя, который считал, что плавка металла включает переход флогистона из древесного угля в руду, Лавуазье

представлял себе этот процесс как переход газа из руды в уголь. Однако имело ли смысл толкование Лавуазье предпочесть толкованию Шталя? Да, имело, поскольку предположение Лавуазье о переходе газа позволяло объяснить причины изменения веса веществ в результате горения.

Окалина тяжелее металла, из которого она образовалась, ровно на столько, сколько весит соединившееся с металлом количество воздуха. Горение дерева также сопровождается присоединением воздуха, но увеличения веса в этом случае не наблюдается, так как образовавшееся новое вещество — углекислый газ улетучивается в атмосферу. Оставшаяся зола легче сгоревшего дерева. Если бы горение дерева проходило в закрытом сосуде и образующиеся при этом газы оставались бы в сосуде, тогда можно было бы показать, что вес золы плюс вес образовавшихся газов плюс вес того, что осталось от воздуха, равняется начальному весу дерева и воздуха.

Обдумывая результаты проведенных им опытов, Лавуазье пришел к мысли, что если учитывать все вещества, участвующие в химической реакции, и все образующиеся продукты, то изменения в весе никогда наблюдаться не будет (Говоря более точным языком физиков, не про-

изойдет изменения массы.) [29] Другими словами, Лавуазье пришел к выводу, что масса никогда не создается и не уничтожается, а лишь переходит от одного вещества к другому. Это положение, известное как *закон сохранения массы*, стало краеугольным камнем химии XIX в. [30]

Успехи, достигнутые Лавуазье благодаря использованию метода количественных измерений, были настолько велики и очевидны, что этот метод был безоговорочно принят всеми химиками. [31]

---

[29] notes: ~ _edn29 ~

[29] 5 июля 1748 г. М. В. Ломоносов впервые сформулировал закон сохранения материи и движения. В письме к Л. Эйлеру он писал: «Все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается у чего-то другого. Так, сколько материи прибавляется какому-либо телу, столько же теряется у другого... Так как это всеобщий закон природы, то он распространяется и на правила движения, столько же теряет от своего движения, сколько сообщает другому, им двинутому» (Ломоносов М. В. Поли. собр. соч.— М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1950—1959, т. 2, с. 183).

В 1756 г. М. В. Ломоносов, повторив опыт Р. Бойля, раньше А. Лавуазье высказал мысль, что увеличение массы металлов при обжигании следует приписать присоединению частиц воздуха. И в отличие от своих современников он исключил «огненную материю» из числа химических агентов (Ломоносов М. В. Поли. собр. соч., т. 10, с. 392).— Прим. ред.

[30] notes: ~ _edn30 ~

[30] В начале XX столетия этот закон был уточнен, но введенная поправка настолько мала, что если рассматриваются обычные реакции, проводимые в обычных лабораторных условиях, то ею можно пренебречь.

[31] notes: ~ _edn31 ~

[31] Труды М. В. Ломоносова подробно освещены в отечественной историко-научной литературе. Б. Н. Меншуткин в серии монографий (Меншуткин Б. Н. М. В. Ломоносов как физико-химик. К истории химии в России.— СПб., 1904; Меншуткин Б. Н. Труды М. В. Ломоносова по физике и химии.— М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1936; Меншуткин Б. Н. Михайло Васильевич Ломоносов. Жизнеописание. Изд. 3-е. Под ред. С. И. Вавилова и Л. Б. Модзалевского.— М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947) провел глубокий анализ опубликованных трудов Ломоносова и архивных материалов и показал, что Ломоносов ввел многие представления, получившие распространение лишь много десятилетий спустя. Как показала Люс Ланжевен (см.: Ланжевен Л. Ломоносов и французская культура XVIII в. В сб.: Ломоносов, VI, — М.-Л.: Наука, 1965, с. 27—62; LangevinLuce. Lomonosov. Sa vie, son oeuvre. Paris, Edition sociales. 1967, 320 pp.), труды Ломоносова были известны во Франции. См. также: Павлова Г. Е., Федоров А. С. Михаил Васильевич Ломоносов. Жизнь и творчество.— М.: Наука, 1980, 279 с.

Горение

Однако сам Лавуазье был не вполне доволен полученными результатами. При соединении воздуха с металлом образовывалась окалина, а при соединении с деревом — газы. Но почему в таком взаимодействии участвовал не весь воздух, а только примерно пятая часть его?

В октябре 1774 г. Париж посетил Пристли и рассказал Лавуазье о своем открытии «дефлогистированного воздуха». Лавуазье сразу же оценил значение этого открытия. В 1775 г. он выступил с докладом в Академии наук, а вскоре подготовил и статью, в которой утверждал, что воздух является не простым веществом, а смесью двух газов. Одну пятую воздуха, по мнению Лавуазье, составляет «дефлогистированный воздух» Пристли (Лавуазье, к сожалению, оспаривал у Пристли честь открытия кислорода). И именно эта часть воздуха соединяется с горящими или ржавеющими предметами, переходит из руд в древесный уголь и необходима для жизни.

Лавуазье назвал этот газ кислородом, т. е. порождающим кислоты, так как полагал, что кислород — необходимый компонент всех кис-

лот. В этом, как в дальнейшем выяснилось, он ошибался.

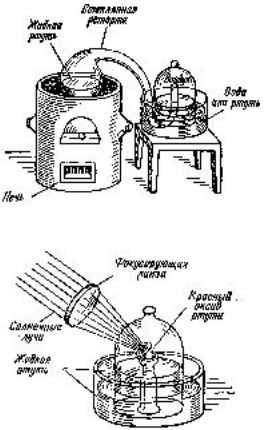


Рис. 7. Схемы опытов, проведенных Лавуазье, показанные в его книге «Элементарный курс химии» (рисунки сделаны женой Лавуазье).

Второй газ, составляющий четыре пятых воздуха («флогистированный воздух» Резерфорда), был признан совершенно самостоятельным веществом. Этот газ не поддерживал горения, мыши в нем гибли. Лавуазье назвал его азотом — безжизненным. Позднее азот был переименован в

нитроген [32], что в переводе с латинского означает селитрообразующий, поскольку выяснилось, что азот является составной частью распространенного минерала селитры.

Лавуазье был убежден (и, надо сказать, совершенно справедливо), что жизнь поддерживается процессом, сходным с процессом горения: ибо мы вдыхаем воздух, богатый кислородом и бедный углекислым газом, а выдыхаем воздух, бедный кислородом и значительно обогащенный углекислым газом. Он и его коллега Пьер Симон де Лаплас (1749—1827), впоследствии известный астроном, попытались измерить количество вдыхаемого животным кислорода и выдыхаемого ими углекислого газа. Результаты оказались озадачивающими — часть вдыхаемого кислорода не превратилась в выдыхаемый углекислый газ.

Как мы отмечали выше, в 1783 г. Кавендиш все еще изучал «горючий газ». Он сжигал часть определенного объема этого газа и тщательно изучал образующиеся при этом продукты. Кавендиш выяснил, что образующиеся при горении газы конденсируются в жидкость, которая, как показали анализы, является всего-навсего водой.

---

[32] notes: ~ _edn32 ~

[32] Это название получило распространение во французском (nitrogéne) и английском (nitrogen) языках.— Прим. ред.

Важность этого открытия трудно было переоценить. Теории элементов-стихий был нанесен еще один тяжелый удар, поскольку выяснилось, что вода не простое вещество, а продукт, образующийся при соединении двух газов.

Лавуазье, узнав об этом опыте, назвал газ Кавендиша водородом («образующим воду») и отметил, что водород горит, соединяясь с кислородом, и, следовательно, вода является соединением водорода и кислорода. Лавуазье также полагал, что пищевая субстанция и живая ткань представляют собой множество различных соединений углерода и водорода, поэтому при вдыхании воздуха кислород расходуется на образование не только углекислого газа из углерода, но и воды из водорода. Таким образом Лавуазье объяснил, куда расходуется та часть кислорода, которую он никак не мог учесть в своих первых опытах по изучению дыхания [33].

---

[33] notes: ~ _edn33 ~

[33] Русский химик Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765) еще в 1756 г., т. е. почти за двадцать лет до работ Лавуазье по горению, отказался от теории флогистона и предположил, что при горении вещества соединяются с частью воздуха. К сожалению, труды Ломоносова были опубликованы на русском языке, и западноевропейские химики, включая Лавуазье, не смогли с ними ознакомиться. Примечательно также, что Ломоносов имел почти современные взгляды на теорию атомов и теорию теплоты, опередив, таким образом, свое время почти на сто пятьдесят лет.

Новые теории Лавуазье повлекли за собой полную рационализацию химии. Было покончено со всеми таинственными «элементами». С того времени химики стали интересоваться только теми веществами, которые можно взвесить или измерить каким-либо другим способом.

Заложив таким образом фундамент химической науки, Лавуазье решил заняться надстройкой. В течение 80-х годов XVIII в. Лавуазье в сотрудничестве с тремя другими французскими химиками — Луи Бернаром Гитоном де Морво (1737—1816), Клодом Луи Бертолле (1748—1822) и Антуаном Франсуа де Фуркруа (1755—1809) — разработал логическую систему химической номенклатуры. Этот труд был опубликован в 1787 г.

Химия перестала быть мешаниной названий времен алхимии (см. гл. 2), когда каждый химик, используя собственную систему, мог поставить в тупик коллег. Была разработана система, основанная на логических принципах. По названиям соединений, предложенных этой номенклатурой, можно было определить те элементы, из которых оно состоит. Например, оксид кальция состоит из кальция и кислорода, хлорид натрия — из натрия и хлора, сульфид водорода — из во-

дорода и серы и т. д. Четкая система приставок и суффиксов была разработана таким образом, что стало возможным судить о соотношении входящих в состав веществ элементов. Так, углекислый газ (диоксид углерода) богаче кислородом, чем угарный газ (монооксид углерода). В то же время хлорат калия содержит больше кислорода, чем хлорит калия, в перхлорате калия содержание кислорода еще выше, тогда как хлорид калия совсем не содержит кислорода.

В 1789 г. Лавуазье опубликовал книгу «Элементарный курс химии» («Traité élémentaire de chimie»), в которой, основываясь на новых теориях и используя разработанную им номенклатуру, систематизировал накопленные к тому времени знания в области химии. Это был первый учебник по химии в современном понимании. В нем содержался, в частности, перечень всех известных в то время элементов или, вернее, всех веществ, которые Лавуазье, руководствуясь определением Бойля, считал элементами, т. е. веществами, которые нельзя разделить на более простые вещества (рис. 8). Лавуазье привел 33 элемента и, к его чести, только в двух случаях допустил несомненные ошибки. Это касалось «света» и «теплорода» (тепла), которые, как стало очевидно

спустя несколько десятилетий, представляют собой вовсе не материальные субстанции, а формы энергии.

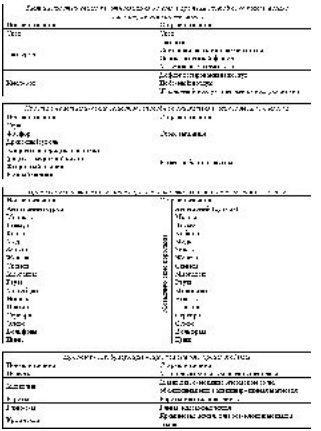


Рис. 8. Список элементов, составленный Лавуазье и опубликованный в «Элементарном курсе химии».

Среди приведенных им элементов были золото и медь, известные еще с древности, а также кислород и молибден, открытые всего лишь за несколько лет до публикации книги Лавуазье. Восемь из перечисленных веществ (например, известь и магнезия) недолго считались элемен-

тами, так как вскоре после смерти Лавуазье их удалось разложить на более простые вещества. Однако всякий раз каждое из этих простых веществ определялось как новый элемент.

Сторонники теории флогистона, а среди них был и Пристли, пытались доказать несостоятельность взглядов Лавуазье (взглядов, которых придерживаются и сегодня), но большинство химиков восприняли их с энтузиазмом. Среди сторонников Лавуазье был и шведский химик Бергман. В Германии одним из первых приверженцев Лавуазье стал Мартин Генрих Клапрот (1743—1817). Среди немецких ученых считалось очень патриотичным придерживаться теории флогистона, поскольку автор теории Шталь был немцем. Поэтому выступление Клапрота в поддержку теории Лавуазье произвело сильное впечатление. Позднее Клапрот внес свой вклад в открытие элементов: в 1789 г. он открыл уран и цирконий.

В 1789 г. началась французская революция. К сожалению, Лавуазье был связан с налоговым ведомством, которое народ считал порочным инструментом ненавистной монархии. Были казнены все функционеры этого ведомства, которых удалось схватить. Одним из них был

Лавуазье [34].

[34] notes: ~ _edn34 ~

[34] По материалам этой главы см.: Соловьев Ю. И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в.— М.: Просвещение, 1976, 367 с; Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в.— М.: Наука, 1969, 456 с.

Глава 5
Атомы [35]

[35] notes: ~ _edn35 ~

[35] История формирования представлений о химическом соединении рассмотрена в кн.: Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид (очерк развития представлений).— М.: Наука, 1972, 212 с.

Закон Пруста

Успех Лавуазье показал химикам, что применение количественных измерений может помочь понять суть химических реакций. Метод количественных измерений был использован, в частности, при исследовании *кислот*.

Кислоты образуют естественную группу веществ, обладающих рядом характерных свойств. Они химически активны, реагируют с такими металлами, как цинк, олово или железо, которые при растворении в кислотах выделяют водород. Кислоты имеют кислый вкус, вызывают характерные изменения цветов некоторых красителей и т. д.

Кислотам противостоит группа веществ, называемых основаниями. (Сильные основания получили название щелочей.) Эти вещества имеют горький вкус, химически активны, меняют цвета красителей, но на противоположные по сравнению с кислотами и т. д. Растворы кислот нейтрализуют растворы оснований. Другими словами, смесь кислоты и основания, взятых в определенном соотношении, не проявляет свойств ни кислоты, ни основания. Эта смесь

представляет собой раствор *соли*, которая обычно химически значительно менее активна, чем кислота или основание. Таким образом, при смешении соответствующих количеств растворов сильной и едкой кислоты (соляной кислоты) с сильной и едкой щелочью (гидроксидом натрия) получается раствор хлорида натрия, т. е. обыкновенной поваренной соли.

Реакции нейтрализации заинтересовали немецкого химика Иеремию Веньямина Рихтера (1762—1807). Начав их изучение, он измерил точные количества различных кислот, необходимых для нейтрализации определенных количеств того или иного основания, и наоборот. Результаты измерений показали, что, проводя реакцию нейтрализации, нельзя пользоваться приемами повара, который в соответствии со своим вкусом может увеличить или уменьшить количество того или иного компонента; в данном случае необходимы определенные и постоянные количества веществ.

Рихтер изложил свои взгляды в книге «Стехиометрия, или искусство измерения химических элементов», которая вышла в трех частях в

1792—1794 гг. [36] Основываясь на результатах многочисленных анализов солей, Рихтер составил ряд нейтрализации, который показывал относительные весовые количества кислот и щелочей, необходимых для нейтрализации.

Здесь речь шла об *эквивалентном* (соединительном) *весе* — постоянном весе одного химического вещества, реагирующего с другим веществом, также имеющим постоянный вес. Таким образом, Рихтеру принадлежит формулировка закона эквивалентов.

Вскоре после опубликования работ И. Рихтера два французских химика вступили в яростный спор о том, присуща ли такая определенность только реакциям кислотно-основной нейтрализации или химическим процессам вообще. В принципе вопрос стоял так: если какое-либо соединение состоит из двух (трех или четырех) элементов, всегда ли соотношение этих двух элементов постоянно? Меняются ли эти соотношения в зависимости от способа получения соединения? Одним из споривших химиков был К. Л. Бертолле, который, как мы упоминали выше,

---

[36] notes: ~ _edn36 ~

[36] Термин стехиометрия (от греческого στοιχείον — стихия, начало, элемент, основа) был введен И. Рихтером для обозначения соотношения масс кислот и оснований при образовании солей.— Прим. перев.

совместно с Лавуазье разработал современную химическую терминологию (см. гл. 4). Бертолле придерживался второй точки зрения и считал, что соединение, состоящее из элементов *x* и *y*, содержит большее количество *x*, если при получении этого соединения использовался большой избыток *x*.

Французский химик Жозеф Луи Пруст (1754—1826), который работал в Испании, придерживался противоположного мнения. С помощью тщательных анализов Пруст в 1799 г. показал, например, что карбонат меди характеризуется определенным весовым соотношением меди, углерода и кислорода вне зависимости от того, каким способом эта соль получена в лаборатории или каким способом выделена из природных источников. Соединение всегда содержит 5.3 части меди, 4 части кислорода и 1 часть углерода.

Более того, Пруст установил, что постоянство соотношений компонентов наблюдается и в ряде других соединений. Он сформулировал общее правило, согласно которому все соединения содержат элементы в строго определенных пропорциях (а не в любых сочетаниях) вне зависимости от условий получения этих соединений. Это правило называется *законом постоянства*

состава, или иногда *законом Пруста*. (Пруст также показал, что Бертолле, пытаясь доказать, что состав определенных соединений меняется в зависимости от метода их получения, пришел к ошибочным выводам из-за неточности анализов и использования недостаточно чистых исходных соединений.)

В первые годы девятнадцатого столетия стало совершенно очевидно, что Пруст прав. Закон постоянства состава был уточнен и стал краеугольным камнем химии [37].

И тем не менее с момента открытия закона Пруста существовали серьезные сомнения в его справедливости. В конце концов, почему закон постоянства состава всегда должен быть справедлив? Почему какое-то соединение всегда должно содержать 4 части *x* и 1 часть *y*, и почему оно не может содержать, например, 4.1 или 3.9 части *x* и 1 часть *y*? Если допустить, что материя является сплошной (а не дискретной), то понять это трудно. Почему элементы не могут смешиваться в несколько иных пропорциях?

---

[37] notes: ~ _edn37 ~

[37] В действительности состав некоторых соединений может колебаться в определенных пределах, но это особые случаи. Состав тех простых соединений, которыми занимались химики до 1800 г., строго соответствует требованиям закона постоянства состава.

А как будет обстоять дело, если материя дискретна — состоит из атомов? Предположим, соединение образуется в результате связывания одного атома *x* с другим атомом *y* и никак иначе. (Такая комбинация атомов впоследствии получила название «молекула» от латинского moles — небольшая масса.) Если предположить, что вес атома *x* в 4 раза больше, чем вес атома *y*, то в этом случае соединение содержит точно 4 части *x* и 1 часть *y*.

Чтобы это соотношение изменилось, атом *y* должен соединиться с таким количеством *x*, которое чуть больше или чуть меньше одного атома *x*. Поскольку еще со времен Демокрита атом считался неделимой частицей материи, было нелогично предполагать, что от него можно «отколоть маленький кусочек» или что к нему можно присоединить малую долю второго атома.

Другими словами, если признать атомное строение материи, то из этого положения закон постоянства состава вытекает как естественное следствие. Более того, поскольку справедливость закона постоянства состава — неоспоримый факт, то, следовательно, атомы действительно являются неделимыми частицами.

Теория Дальтона [38]

Английский химик Джон Дальтон (1766—1844), который вошел в историю химии как первооткрыватель закона кратных отношений и создатель основ атомной теории, прошел через всю цепь этих размышлений. Основные положения теории Дальтон вывел из сделанного им самим открытия. Он обнаружил, что два элемента могут соединяться друг с другом в различных соотношениях, но при этом каждая новая комбинация элементов представляет собой новое соединение (рис. 9).

Так, например, при образовании углекислого газа 3 части углерода (по весу) соединяются с 8 частями кислорода, а 3 части углерода и 4 части кислорода дают угарный газ (моноксид углерода). Соотношение количеств кислорода, содержащегося в этих соединениях, представляет собой соотношение малых целых чисел. Восемь частей кислорода дают углекислый газ, 4 части кисло-

---

[38] notes: ~ _edn38 ~

[38] См.: Дальтон Дж. Сборник избранных работ по атомистике. Под ред. и с примечаниями Б. М. Кедрова.— М.: Госхимиздат, 1940, 244 с; Кедров Б. М. Атомистика Дальтона.— М.-Л.: Госхимиздат, 1949, 312 с.

рода — угарный (оксид углерода), т. е. в первом соединении кислорода вдвое больше.

В 1803 г. Дальтон обобщил результаты своих наблюдений и сформулировал важнейший закон химии — *закон кратных отношений*.

Этот закон полностью отвечает атомистическим представлениям. Предположим, например, что атомы кислорода в 3 раза тяжелее атомов углерода. Если монооксид углерода образуется в результате сочетания одного атома углерода с одним атомом кислорода, то в этом соединении соотношение весовых частей углерода и кислорода должно быть равно 3:4. В диоксиде же углерода, состоящем из одного атома углерода и двух атомов кислорода, оно должно быть 3:8.

Поскольку было найдено, что элементы соединяются в кратных отношениях, следовательно, соединения различаются по составу на целые атомы. Разумеется, предполагаемые различия в составе и закон кратных отношений справедливы лишь при условии, что материя действительно состоит из крошечных неделимых атомов.

Выдвигая новую версию атомистической теории, опиравшуюся на законы постоянства состава и кратных отношений, Дальтон как дань уважения Демокриту сохранил термин «атом» и

назвал так считавшиеся в то время неделимыми мельчайшие частицы, составляющие материю.

В 1808 г. он опубликовал труд «Новая система химической философии», в которой изложил атомистическую теорию уже более подробно. В том же году справедливость закона кратных отношений была подтверждена исследованиями другого английского химика — Уильяма Гайда Уолластона (1766—1828). Уолластон всячески способствовал утверждению атомистической теории, и взгляды Дальтона со временем завоевали всеобщее признание.

Атомистическая теория нанесла последний удар по бытовавшим еще представлениям о возможностях взаимных переходов элементов-стихий. Стало очевидным, что различные металлы состоят из атомов различных видов, и, поскольку атомы считались в то время неделимыми и незаменяемыми (см., однако, гипотезу Праута), бесполезно было надеяться, что когда-нибудь удастся атом свинца превратить в атом золота [39].

---

[39] notes: ~ _edn39 ~

[39] Столетие спустя это представление претерпело изменение. В конце концов один атом можно превратить в другой (см. гл. 14). Однако достичь этого можно, лишь пользуясь такими методами, которых не мог бы себе ни представить, ни осуществить ни один алхимик.

О непосредственном наблюдении атомов Дальтона, даже под микроскопом, не могло быть и речи: для этого они слишком малы. Однако с помощью косвенных измерений можно получить представление об их относительном весе. Например, 1 часть (по весу) водорода соединяется с 8 частями кислорода, образуя воду. Если молекула воды состоит из одного атома водорода и одного атома кислорода, то, следовательно, атом кислорода в 8 раз тяжелее атома водорода. Если условно принять, как это и делал Дальтон, вес атома водорода за 1, то вес атома кислорода при этом соответственно равен 8.

Далее, если 1 часть водорода соединяется с 5 частями азота, образуя аммиак, и если молекула аммиака состоит из одного атома водорода и одного атома азота, то, следовательно, атомный вес азота должен быть равен 5.

Рассуждая таким образом, Дальтон составил первую таблицу атомных весов [40]. Эта таблица, хотя, вероятно, и была самой важной работой Дальтона, в ряде аспектов оказалась совершенно

---

[40] notes: ~ _edn40 ~

[40] Атомный вес — это не вес как сила и вовсе не масса, а число, выражающее отношение главным образом масс атомных ядер. Процесс взвешивания, имевший место при определении атомных весов, был процессом сравнения масс.— Прим. ред.

ошибочной. Основное заблуждение Дальтона заключалось в следующем. Он был твердо убежден, что при образовании молекулы атомы одного элемента соединяются с атомами другого элемента попарно. Исключения из этого правила Дальтон допускал лишь в крайних случаях.

Тем временем накапливались данные, свидетельствующие о том, что подобное сочетание атомов «один к одному» отнюдь не является правилом. Противоречие проявилось, в частности, при изучении воды, причем еще до того, как Дальтон сформулировал свою атомную теорию.

Здесь впервые в мир химии проникло электричество.

Об электричестве знали еще древние греки; было известно, что кусочек янтаря, если его потереть, способен притягивать легкие предметы. Однако лишь спустя столетия английский физик Уильям Гильберт (1540—1603) сумел показать, что такой же способностью обладает и ряд других веществ. Примерно в 1600 г. Гильберт предложил вещества такого типа называть «электриками» (от греческого ἠλεχτρον — янтарь). Как выяснилось, вещество, способное после натирания или какого-либо другого воздействия притягивать к себе легкие предметы, переносит *электрический*

заряд или содержит *электричество*.

В 1733 г. французский химик Шарль Франсуа де Систернэ Дюфе (1698—1739) установил, что существуют два вида электрических зарядов: один из них возникает на стекле («стеклянное электричество»), а другой — на янтаре («смоляное электричество»). Вещество, несущее заряд одного вида, притягивает вещество, несущее заряд другого вида, но два одинаково заряженных вещества взаимно отталкиваются.

Бенджамин Франклин (1706—1790), великий американский ученый, выдающийся государственный деятель и дипломат, в сороковых годах XVIII в. выдвинул новую гипотезу. Он предположил, что существует единый электрический флюид и что вид электрического заряда зависит от содержания этого флюида. Если содержание электрического флюида превышает некоторую норму, вещество несет заряд одного вида, если же этого флюида содержится меньше нормы, вещество несет заряд другого вида.

Франклин считал, что стекло содержит электрического флюида больше нормы и поэтому несет *положительный заряд*. Смола же, по его мнению, несет *отрицательный заряд*. Термины, предложенные Франклином, используются до

сих пор, хотя в них вкладывается иной смысл, так как в настоящее время представления о причинах прохождения тока противоположны тем, которые были приняты во времена Франклина.

В 1800 г. итальянский физик Алессандро Вольта (1745—1827) сделал важное открытие. Он установил следующее: два куска металла (разделенные растворами, способными проводить электрический заряд) можно расположить таким образом, что по соединяющей их проволоке пойдет «ток электрических зарядов», или *электрический ток*. Вольта сконструировал первую электрическую батарею, представлявшую собой столб из 20 пар металлических пластинок двух разных металлов. Такая батарея, известная под названием Вольтова столба, явилась первым источником постоянного тока. Электрический ток в такой батарее образуется в результате химической реакции, в которой участвуют оба металла и разделяющий их раствор.

Результаты работы Вольта явились первым несомненным доказательством того, что между химическими реакциями и электричеством существует определенная связь. Однако это предположение было полностью разработано только в следующем столетии.

Если в результате химической реакции возникает электрический ток, то естественно предположить, что и электрический ток может изменять материю и вызывать химическую реакцию. И действительно, всего через шесть недель после первого описания Вольтой своей работы два английских химика — Уильям Николсон (1753—1815) и Энтони Карлайл (1768—1840) продемонстрировали наличие такой обратной зависимости. Пропустив электрический ток через воду, они обнаружили, что на электропроводящих полосках металла, опущенных в воду, появляются пузырьки газа. Как выяснилось, на одной из полосок выделяется водород, на другой — кислород.

В сущности Николсон и Карлайл при помощи электрического тока разложили воду на водород и кислород. Другими словами, они впервые провели *электролиз* воды. Если Кавендиш соединил водород и кислород в воду, то Николсон и Карлайл осуществили обратную реакцию. Выделявшиеся по мере разложения воды водород и кислород они собирали в отдельные сосуды. Последующие измерения показали, что объем водорода вдвое превышает объем кислорода. Конечно, водород легче, чем кислород, но поскольку объем водо-

рода был больше, следовательно, в молекуле воды атомов водорода должно быть больше, чем атомов кислорода. Объем выделившегося водорода вдвое превысил объем кислорода, поэтому вполне естественно было предположить, что каждая молекула воды содержит два атома водорода и один атом кислорода, а не по одному атому каждого элемента, как считал Дальтон.

Таким образом, проведенный эксперимент подтвердил предположение о том, что одна часть водорода (по весу) соединяется с 8 частями (также по весу) кислорода. А если это предположение справедливо, то, следовательно, 1 атом кислорода в 8 раз тяжелее двух атомов водорода взятых вместе и, таким образом, в 16 раз тяжелее одного атома водорода. Если вес водорода принять за единицу, то атомный вес кислорода составит 16, а не 8.

Гипотеза Авогадро [41]

Результаты исследований Николсона и Карлайла были подкреплены работой французского химика Жозефа Луи Гей-Люссака (1778—1850). Гей-Люссак установил, что два объема водорода, соединяясь с одним объемом кислорода, образуют воду. Далее, он нашел, что когда газы образуют соединение, соотношение их объемов всегда представляет собой соотношение кратных чисел. В 1808 г. Гей-Люссак опубликовал сообщение об открытом им *законе объемных отношений.*

В свете этого закона представлялось вполне допустимым, что молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Используя этот закон, можно было также решить, наконец, сколько атомов азота и водорода в аммиаке. А после того как было установлено, что в молекуле аммиака содержится один атом азота и три (а не один) атом водорода, выяснилось, что атомная масса азота равна не примерно 5, а 14.

Рассмотрим теперь водород и хлор. Эти два газа,

---

[41] notes: ~ _edn41 ~

[41] См.: Быков Г. В. Амедео Авогадро, Очерк жизни и деятельности.— М.: Наука, 1970, 184 с.

соединяясь, образуют третий газ — хлорид водорода. При этом один объем водорода соединяется с одним объемом хлора, и вполне можно предположить, что молекула хлорида водорода состоит из одного атома водорода и одного атома хлора. Предположим теперь, что газообразный водород и газообразный хлор состоят из одиночных атомов, далеко отстоящих друг от друга, и что эти атомы соединяются попарно, образуя молекулы хлорида водорода, также далеко отстоящие друг от друга. Начнем со 100 атомов водорода и 100 атомов хлора. Эти 200 далеко отстоящих друг от друга частиц соединяются попарно и образуют 100 молекул хлорида водорода. В результате от 200 далеко отстоящих друг от друга частиц (атомов) остается только 100 также удаленных друг от друга частиц (молекул). Если пространство между ними везде одинаково, то тогда один объем водорода и один объем хлора в сумме (всего два объема) должны были бы составить только один объем хлорида водорода. Однако фактические данные говорят о том, что один объем водорода, соединяясь с одним объемом хлора, дает два объема хлорида водорода. Поскольку два объема газа, взятые для проведения опыта, остаются теми же двумя объемами после завершения

опыта, то, следовательно, число частиц должно оставаться одним и тем же и до начала и после завершения опыта.

Предположим далее, что газообразный водород существует не в виде отдельных атомов, а в виде *молекул водорода*, каждая из которых состоит из двух атомов, а газообразный хлор состоит из *молекул хлора*, также двухатомных. В этом случае 100 атомов водорода — это 50 далеко отстоящих друг от друга частиц водород-водород, а 100 атомов хлора — это 50 далеко отстоящих друг от друга частиц хлор-хлор, т. е. всего 100 частиц. При образовании хлорида водорода происходит перегруппировка частиц: возникает атомная комбинация водород-хлор. При этом 100 атомов водорода и 100 атомов хлора дают 100 молекул хлорида водорода (каждая из молекул содержит по одному атому каждого вида). Следовательно, 50 молекул водорода и 50 молекул хлора образуют 100 молекул хлорида водорода. Этот вывод совпадает с результатами наблюдений, которые показывают, что один объем водорода и один объем хлора дают два объема хлорида водорода.

Все это вполне допустимо, если, как указывалось выше, частицы различных газов независимо от того, состоят ли они из одиночных атомов или

из комбинаций атомов, равно удалены друг от друга и если расстояние между ними достаточно велико. В этом случае равное число частиц газа (при данной температуре) занимает равные объемы независимо от вида газа.

Первым, кто обратил внимание на необходимость предположения о том, что в газах равное число частиц занимает равные объемы, был итальянский химик Амедео Авогадро (1776—1856). Поэтому предположение, выдвинутое им в 1811 г., получило название *гипотезы Авогадро*.

Если твердо помнить эту гипотезу, то можно провести четкое различие между атомами и молекулами водорода (пары атомов), а также между атомами и молекулами других газов. Тем не менее еще в течение полувека после смерти Авогадро химики пренебрегали этой гипотезой и не проводили различия между атомами и молекулами важнейших газообразных элементов. Неопределенность наблюдалась и при определении атомных весов некоторых наиболее важных элементов.

К счастью, установить правильные атомные веса можно и другими способами. Например, в 1818 г. французский химик Пьер Лун Дюлонг (1785—1838) и французский физик Алексис Терез

Пти (1791—1820) определили атомный вес одного из таких элементов [42]. Они обнаружили, что удельная теплоемкость элементов (количество теплоты, которое необходимо подвести к единице массы вещества, чтобы повысить его температуру на один градус) обратно пропорциональна атомному весу. Иными словами, если атомный вес элемента *x* вдвое больше атомного веса элемента *y*, то после поглощения одинаковыми весовыми количествами элементов одинакового количества тепла температура *y* повысится вдвое больше, чем температура *x*. Это и есть *закон удельных теплоемкостей*.

Таким образом, атомный вес элемента (правда, только приблизительный) можно определить, измерив его теплоемкость. Этот метод оказался пригодным только для твердых элементов, да и то не для всех, и тем не менее это был шаг вперед.

Немецкий химик Эйльгард Митчерлих (1794—1863) в 1819 г. нашел, что соединения, имеющие сходный химический состав, обычно выделяются в виде смешанных кристаллов, как будто молекулы одного вещества перемешиваются с аналогичными по форме молекулами другого ве-

---

[42] notes: ~ _edn42 ~

[42] Работа Дюлонга и Пти была опубликована в 1819 г.— Прим. перев.

щества. Таким образом был постулирован закон *изоморфизма* («одинаковой формы»).

Из этого закона следует, что если два аналогичных по составу соединения кристаллизуются в виде смешанных кристаллов, то их химическую природу можно считать подобной (изоморфной). Это свойство изоморфных кристаллов позволяло экспериментаторам делать правильные заключения об атомных весах молекул одинакового элементного состава.

Веса и символы

Поворотный этап в истории развития химической атомистики связан с именем шведского химика Иёнса Якоба Берцелиуса [43]. Он вслед за Дальтоном внес особенно большой вклад в создание атомистической теории. Примерно о 1807 г. Берцелиус вплотную занялся определением точного элементного состава различных соединений. Проведя не одну сотню анализов, он представил столько доказательств, подтверждавших закон постоянства состава, что химики были вынуждены признать справедливость этого закона, а следовательно, и принять атомистическую теорию, которая непосредственно вытекала из закона постоянства состава.

Далее Берцелиус принялся за определение атомных весов более сложными и точными методами, которые были недоступны Дальтону. В этой своей работе Берцелиус использовал законы, открытые Дюлонгом и Пти, Митчерлихом и Гей-Люссаком (но, подобно большинству своих

---

[43] notes: ~ _edn43 ~

[43] См.: Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. Жизнь и деятельность.— М.: Наука, 1980, 2-е изд., 320 с.

современников, не воспользовался гипотезой Авогадро).

В 1826 г. Берцелиус опубликовал первую таблицу атомных весов. Приведенные в ней величины в основном совпадают (за исключением атомных весов двух-трех элементов) с принятыми в настоящее время. Эта таблица, опубликованная в издававшихся самим И. Берцелиусом «Годичных обзорах», вошла в историю химии как таблица 1826 г.

Существенное различие между таблицами Берцелиуса и Дальтона состоит в том, что величины, полученные Берцелиусом, в большинстве не были целыми числами.

В своих расчетах Дальтон исходил из того, что атомный вес водорода равен 1, и поэтому атомные веса всех элементов в таблице Дальтона представляют собой целые числа. Изучив составленную Дальтоном таблицу атомных весов, английский химик Уильям Праут (1785—1850) пришел в 1815—1816 гг. к мнению, что все элементы в конечном счете состоят из водорода и что атомные веса различных элементов различаются по той причине, что они состоят из разного числа атомов водорода. Эта точка зрения известна как *гипотеза Праута*.

Однако таблица Берцелиуса, казалось, разрушила это привлекательное предположение (привлекательное потому, что, подобно античным ученым, Праут сводил все возраставшее число элементов к одному основному веществу и, таким образом, как будто бы придавал Вселенной упорядоченность и симметрию). Однако, если принять атомный вес водорода («основы»), равным 1, то атомный вес кислорода составит приблизительно 15.9 веса водорода, но едва ли можно согласиться с тем, что кислород состоит из 15 плюс еще 9/10 атома водорода.

В следующем столетии таблицы атомных весов постоянно уточнялись, и все более очевидными становились выводы Берцелиуса, считавшего, что атомные веса различных элементов не являются целыми числами, кратными атомному весу водорода.

В шестидесятых годах XIX в. бельгийский химик Жан Сервэ Стас (1813—1891) определил атомные веса точнее, чем Берцелиус. В начале XX в. американский химик Теодор Уильям Ричардс (1868—1928), приняв все меры предосторожности (во многом надуманные), определил величины атомных весов с такой точностью, которая только возможна при использовании чисто химических

методов. Исследования Стаса и Ричардса ответили на те вопросы, которые в работах Берцелиуса оставались нерешенными.

Нельзя было не принять тот факт, что атомные веса выражаются нецелыми числами, и в свете этого гипотеза Праута, казалась бы, все более теряла смысл. Однако в то время, когда Ричарде проводил свои поразительно точные определения атомных весов, вновь встал вопрос о том, что следует понимать под атомным весом. И на этом этапе развития химии гипотезе Праута, как мы увидим далее, суждено было возродиться.

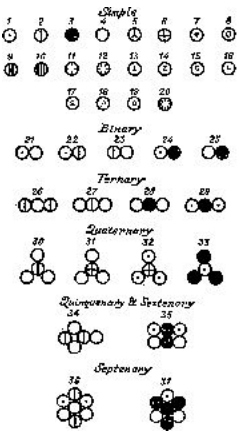


Рис. 9. Символы некоторых элементов и соеди-

нений, предложенные Дальтоном; *1* — водород; *3* — углерод; *4* — кислород; *15* — медь; *17* — серебро; *19* — золото; *21* — вода. Дальтон дал неверную формулу воды (НО вместо H_2O), но его формулы монооксида (*25*) и диоксида углерода (*28*) верны.

Поскольку, как выяснилось, атомные веса различных элементов взаимосвязаны не столь простым образом, как это ранее предполагалось, необходимо было выявить стандарт, исходя из которого можно было бы определять атомные веса элементов. Естественным казалось принять за единицу атомного веса атомный вес водорода, как это сделали Берцелиус и Дальтон. Но при этом атомный вес кислорода выражался неудобным нецелым числом 15.9, а ведь именно кислород обычно использовался для определения соотношений элементов в различных соединениях.

Чтобы атомный вес кислорода выражался удобным целым числом при минимальном нарушении стандарта, т. е. атомного веса водорода, атомный вес кислорода округлили и приняли равным 16.000 (вместо 15.9). Таким образом, в качестве стандарта был принят атомный вес кислорода, равный 16; атомный вес водорода при этом оказался равным 1.008. Атомный вес кислорода служил стандартом вплоть до сере-

дины XX в.

После того как атомистическая теория была принята, стало возможным изображать вещества в виде молекул, содержащих постоянное число атомов различных элементов. Вполне естественным было попытаться изобразить такие молекулы в виде набора маленьких кружков, представляющих собой атомы; при этом атомы каждого вида можно было изобразить кружками определенного типа.

Дальтон пытался ввести именно эту символику. Простым кружком он изображал атом кислорода; кружком с точкой посередине — атом водорода; кружком с вертикальной линией — атом азота; закрашенным черным кружком — атом углерода и т. д. Поскольку придумывать различные типы кружков становилось все труднее и труднее, Дальтон стал использовать начальные буквы названий элементов. Так, серу он изображал в виде кружка с буквой S, фосфор — в виде кружка с буквой P и т. д.

Берцелиус решил, что кружки излишни, достаточно лишь начальных букв. Он предложил, чтобы каждому элементу соответствовал свой особый знак, который был бы одновременно и символом элемента, и символом одиночного

атома этого элемента, и в качестве такого знака предложил использовать начальную букву латинского названия элемента. (К счастью, для англоязычных народов латинское название почти всегда похоже на английское.) В тех случаях, когда названия двух или более элементов начинались с одних и тех же начальных букв, добавлялась вторая буква названия. Так появились *химические символы* элементов, которыми пользуются во всем мире и поныне.

Итак, химическим символом углерода, водорода, кислорода, азота, фосфора и серы стали соответственно C, H, O, N, P и S, кальций и хлор (углерод первым завладел прописной буквой C) обозначались соответственно Ca и Cl.

С помощью химических символов легко показать количество атомов в молекуле. Так, молекулу водорода, состоящую из двух атомов водорода, записывают как H_2, а молекулу воды, содержащую два атома водорода и один атом кислорода,— как H_2O. (Знак без числового индекса, это легко увидеть, означает единичный атом.) Углекислый газ — это CO_2, серная кислота — H_2SO_4, а хлорид водорода — HCl. *Химические формулы* этих простых соединений говорят сами за себя.

Химические формулы можно объединять в

химические уравнения, описывающие реакции. С помощью такого уравнения можно, например, показать, что углерод соединяется с кислородом и образует углекислый газ:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$.

В таких уравнениях, чтобы не нарушить закона сохранения массы веществ, необходимо учитывать все участвующие в реакции атомы.

Предположим, мы хотим сказать, что водород соединяется с хлором и образует хлорид водорода. Если это записать просто как

$H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$,

то нетрудно заметить, что среди исходных веществ у нас два атома водорода и два атома хлора, а среди продуктов реакции — только по одному. Чтобы уравнять правую и левую части, перед формулами исходных веществ и продуктов реакции ставят коэффициенты. В результате реакция образования хлорида водорода записывается как

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$,

а реакция образования воды — как

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.

Электролиз

Изучая влияние электрического тока на химические вещества, ученые смогли выделить ряд новых элементов. Вообще за полтора века, прошедшие с того времени, когда Бойль ввел понятие «элемент» (см. гл. 3), было открыто поразительно много веществ, отвечающих этому определению. Более того, было установлено, что некоторые простые и сложные вещества содержат неоткрытые элементы, которые химики не могли пока ни выделить, ни изучить.

Очень часто эти элементы входили в состав *оксидов*, т. е. соединений кислорода. Чтобы выделить элемент, соединенный с кислородом, последний необходимо было удалить. В принципе под воздействием какого-либо другого элемента, обладающего более сильным сродством к кислороду, атом (или атомы) кислорода может покинуть первый элемент и присоединиться ко второму. Этот метод оказался эффективным. Причем часто роль второго, отнимающего кислород, элемента выполнял углерод. Например, если железную руду, которая по сути является оксидом железа, нагревать на коксе (относительно чистая

разновидность углерода), то углерод соединяется с кислородом; при этом образуются оксиды углерода и металлическое железо.

Рассмотрим теперь известь. По своим свойствам она тоже похожа на оксид. Однако ни один из известных тогда элементов, вступая в реакцию с кислородом, не образует известь. Следовательно, известь является оксидом неизвестного элемента. Пытаясь выделить этот неизвестный элемент, известь нагревали на коксе, но при этом ничего не происходило. Неизвестный элемент, по-видимому, так крепко удерживал кислород, что атомы углерода не могли оторвать от него атомы кислорода. Ни одно другое химическое вещество также не могло «заставить» известь отдать кислород.

Однако английский химик Гемфри Дэви (1778—1829) решил, что если вещество нельзя разложить химическим путем, то, возможно, это удастся осуществить под воздействием электрического тока: ведь таким способом удалось разложить даже молекулу воды.

Дэви сконструировал электрическую батарею, в которой насчитывалось более 250 металлических пластин; это была самая сильная из имевшихся в то время батарей. Пропуская ток, который давала

эта батарея, через растворы соединений, предположительно содержащих неизвестные элементы, Дэви пытался таким образом выделить эти элементы, однако успеха не добился. Он только разложил воду и получил водород и кислород.

Очевидно, необходимо было прежде удалить воду. Однако через твердые вещества ему даже не удалось пропустить ток. Наконец, Дэви догадался расплавить соединения и пропустить ток через расплав.

Это оказалось действенным. 6 октября 1807 г. Дэви пропустил ток через расплавленный поташ (карбонат калия) и получил маленькие шарики металла, который он назвал *потассием* (от английского — potash). Этот металл, впоследствии названный калием, оказался очень активным. Он вытеснял кислород из воды, освобождая водород, причем реакция эта шла чрезвычайно бурно. Неделю спустя Дэви выделил из соды (карбоната натрия) *содий* (от английского — soda), впоследствии названный натрием. По своей активности, как выяснилось, натрий лишь незначительно уступает калию.

В 1808 г., пользуясь модифицированным вариантом метода Берцелиуса, Дэви выделил несколько металлов из их оксидов: *магний* из

магнезии, *стронций* из оксида стронция, *барий* из оксида бария и *кальций* из извести («кальций» — от латинских названий извести — calx, calcis).

Дэви также показал, что зеленоватый газ, который открывший его Шееле (см. гл. 4) считал оксидом, в действительности является элементом. Дэви предложил назвать его *хлорин* (от греческого χλωρός — желто-зеленый). Позднее Гей-Люссак сократил это название до *хлора*. Дэви доказал, что соляная кислота, будучи сильной кислотой, не содержит атома кислорода в своей молекуле, и, таким образом, опроверг предположение Лавуазье, который рассматривал кислород как необходимый компонент всех кислот (см. гл. 4.)

Работы Дэви по электролизу продолжил его помощник и ученик Майкл Фарадей (1791—1867) [44], который впоследствии стал знаменитым ученым. Ряд электрохимических терминов, введенных Фарадеем, используется и по сей день (рис. 10). Так, например, он назвал расщепление молекул под действием электрического тока *электролизом*. По предложению специалиста по античной филологии Уильяма Уэвелла

---

[44] notes: ~ _edn44 ~

[44] См.: Кудрявцев П. С. Фарадей.— М.: Просвещение, 1969, 168 с.

(1794—1866) Фарадей назвал соединение или раствор, способный проводить электрический ток, *электролитом*; металлические стержни или пластины, помещенные в расплавленный металл или раствор,— *электродами*; электрод, несущий положительный заряд,— *анодом*; электрод, несущий отрицательный заряд,— *катодом*.

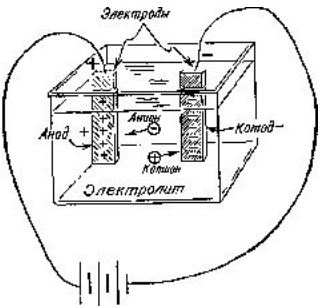


Рис. 10. Электролитический процесс Фарадей объяснял с помощью следующей схемы. Обозначения на рисунке соответствуют предложенной им терминологии.

Реально существующие частицы, благодаря которым электрический ток проходит через раствор или расплав, Фарадей назвал *ионами* (от греческого ἰόν — идущий). Ионы, перемещающиеся по направлению к аноду, он назвал *анионами*,

а ионы, перемещающиеся по направлению к катоду,— *катионами*.

В 1832 г. Фарадей установил, что электрохимические процессы характеризуются определенными количественными соотношениями, и сформулировал следующие два закона электролиза. Вес вещества, выделившегося на электроде во время электролиза, пропорционален количеству электричества, пропущенного через раствор. Вес металла, выделенного данным количеством электричества, пропорционален эквивалентному весу этого металла.

Таким образом, если при взаимодействии серебра и калия с заданным количеством кислорода серебра в 2.7 раза больше, чем калия, то при данном количестве электричества серебра выделится в 2.7 раза больше, чем калия.

Законы Фарадея, по мнению некоторых химиков, указывали на то, что электричество, как и материю, можно разложить на постоянные минимальные единицы, или, другими словами, на «атомы электричества».

Предположим, что при пропускании электричества через раствор атомы материи притягиваются к катоду или к аноду «атомами электричества», и предположим, что для управления одним «ато-

мом материи» во многих случаях достаточно одного «атома электричества», но иногда требуются два или даже три «атома электричества». Представив себе это, легко объяснить законы электролиза Фарадея.

Однако справедливость этого предположения была подтверждена только в самом конце XIX в., и тогда же было введено понятие «атомы электричества». Сам Фарадей никогда не проявлял энтузиазма по поводу «атомов электричества», да и атомистического учения в целом. [45]

[45] notes: ~ _edn45 ~

[45] См.: Крицман В. А. Роберт Бойль. Джон Дальтон. Амедео Авогадро. Создатели атомно-молекулярного учения в химии.— М.: Просвещение, 1978, 144 с.

Глава 6
Органическая химия

Крушение витализма

Еще со времени открытия огня человек разделил вещества на две группы: горючие и негорючие. К горючим веществам относились, в частности, дерево и жир или масло, они в основном и служили топливом. Дерево — это продукт растительного происхождения, а жир и масло — продукты как животного, так и растительного происхождения. Вода, песок, различные горные породы и большинство других веществ минерального происхождения не горели, более того, гасили огонь.

Таким образом, между способностью вещества к горению и принадлежностью его к живому или неживому миру существовала определенная связь. Хотя, безусловно, были известны и исключения. Например, уголь и сера — продукты неживой материи — входили в группу горючих веществ.

Накопленные в XVIII столетии знания показали химикам, что судить о природе веществ, исходя только из их горючести или негорючести, нельзя. Вещества неживой природы могли выдерживать жесткую обработку, а вещества живой или

некогда живой материи такой обработки не выдерживали. Вода кипела и снова конденсировалась в воду; железо или соль расплавлялись, но, остывая, возвращались в исходное состояние. В то же время оливковое масло или сахар при нагревании (даже в условиях, исключающих возможность горения) превращались в дым и гарь. То, что оставалось, не имело уже ничего общего с. оливковым маслом или сахаром, и превратить этот остаток в оливковое масло или сахар больше не удавалось. Словом, вещества этих двух групп вели себя принципиально различным образом.

В 1807 г. Берцелиус предложил вещества, подобные оливковому маслу или сахару, которые типичны для живой природы, называть *органическими*. Вещества, подобные воде и соли, которые характерны для неживой природы, он назвал *неорганическими*.

Химиков не переставало удивлять, что органические вещества при нагревании или каком-либо другом жестком воздействии легко превращаются в неорганические вещества. (Возможность обратного превращения, т. е. превращения неорганического вещества в органическое, была установлена несколько позднее.) То время было временем господства витализма — учения,

рассматривающего жизнь как особое явление, подчиняющееся не законам мироздания, а влиянию особых жизненных сил (vis vitalis) [46]. Защитником витализма веком раньше был Шталь, основатель теории флогистона (см. гл. 5). Сторонники витализма утверждали, что для превращения неорганических веществ в органические требуется какое-то особое воздействие («жизненная сила»), которое проявляется только внутри живой ткани. По этой причине неорганические соединения, например воду, можно было найти повсюду — в пределах и живого, и неживого мира, тогда как органические соединения, образующиеся под воздействием жизненной силы, можно найти только в живых тканях.

Химики, имевшие дело с самыми обычными соединениями и пользовавшиеся самыми обычными методами, осуществить превращение, требовавшее участия жизненных сил, естественно, не могли.

Первые сомнения в справедливости такого утверждения возникли после опубликования в 1828 г. работы Фридриха Вёлера (1800—1882), немецкого химика, ученика Берцелиуса. Вёлера,

---

[46] notes: ~ _edn46 ~

[46] См.: Шамин А. Я. Биокатализ и биокатализаторы (исторический очерк).— М.: Наука, 1971, 196 с.

в частности, интересовали цианиды и родственные им соединения. Нагревая цианат аммония (в то время это соединение безоговорочно причисляли к неорганическим веществам, не имеющим ничего общего с живой материей), Вёлер обнаружил, что в процессе нагревания образуются кристаллы, похожие на мочевину — продукт жизнедеятельности человека и животных, выделяющийся в значительных количествах с мочой. Тщательно изучив эти кристаллы, Вёлер установил, что он действительно получил мочевину — бесспорно органическое соединение.

Вёлер несколько раз повторил опыт и, убедившись, что он по своему желанию может превращать неорганическое соединение (цианат аммония) в органическое (мочевину), сообщил о своем открытии Берцелиусу. Берцелиус был упрямым человеком, который редко менял свое мнение под чьим-либо влиянием, однако в этом случае он вынужден был согласиться, что проведенное им, Берцелиусом, разделение на органические и неорганические соединения оказалось не таким четким, как он полагал.

Однако не надо переоценивать значения этой

работы Вёлера [47]. Сама по себе она не столь уж существенна. Строго говоря, цианат аммония не является типичным неорганическим соединением, но даже если считать его таковым, то превращение цианата аммония в мочевину (как со временем и было показано) является просто результатом изменения расположения атомов внутри молекулы. И в самом деле, ведь молекула мочевины фактически является перестроенной молекулой все того же цианата аммония.

И тем не менее значение открытия Вёлера отрицать нельзя. Оно способствовало низвержению витализма [48] и вдохновило химиков на попытки синтеза органического вещества; не будь этого открытия, химики направили бы свои усилия в другом направлении.

В 1845 г. Адольф Вильгельм Герман Кольбе (1818—1884), ученик Вёлера, успешно синтезиро-

---

[47] notes: ~ _edn47 ~

[47] См.: Мусабеков Ю. С. Историческая оценка синтеза Вёлера.— Вопросы истории естествознания и техники, 1957, вып. 5, с. 66—73.

[48] notes: ~ _edn48 ~

[48] Впрочем, это было только первое поражение витализма, который продолжал удерживать свои позиции в других областях химии. Несмотря на медленное ослабление его позиций на протяжении XIX в., окончательно витализм не исчез и сегодня. Полное описание различных этапов крушения витализма можно найти в кн. «Краткая история биологии» (Азимов А. Краткая история биологии. Пер. с англ, — М.: Мир, 1967).

вал уксусную кислоту, считавшуюся в его время несомненно органическим веществом. Более того, он синтезировал ее таким методом, который позволил проследить всю цепь химических превращений — от исходных элементов (углерода, водорода и кислорода) до конечного продукта — уксусной кислоты. Именно такой *синтез из элементов*, или *полный синтез*, и был необходим. Если синтез мочевины Вёлера породил сомнения относительно существования «жизненной силы», то синтез уксусной кислоты Кольбе позволил решить этот вопрос.

Французский химик Пьер Эжен Марселен Бертло (1827—1907) [49]в 50-е годы XIX в. начал систематическую разработку синтеза органических соединений и достиг больших успехов. Он синтезировал, в частности, такие хорошо известные и важные соединения, как метиловый и этиловый спирты, метан, бензол, ацетилен. Бертло «нарушил границу» между неорганической и органической химией, покончив с пресловутым «запретом». В дальнейшем такое «нарушение границ» стало обычным.

---

[49] notes: ~ _edn49 ~

[49] См.: Мусабеков Ю. С. Марселен Бертло. 1827—1907.— М.: Наука, 1965, 231 с.

«Кирпичики» жизни

Вёлер, Кольбе и Бертло синтезировали относительно простые органические соединения, тогда как для живой природы характерны значительно более сложные соединения типа крахмала, жиров и белков. Изучать такие соединения гораздо труднее; непросто даже установить их точный элементный состав. В целом изучение органических веществ обещало разгадку многих проблем, но подступиться к этим веществам химику прошлого века было совсем непросто.

Вначале об этих сложных соединениях было известно только то, что их можно разбить на сравнительно простые «строительные блоки» («кирпичики»), нагревая их с разбавленной кислотой или разбавленным основанием. Русский химик Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764—1833) первым занялся детальным изучением этого вопроса. В 1812 г. ему удалось превратить крахмал, нагревая его с кислотой, в сахар, который впоследствии получил название

глюкозы[50].

В 1820 г. французский химик Анри Браконно (1780—1854) таким же способом обрабатывал желатину (продукт денатурирования белка) и получил *глицин* — азотсодержащую органическую кислоту, относящуюся к той группе веществ, которые впоследствии были названы (Берцелиусом) *аминокислотами*. Глицин был первой из двадцати различных аминокислот, выделенных в следующем веке из природных белков [51].

И крахмал, и белок имеют гигантские молекулы, построенные, как выяснилось позднее, из длинных цепей, состоящих из остатков глюкозы и аминокислот соответственно. Химики XIX в. практически были лишены возможности синтезировать эти длинные цепи в лаборатории. Иначе дело обстояло с жирами.

Французский химик Мишель Эжен Шеврель (1786—1889) посвятил первую половину своей

---

[50] notes: ~ _edn50 ~

[50] См.: Шамин А. Н., Джабраилова Н. А. Развитие химии аминокислот.— М.: Наука, 1974, 152 с.

[51] notes: ~ _edn51 ~

[51] Это утверждение уже устарело. В 1963 г. впервые был синтезирован природный белок — инсулин. Сейчас методы синтеза белков значительно усовершенствованы, и их синтез уже не является проблемой. Химики могут синтезировать и другие сложнейшие природные биополимеры — нуклеиновые кислоты. См.: Шамин А. Н. Химический синтез белка (исторический очерк).— М.: Наука, 1969, 115 с.

очень долгой творческой жизни изучению жиров. В 1809 г. он обработал мыло (полученное нагреванием жира со щелочью) кислотой и выделил то, что мы теперь называем *жирными кислотами*. Позднее он показал, что, превращаясь в мыло, жиры теряют *глицерин*.

Молекула глицерина сравнительно простая и построена таким образом, что к ней легко могут «прикрепиться» дополнительные группы атомов.

Следовательно, вполне логично было предположить, что, в то время как крахмал и белки, скорее всего, построены из большого числа простых остатков молекул, с жирами дело обстоит иначе. До середины XIX в. считалось, что жиры, вероятно, построены из остатков только четырех молекул: молекулы глицерина и трех молекул жирных кислот.

На этом этапе свое слово сказал Бертло. В 1854 г. он, нагревая глицерин со стеариновой кислотой (одной из самых распространенных жирных кислот, полученных из жиров), получил молекулу, состоящую из остатка молекулы глицерина и трех остатков молекул стеариновой кислоты. Этот *тристеарин*, который оказался идентичен тристеарину, полученному из природных жиров,

был самым сложным из синтезированных к тому времени аналогов природных продуктов.

Бертло сделал еще более важный шаг. Вместо стеариновой кислоты он взял кислоты, похожие на нее, но полученные не из природных жиров, и также нагрел их с глицерином. В результате Бертло получил соединения, очень похожие на обычные жиры, но несколько отличающиеся от любого из природных жиров.

Этот синтез показал, что химик не только способен синтезировать аналоги природных продуктов, он в состоянии сделать большее. Например, он может синтезировать из продуктов неживой природы соединение, по всем своим свойствам являющееся органическим. Именно с синтезом аналогов природных продуктов связаны самые крупные достижения органической химии второй половины XIX в. (см. гл. 10).

К середине XIX в. стало уже непопулярным причислять то или иное соединение к органическим или неорганическим, исходя лишь из того, является или не является оно продуктом живой ткани. В то время уже были известны такие органические соединения, которые никак не могли быть продуктами жизнедеятельности организмов. Тем не менее деление соединений

на органические и неорганические имело смысл. Свойства соединений этих классов, как выяснилось, настолько различаются, что даже приемы работы химика-органика и химика-неорганика совершенно различны.

Становилось все более очевидным, что различие между органическими и неорганическими соединениями обусловлено особенностями химического строения молекул этих соединений. Многие химики начали говорить о разных типах строения молекул органических и неорганических соединений. Молекулы большинства неорганических веществ, с которыми имели дело химики XIX в., содержат всего от двух до восьми атомов. Да и вообще в молекулах очень немногих неорганических соединений число атомов достигает десятка.

В то же время в молекулах даже простейших органических соединений содержится десять и более атомов, а нередко число атомов в молекуле органического соединения измеряется несколькими десятками. Молекулы же таких соединений, как крахмал или белок, можно без всякого преувеличения назвать гигантскими: в них насчитываются тысячи и даже сотни тысяч атомов.

Вполне понятно, что сложная органическая молекула может легко и необратимо разрушиться даже при слабом неблагоприятном воздействии, например при легком нагревании, в то время как простые неорганические молекулы не претерпевают изменений даже при жесткой обработке.

Кроме того, все без исключения органические соединения имеют в своих молекулах один или более атомов углерода. Почти все молекулы содержат также атомы водорода. Поскольку углерод и водород сами по себе горючи, то вполне можно предположить, что соединения, в которых эти элементы играют такую важную роль, также относятся к числу горючих.

Немецкий химик Фридрих Август Кекуле фон Страдонитц (1829—1886) [52] которого обычно называют Кекуле, сделал верный вывод. В учебнике, опубликованном им в 1861 г., Кекуле определил органическую химию как химию соединений углерода. Развивая эту мысль, можно определить неорганическую химию как химию соединений, не содержащих углерод. Это определение получило широкое распространение. Правда, несколько соединений углерода, в том числе диоксид угле-

[52] notes: ~ _edn52 ~

[52] См.: Быков Г. В. Август Кекуле. 1828—1896. Очерк жизни и деятельности.— М.: Наука, 1964, 236 с.

рода и карбонат кальция, скорее следует считать типичными неорганическими соединениями, чем типичными органическими. Такие соединения углерода обычно рассматриваются в трудах по неорганической химии.

Изомеры и радикалы

Когда химики попытались применить представления атомистической теории к молекулам тех простых неорганических соединений, с изучением которых связаны выдающиеся успехи химии XVIII в., то выяснилось, что такой подход вполне допустим. Достаточно указать различные виды атомов, входящих в состав каждой молекулы, и их число. Молекулу кислорода можно записать как O_2, хлористого водорода — как HCl, аммиака — как NH_3, сульфата натрия — как Na_2SO_4 и т. д.

Такие формулы, показывающие только число атомов каждого вида в молекуле, называются *эмпирическими* (эмпирический — установленный экспериментально). В эти первые десятилетия XIX в. считались, что для каждого соединения характерна своя собственная эмпирическая формула и что у двух различных соединений она не может быть одинаковой.

С органическими соединениями, молекулы которых отличались внушительными размерами, дело обстояло сложнее. Используя методы начала XIX в., было очень тяжело, вероятно и невозмож-

но, установить точную эмпирическую формулу даже такого довольно простого по сравнению, например, с белками органического соединения, как морфин. В настоящее время известно, что в молекуле морфина содержатся 17 атомов углерода, 19 атомов водорода, 3 атома кислорода и 1 атом азота ($C_{17}H_{18}NO_3$). Эмпирическая формула уксусной кислоты ($C_2H_4O_2$) намного проще, чем формула морфина, но и относительно этой формулы в первой половине XIX в. не было единого мнения. Однако, поскольку химики собирались изучать строение молекул органических веществ, начинать им необходимо было с установления эмпирических формул.

В 80-х годах XVIII столетия Лавуазье пытался определить относительное содержание углерода и водорода в органических соединениях. Он сжигал изучаемое соединение и взвешивал выделившиеся углекислый газ и воду. Результаты такого определения были не очень точными. В первые годы XIX в. Гей-Люссак (автор закона объемных отношений, см. гл. 5) и его коллега французский химик Луи Жак Тенар (1777—1857) усовершенствовал этот метод. Они сначала смешивали изучаемое органическое соединение с *окислителем* и лишь потом сжигали. Окисли-

тель, например хлорат калия, при нагревании выделяет кислород, который хорошо смешивается с органическим веществом, в результате чего сгорание происходит быстрее и полнее. Собирая выделяющиеся при сгорании углекислый газ и воду, Гей-Люссак и Тенар могли определить соотношение углерода и водорода в исходном соединении. С помощью усовершенствованной к тому времени теории Дальтона это соотношение можно было выразить в атомных величинах.

В состав многих органических соединений входят только углерод, водород и кислород, поэтому, определив содержание углерода и водорода, во многих случаях можно было установить эмпирическую формулу соединения. В 1811 г. Гей-Люссак и Тенар составили эмпирические формулы около двадцати органических соединений, в том числе некоторых простых сахаров.

Немецкий химик Юстус Либих (1803—1873) [53] усовершенствовал методику анализа и в 1831 г. смог получить весьма достоверные эмпириче-

[53] notes: ~ _edn53 ~

[53] См.: Мусабеков Ю. С. Юстус Либих.— М.: Изд-во АН СССР, 1962, 215 с.

ские формулы [54]. Два года спустя французский химик Жан Батист Андре Дюма (1800—1884) модифицировал метод Либиха. Пользуясь разработанным им методом, можно было наряду с прочими продуктами сгорания собирать также и азот и, следовательно, определять содержание азота в органическом веществе.

Эти основоположники *органического анализа* в процессе своих исследований получили такие результаты, которые пошатнули веру в важность эмпирической формулы. Случилось это следующим образом.

В 1824 г. Либих изучал фульминаты — соли гремучей кислоты, а Вёлер (который со временем станет верным другом Либиха и вскоре синтезирует мочевину, см. разд. «Крушение витализма») изучал цианаты — соли циановой кислоты. Оба ученых послали сообщения о своих работах в журнал, издаваемый Гей-Люссаком.

Читая сообщения, Гей-Люссак отметил, что

---

[54] notes: ~ _edn54 ~

[54] Либих был одним из талантливейших преподавателей химии за всю историю ее существования. Он преподавал в Гиссенском университете, где организовал первый настоящий лабораторный курс химии. Очень многие химики работали с Либихом и учились у него методике лабораторных работ. Либих сумел создать научную школу, в которой сформировались многие прославленные химики. Благодаря трудам Либиха к концу XIX в. Германия стала «химической державой» Европы, опередив даже Францию.

эмпирические формулы этих соединений идентичны, хотя описанные свойства совершенно различны. Так, в молекулах и цианата и фульмината серебра содержится по одному атому серебра, углерода, азота и кислорода. Гей-Люссак сообщил об этих наблюдениях Берцелиусу, который считался тогда самым выдающимся химиком в мире, но Берцелиус не пожелал поверить в это открытие. Однако к 1830 г. Берцелиус сам установил, что две органические кислоты — *виноградная* и *винная* — хотя и обладают различными свойствами, описываются одной и той же эмпирической формулой (как теперь установлено, $C_4H_6O_6$). Поскольку соотношения элементов в этих различных соединениях было одинаковым, Берцелиус предложил называть такие соединения *изомерами* (от греческих слов ἰόν — равный, одинаковый и μερός — часть, доля). Его предложение было принято. В последующие десятилетия число открытых изомеров быстро росло.

Казалось очевидным, что, если две молекулы построены из одинакового числа одних и тех же атомов и все же обладают различными свойствами, различие коренится в способе расположения атомов внутри молекулы. В простых молекулах неорганических соединений атомы могут, веро-

ятно, располагаться только одним каким-либо способом. Изомеров у таких соединений просто не может быть, и для их характеристики вполне достаточно эмпирической формулы. Так, H_2O — это вода и ничего больше.

В более сложных органических молекулах расположение атомов может быть различным, и, следовательно, возможно существование изомеров. Различие в расположении атомов в молекулах цианатов и фульминатов легко обнаружить, так как каждая молекула содержит всего несколько атомов. Формулу цианата серебра можно записать как AgOCN, а формулу фульмината — как AgNCO.

При большем количестве атомов число возможных вариантов расположения возрастает настолько, что трудно становится решить, какому соединению соответствует какое расположение. Даже вопрос о строении виноградной и винной кислот, молекулы которых содержат по шестнадцати атомов, для химиков первой половины XIX в. был чрезвычайно сложен, и могло показаться, что установить строение еще больших молекул просто не удастся.

Проблему строения молекул почти сразу же можно было бы отвергнуть как нерешаемую,

если бы не появилась возможность упростить ее.

С 1810 г. Гей-Люссак и Тенар работали над цианидом водорода HCN, который, как они показали, представляет собой кислоту, хотя и не содержит кислорода. (Это открытие, как и открытие Дэви, установившего примерно в то же время, что хлорид водорода — кислота, опровергали представление Лавуазье о том, что кислород является характерным элементом кислот.) Гей-Люссак и Тенар обнаружили, что группа CN (*цианидная группа*) может переходить от соединения к соединению, не разлагаясь на отдельные атомы углерода и азота. Группа CN ведет себя во многом как единичный атом хлора или брома, поэтому цианид натрия NaCN имеет некоторые общие свойства с хлоридом натрия NaCl и бромидом натрия NaBr [55].

Группа из двух (или более) атомов, способная переходить без изменения из одной молекулы в другую, была названа *радикалом* (от латинского radical — корень). Такое название эти группы получили по следующей причине. В то время считалось, что молекулы могут состоять из огра-

---

[55] notes: ~ _edn55 ~

[55] Некоторые, но не все. Хлорид натрия необходим для жизни, бромид натрия оказывает небольшое токсическое действие, а цианид натрия — быстродействующий яд.

ниченного числа небольших групп атомов и радикалы являются именно теми «корнями», из которых, так сказать, «вырастает» молекула.

Конечно, группа CN относится к числу простейших, однако Вёлер и Либих в своей совместной работе показали, что *бензоильная* группа, как и цианидная, может переходить без разрушения из одной молекулы в другую. Эмпирическая формула бензоильной группы, как в настоящее время установлено, C_7H_5O.

Короче говоря, становилось ясно, что открыть тайну строения больших молекул можно, лишь установив строение определенного числа различных радикалов. Тогда не составит большого труда (как надеялись химики того времени) построить из радикалов молекулы. Дело спорилось! [56]

[56] notes: ~ _edn56 ~

[56] См.: Шорлеммер К. Возникновение и развитие органической химии.— М.: 1937; Быков Г. В. История органической химии. Открытие важнейших органических соединений.— М.: Наука, 1978, 379 с.

Глава 7
Строение молекул

Теория типов

Размышляя над строением органических соединений, Берцелиус пришел к выводу, что радикалы могут быть теми «кирпичиками», из которых построены органические соединения. Подобно тому как неорганические соединения построены из отдельных атомов, органические соединения построены из радикалов, которые, по мнению Берцелиуса, почти так же, как и отдельные атомы, «недоступны и неделимы».

Берцелиус утверждал, что силы, удерживающие атомы в неорганической молекуле или в органическом радикале, имеют электрическую природу (что в конечном счете оказалось справедливым). Чтобы такие силы возникали, каждая молекула должна содержать положительно и отрицательно заряженные части, поскольку притяжение возможно только между противоположно заряженными частями.

Доказать наличие положительно и отрицательно заряженных компонентов в простых неорганических соединениях типа хлорида натрия со временем, действительно, удалось (см. гл. 12). Однако распространить это на органические

соединения оказалось значительно сложнее. Так, Берцелиус должен был настойчиво утверждать, что радикалы состоят только из углерода и водорода, причем углерод заряжен отрицательно, а водород — положительно. Он считал, что радикал бензоил (C_7H_5O) не содержит и не может содержать кислород, который искажает действие, оказываемое этим радикалом. Берцелиус был также уверен, что замещение отрицательно заряженного компонента на положительно заряженный обязательно приведет к резкому изменению свойств соединения.

Однако вскоре выяснилось, что это последнее его утверждение ошибочно. Одному из учеников Дюма (кстати сказать, восторженному сторонник Берцелиуса) Огюсту Лорану (1807—1853) удалось в 1836 г. заместить несколько атомов водорода в молекуле этилового спирта на атомы хлора, причем значительного изменения свойств соединения такое замещение не вызвало. Этот эксперимент противоречил теории Берцелиуса; хлор считался отрицательно заряженным, а водород — положительно заряженным элементом. Более того, в этом хлорированном соединении углерод должен был соединяться непосредственно с хлором, но как же это могло осуществиться,

если оба атома заряжены отрицательно? Ведь одинаково заряженные атомы отталкиваются друг от друга. (В таком случае как могут удерживаться вместе два атома хлора в молекуле хлора? Все эти вопросы оставались нерешенными еще целое столетие.)

Берцелиус, ставший в старости раздражительным и чрезвычайно консервативным, отказался пересмотреть свою точку зрения. Выслушав доклад Лорана, он яростно напал на исследователя. В 1839 г. Дюма сам получил соединение, в котором три атома водорода в уксусной кислоте были замещены хлором, но, боясь потерять расположение Берцелиуса, малодушно отступил и отрекся от взглядов Лорана.

Из-за гнева Берцелиуса перед Лораном оказались закрытыми двери наиболее известных лабораторий, однако Лоран был настойчив и продолжал собирать доказательства того, что радикалы не являются «неразрушимыми и недоступными», как это утверждал Берцелиус, и что не следует переоценивать влияние положительного и отрицательного зарядов. Хотя химиков и одолевали сомнения, авторитет Берцелиуса был настолько велик, что вплоть до смерти этого крупнейшего ученого (1848 г.) никто не решался

отступиться от его теории радикалов. Однако после смерти Берцелиуса популярность идей Лорана сразу возросла, и у него появились сторонники.

Лоран отказался от всякого подчеркивания влияния электрических сил. Он полагал, что органическая молекула имеет ядро (которое может представлять собой одиночный атом), к которому присоединяются различные радикалы. Органические молекулы можно сгруппировать в семейства или *типы* (отсюда *теория типов*) [57].

Молекулы соединений одного типа должны иметь сходные ядра. К этим ядрам могут присоединяться любые из радикалов, образующих ряд подобных радикалов. Отдельные типы молекул можно распространить и на неорганические соединения.

В соответствии с представлениями этой теории в молекуле воды (H_2O) к центральному атому кислорода — ядру присоединены два атома водорода. Замещая один из атомов водорода на

---

[57] notes: ~ _edn57 ~

[57] О доструктурных теориях органической химии (теории радикалов, теории этерина, теории замещения Дюма, «старой» теории типов Дюма и «новой» теории типов Ш. Ф. Жерара см.: Быков Г. В. История классической теории химического строения.— М.: Изд-во АН СССР, 1960, 311 с. О вкладе Шарля Фредерика Жерара (1816—1856) в развитие теоретической органической химии см.: Фаерштейн М. Г. Шарль Жерар.— М.: Наука, 1968, 163 с.

радикалы какого-либо ряда, можно получить группу соединений, в число которых входят и вода, и различные органические соединения.

При замещении одного из атомов водорода на метильную (CH_3) или этильную (C_2H_5) группу образуются соответственно метиловый (CH_3OH) или этиловый (C_2H_5OH) спирт. В результате такого замещения можно получить чрезвычайно много различных *спиртов*. И действительно, спирты не только имеют много общего между собой, но и проявляют также определенное сходство с водой. Простые спирты — метиловый и этиловый смешиваются с водой в любых соотношениях. Щелочные металлы реагируют со спиртами так же, как с водой, хотя и более медленно.

Между 1850 и 1852 гг. английский химик Александр Уильям Уильямсон (1824—1904) показал, что органические соединения, относящиеся к классу *простых эфиров*, можно также построить по «типу воды». Простые эфиры можно получить, заместив на органические радикалы оба атома водорода воды. В обычном эфире, который в то время начали применять как анестезирующее средство, оба атома водорода замещены на этильные группы, так что его формула записывается как $C_2H_5OC_2H_5$.

Несколько ранее, в 1848 г., французский химик Шарль Адольф Вюрц (1817—1884), изучавший группу соединений, связанных с аммиаком и потому названных *аминами*, показал, что у соединений этого типа ядром служит атом азота. В аммиаке атом азота связан с тремя атомами водорода, в аминах один или несколько атомов водорода замещены на органические радикалы.

Теория типов завоевывала все большую популярность, поскольку она позволила систематизировать органические соединения, а список все новых и новых органических соединений в то время очень быстро увеличивался. Русский химик Федор Федорович Бейльштейн (1838—1906) опубликовал в 1880 г. обширное руководство по органическим соединениям, в котором использовал теорию типов Лорана для размещения этих соединений в рациональном порядке.

И тем не менее теория типов в том виде, в каком она вытекала из работ Лорана, оставалась незавершенной. По-прежнему предполагалось, что органические соединения построены из радикалов, вопрос о молекулярной структуре обходился стороной. Ответить на него можно было, только выяснив, как в действительности располагаются атомы в самих радикалах.

Валентность

Некоторые химики считали теорию типов весьма упрощенной. Вызывало удивление также то обстоятельство, что, согласно теории типов, кислород неизменно оказывался связанным с двумя другими атомами или радикалами, Так, в молекуле воды кислород был связан с двумя атомами водорода, в молекуле спирта — с одним атомом водорода и одним органическим радикалом, в молекуле эфира — с двумя органическими радикалами. А азот всегда соединялся с тремя атомами или радикалами.

Английский химик Эдуард Франкланд (1825—1899) первым заинтересовался *металлорганическими соединениями*, в которых органические группировки присоединены непосредственно к атомам металла, например цинка [58]. В соединениях такого типа, как было установлено, каждый атом металла присоединяет определенное чис-

[58] notes: ~ _edn58 ~

[58] В истинных металлорганических соединениях атом металла прочно связан с атомом углерода. Соединения, подобные ацетату цинка (вещества такого типа были известны и до Франкланда), являются солями органических кислот. В таких солях атом металла присоединяется к атому кислорода, и они не считаются истинными металлорганическими соединениями.

ло органических групп, причем оно различно для разных металлов. Например, атомы цинка соединяются с двумя (не больше и не меньше) органическими группами. В 1852 г. Франкланд выдвинул теорию, которая позднее стала известна как теория *валентности* (от латинского valentia — сила) [59], согласно которой каждый атом обладает определенной способностью к насыщению (или *валентностью*).

Так, атом водорода в нормальных условиях соединяется только с одним атомом другого типа. То же самое можно сказать о натрии, хлоре, серебре, броме и калии. Валентность всех перечисленных элементов равна единице.

Атомы кислорода соединяются не менее чем с двумя различными атомами. Так же ведут себя кальций, сера, магний и барий. У этих элементов валентность два. У азота, фосфора, алюминия и золота валентность три. Железо может иметь валентность два или три. В принципе вопрос о валентности оказался не столь простым, каким представлялось вначале, но даже такой про-

---

[59] notes: ~ _edn59 ~

[59] О возникновении учения о валентности и появлении понятия «химическая связь» см.: Быков Г. В. История органической химии. Структурная теория. Физическая органическая химия. Расчетные методы.— М.: Химия, 1976, 360 с.

стейший вариант этой теории позволил сделать важные выводы.

Прежде всего с введением понятия «валентность» удалось уяснить различие между атомным весом (см. гл. 6) и эквивалентным весом элементов. Даже в середине XIX столетия многие химики еще путали эти два понятия.

При образовании хлорида водорода 1 атом водорода соединяется с 1 атомом хлора, а поскольку атом хлора в 35.5 раза тяжелее атома водорода, то, следовательно, водород и хлор соединяются в соотношении 1:35.5, т. е. атомный вес хлора равен 35.5. Однако такое соотношение элементов наблюдается не во всех соединениях. Например, каждый атом кислорода соединяется с 2 атомами водорода, так как валентность кислорода равна двум. Поскольку атомный вес кислорода равен 16, следовательно, 16 частей кислорода соединяются с 2 частями водорода. В результате эквивалентный вес кислорода, соединяющегося с 1 частью водорода, равен 16/2, или 8.

Аналогично атом азота (атомный вес 14, валентность 3) соединяется с 3 атомами водорода. Следовательно, эквивалентный вес азота равен 14/3, или примерно 4.7.

В общем эквивалентный вес атома равен его

атомному весу, деленному на его валентность.

В то же время второй закон электролиза Фарадея (см. гл. 5) гласит, что вес металла, выделяемого в свободном состоянии при прохождении данного количества электричества, пропорционален эквивалентным весам этих металлов. Это означает, что при прохождении данного количества электричества вес выделяемого в свободном состоянии двухвалентного металла составляет только половину веса выделяемого в свободном состоянии одновалентного металла примерно равного атомного веса.

Это положение можно объяснить следующим образом: для перемещения одного одновалентного атома требуется один «атом электричества» (см. гл. 5), в то время как для перемещения одного двухвалентного атома требуются два «атома электричества». Однако природу зависимости между валентностью и «атомами электричества» удалось полностью выяснить лишь спустя еще полстолетия (см. гл. 5).

Структурные формулы [60]

Теория валентности сыграла важнейшую роль в развитии теории химии вообще и органической химии в особенности. Исходя из теории валентности, Кекуле предположил, что атом углерода четырехвалентен, и в 1858 г. попытался, опираясь на это предположение, представить строение наиболее простых органических молекул и радикалов [61]. В том же 1858 г. шотландский химик Арчибальд Скотт Купер (1831—1892) предложил изображать силы, соединяющие атомы (или *связи*, как их принято называть), в виде черточек. После того как была «построена» первая органическая молекула, стало совершенно ясно, почему

---

[60] notes: ~ _edn60 ~

[60] Главные положения теории строения высказал А. М. Бутлеров в докладе «О химическом строении вещества», сделанном 9 сентября 1861 г. на съезде немецких естествоиспытателей и врачей. Бутлеровым были сформулированы правила, которыми можно было руководствоваться при определении строения органических соединений, а также было объяснено явление изомерии. А. Кекуле в 1865 г. распространил положения теории строения на ароматические соединения. Экспериментальное подтверждение теории химического строения Бутлеровым и его учениками имело огромное значение для ее утверждения.— Прим. ред.

[61] notes: ~ _edn61 ~

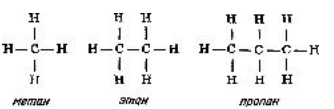
[61] Впервые А. М. Бутлеров изложил свои взгляды на теорию строения в лекциях, прочитанных им в Казанском университете в 1860 г., а в 1861

г. на Съезде немецких естествоиспытателей выступил с подробным докладом на эту тему. Самым главным вкладом Бутлерова, отличающим его труды от работ А. Кекуле и А. С. Купера, было последовательно проводимое положение о взаимосвязи между химическим строением и свойствами молекул. Это сделало понятие о химическом строении важнейшим теоретическим элементом химии. Подробнее см. упомянутые выше книги Г. В. Быкова (примечания 62 и 64).

органические молекулы, как правило, значительно больше и сложнее, чем неорганические.

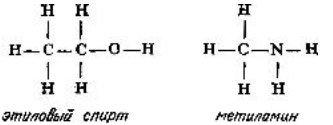
Согласно представлениям Кекуле, углеродные атомы могут соединяться друг с другом с помощью одной или нескольких из четырех своих валентных связей, образуя длинные цепи — прямые или разветвленные. По-видимому, никакие другие атомы не обладают этой замечательной способностью в той мере, в какой обладает ею углерод.

Итак, представив себе, что у каждого атома углерода четыре валентные связи, а у каждого атома водорода одна такая связь, можно изобразить три простейших *углеводорода* (соединения, молекулы которых образованы только атомами углерода и водорода), метан CH_4, этан C_2H_6 и пропан C_3H_8, следующим образом:

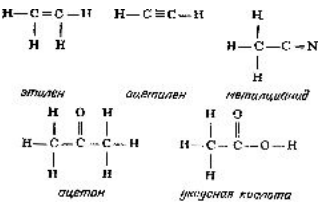


Увеличивая число атомов углерода, эту последовательность можно продолжить, причем практически бесконечно. Добавляя к углеводородной цепи кислород (две валентные связи) или азот (три валентные связи), можно представить

структурные формулы молекул этилового спирта (C_2H_6O) и метиламина (CH_5N):



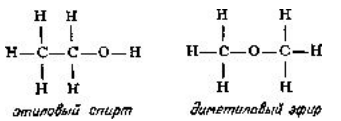
Допустив возможность наличия между соседними атомами двух связей (*двойная связь*) или трех связей (*тройная связь*), можно изобразить структурные формулы таких соединений, как этилен (C_2H_4), ацетилен (C_2H_2), метилцианид (C_2H_3N), ацетон (C_3H_6O) и уксусная кислота ($C_2H_4O_2$):



Полезность структурных формул была настолько очевидной, что многие химики-органики приняли их сразу. Они признали полностью устаревшими все попытки изображать органические молекулы как структуры, построенные из радикалов. В результате было признано необходимым,

записывая формулу соединения, показывать его атомную *структуру*.

Русский химик Александр Михайлович Бутлеров (1823—1886) использовал эту новую систему структурных формул в разработанной им теории строения органических соединений [62]. В 60-х годах прошлого столетия он показал, как с помощью структурных формул можно наглядно объяснить причины существования изомеров (см. гл. 5). Так, например, у этилового спирта и диметилового эфира одна и та же эмпирическая формула C_2H_6O, однако структурные формулы этих соединений значительно различаются:



поэтому не удивительно, что изменение в расположении атомов приводит к двум наборам очень разных свойств. В этиловом спирте один из шести атомов водорода присоединен к атому

[62] notes: ~ _edn62 ~

[62] См.: Быков Г. В. Александр Михайлович Бутлеров. Очерк жизни и деятельности.— М.: Изд-во АН СССР, 1961, 218 с; Быков Г. В. О приоритете А. М. Бутлерова в создании теории химического строения. В кн.: Материалы по истории отечественной химии.— М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 20—32.

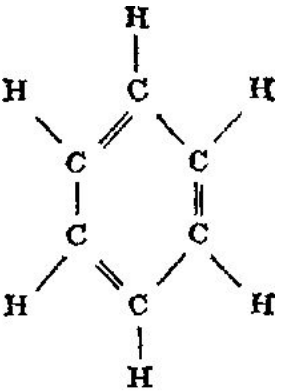
кислорода, в то время как в диметиловом эфире все шесть атомов водорода присоединены к атомам углерода. Атом кислорода удерживает атом водорода слабее, чем атом углерода, так что металлический натрий, добавленный к этиловому спирту, замещает водород (одну шестую общего количества). Натрий, добавленный к диметиловому эфиру, совсем не вытесняет водород. Таким образом, при составлении структурных формул можно руководствоваться химическими реакциями, а структурные формулы, в свою очередь, могут помочь понять суть реакций.

Бутлеров особенно много внимания уделил одному из типов изомерии, называемому *таутомерией* (динамической изомерией), при которой некоторые вещества всегда выступают как смеси двух соединений. Если одно из этих соединений выделить в чистом виде, оно сразу же частично перейдет в другое соединение. Бутлеров показал, что таутомерия обусловлена спонтанным переходом атома водорода от атома кислорода к соседнему атому углерода (и обратно).

Чтобы вполне доказать справедливость системы структурных формул, необходимо было определить структурную формулу *бензола* — углеводорода, содержащего шесть атомов углерода

и шесть атомов водорода. Сделать это удалось далеко не сразу. Казалось, не существует такой структурной формулы, которая бы, отвечая требованиям валентности, в то же время объясняла бы большую устойчивость соединения. Первые варианты структурных формул бензола очень походили на формулы некоторых углеводородов — соединений весьма нестойких и не похожих по химическим свойствам на бензол.

Решить эту задачу смог опять-таки Кекуле. В один из дней 1865 г. (как он сам рассказывает) Кекуле в полудреме ехал в омнибусе, и ему пригрезилось, что он видит атомы, кружащиеся в танце. Вдруг конец одной цепи соединился с ее началом, и образовалось вращающееся кольцо. И Кекуле решил, что именно такой должна быть структурная формула бензола. До тех пор структурные формулы строились только в виде линейных *цепей* углеродных атомов, но теперь Кекуле ввел понятие «кольцо» (или «ядро») атомов углерода и предложил следующую структурную формулу бензола:



бензол

Это объяснение было принято, и представление о структурных формулах расширилось [63].

[63] notes: ~ _edn63 ~

[63] Однако объяснить загадку двойных связей бензола, которые ведут себя не так, как двойные связи в других соединениях, удалось лишь спустя примерно три четверти века (см. гл. 12).

Оптические изомеры [64]

Структурные формулы оказались чрезвычайно полезными, но они не отражали один особенно сложный тип изомерии — оптическую изомерию. Прежде чем перейти к этому типу изомерии, рассмотрим вкратце природу света.

В 1801 г. Томас Юнг (1773—1829), выдающийся английский физик, астроном и врач (разработавший, в частности, теорию цветного зрения), провел опыты, показавшие, что свет ведет себя так, как будто он состоит из очень маленьких волн. Затем, примерно в 1814 г., французский физик Огюстен Жан Френель (1788—1827) показал, что световые волны относятся к классу волн, называемых поперечными волнами. В таких волнах колебания происходят под прямым углом к направлению их распространения. Самый наглядный пример волн такого типа — волны на воде. Отдельные частицы воды перемещаются вверх и вниз, а сама ванна движется по поверхности.

---

[64] notes: ~ _edn64 ~

[64] См.: Быков Г, В. История стереохимии органических соединений.— М.: Наука, 1966, 372 с.

Световые волны — это не волны на поверхности, а потому колебания в них не должны происходить обязательно в направлении вверх-вниз. Число направлений, в которых колебания световых волн могут происходить под прямым углом к направлению их распространения, практически бесконечно. В луче обычного света ни одно из направлений колебаний не является предпочтительным. Однако если такой луч света пропустить через некоторые кристаллы, то упорядоченное расположение атомов в кристалле заставит световые колебания происходить только в какой-то определенной плоскости — в плоскости, которая позволяет лучу проходить и обходить ряды атомов.

Свет с колебаниями только в одной плоскости был назван в 1808 г. французским физиком Этьеном Луи Малюсом (1775—1812) поляризованным светом. В то время волновая теория еще не завоевала признание, и Малюс полагал, что свет состоит из частиц с северным и южным полюсами и что в поляризованном свете все полюсы ориентированы в одном направлении. Эта теория вскоре была отвергнута, но название, данное Малюсом, осталось и используется до сих пор.

Первоначально свойства и поведение поляри-

зованного света интересовали исключительно физиков. Однако в 1815 г, французский физик Жан Батист Био (1774—1862) показал, что при прохождении поляризованного света через некоторые кристаллы происходит поворот плоскости колебаний (*плоскости поляризации*) световых волн. В одних случаях она поворачивается по часовой стрелке (*правое вращение*), в других — против часовой стрелки (*левое вращение*). К числу кристаллов, обладающих указанным свойством,— *оптической активностью*, относятся и кристаллы ряда органических соединений. Более того, некоторые из этих органических соединений, например различные сахара, оптически активны и в растворах.

Со временем выяснилось, что некоторые соединения отличаются друг от друга только своими оптическими свойствами. Одно из таких одинаковых по всем другим свойствам соединений вращает плоскость поляризации поляризованного света по часовой стрелке, другое — против часовой стрелки. Обычно имеется еще и третье соединение, которое вообще не вызывает вращения плоскости поляризации поляризованного света (оптически неактивно). Примером изомерных веществ, различающихся по оптической

активности, могут служить открытые Берцелиусом (см. гл. 6) виноградная и винная кислоты. Виноградная кислота оптически неактивна, а винная кислота обладает в растворе правым вращением. Позднее была открыта винная кислота, обладавшая в растворе в тех же условиях равным по величине, но противоположным, левым вращением.

Эти две формы винных кислот — природная правовращающая и не встречающаяся в природе левовращающая винная кислота — пример *оптических изомеров*.

Объяснить причину возникновения изомерии только с помощью структурных формул Кекуле невозможно. Первый шаг в этом направлении был сделан в 1848 г. французским химиком Луи Пастером (1822—1895). Кристаллизуя из водного раствора виноградноки с-лый натрий-аммоний при комнатной температуре, Пастер обнаружил, что образованные в этих условиях кристаллы асимметричны. Причем наблюдаются две формы кристаллов: правая и левая (при одинаковой ориентации кристаллов небольшая характерная грань у одних кристаллов находилась слева, а у других — справа). Пастер сумел под увеличительным стеклом при помощи пинцета тщательно

разделить оба типа кристаллов. Свойства растворов этих кристаллов оказались полностью идентичными, исключение составляла только их оптическая активность — растворы обладали противоположным вращением. Превратив кристаллы, обладающие в растворе правым вращением, в кислоту, Пастер обнаружил, что получил известную ранее природную правовращающую винную кислоту, из кристаллов другого типа получался ее оптический изомер — ранее не известная левовращающая винная кислота. Отсюда Пастер сделал вывод, что в кристаллах виноградной кислоты содержится равное количество молекул право- и левовращающих винных кислот и именно поэтому виноградная кислота оптически неактивна. Соединения, подобные виноградной кислоте, стали называть *рацемическими* (от латинского названия виноградной кислоты).

Результаты этих опытов убедительно свидетельствовали о том, что оптическая активность связана с асимметрией. Однако асимметрия наблюдалась у кристаллов, а многие вещества проявляли оптическую активность как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. При растворении веществ происходит разрушение

упорядоченной упаковки молекул в кристаллах, и в растворе вещества находятся в виде отдельных беспорядочно перемещающихся молекул. Если оптическая активность обусловлена асимметрией, то асимметрична должна быть и сама структура молекул.

Из структурных формул не следует, что возможно существование асимметричных молекул, однако это не позволяет говорить об отсутствии связи между асимметрией и оптической активностью. Структурные формулы записываются на плоской поверхности доски или листа бумаги, но едва ли органические молекулы в действительности являются двумерными.

Несомненно, молекулы трехмерны и образующие их атомы в действительности размещаются в трех измерениях. Расположив атомы таким образом, легко выявить ту самую асимметрию молекулы, которая обусловливает ее оптическую активность. Однако как представить себе, что молекула трехмерна?

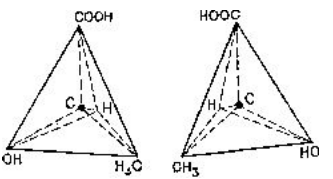
Атомов никто никогда не видел, и само их существование могло казаться удобной выдумкой, используемой для объяснения химических реакций. Как же располагать в пространстве то, что, возможно, и не существует?

Следующий шаг мог сделать только молодой человек, еще не обремененный той мудрой осторожностью, которая приходит лишь с годами.

Молекулы в трех измерениях

Таким человеком оказался молодой датский химик Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911) [65]. В 1874 г., когда Вант-Гофф еще работал над докторской диссертацией, он выдвинул смелое предположение, согласно которому четыре связи углеродного атома направлены к четырем вершинам тетраэдра, в центре которого находится этот атом.

Представить себе это можно так: три связи атома углерода образуют треногу, а четвертая связь направлена прямо вверх. Все четыре связи при этом равноудалены друг от друга, а угол между любыми двумя соседними связями равен примерно 109° (рис. 11).



[65] notes: ~ _edn65 ~

[65] См.: Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И. Вант-Гофф.— М.: Наука, 1977, 272 с.

Рис. 11. Тетраэдрическое расположение связей атомов углерода допускает две конфигурации, одна из которых является зеркальным отображением другой. На рисунке показаны два возможных варианта расположения атомов в молекуле молочной кислоты.

Таким образом, четыре связи атома углерода располагаются симметрично относительно атома, и симметрия нарушается лишь в том случае, когда все четыре связи присоединяются к различным атомам или группам атомов. Поскольку присоединение может быть осуществлено двумя различными способами, полученные фигуры представляют собой зеркальные изображения друг друга. Это дает как раз тот тип асимметрии, который Пастер обнаружил в кристаллах винной кислоты.

Почти одновременно с Вант-Гоффом подобные предположения опубликовал французский химик Жозеф Ашиль Ле Бель (1847—1930). Поэтому тетраэдрическую модель атома углерода иногда называют моделью Вант-Гоффа — Ле Беля.

Гипотеза Вант-Гоффа — Ле Беля быстро завоевала признание. Этому, в частности, способствовала книга, выпущенная в 1887 г. немецким химиком Йоханнесом Адольфом Вислиценусом (1835—

1902), который был широко известен в научном мире и пользовался большим авторитетом.

Соединения с асимметрическим атомом углерода (соединенным с четырьмя разными группировками) могут существовать в виде оптически активных изомеров; соединения, не имеющие таких атомов, не проявляют оптической активности.

Более того, у соединений с несколькими асимметрическими углеродами число экспериментально найденных оптически активных изомеров всегда совпадало с предсказанным на основании теории Ле Беля — Вант-Гоффа.

В конце XIX столетия утвердилось мнение, что пространственное расположение связей присуще не только атому углерода.

Немецкий химик Виктор Мейер (1848—1897) показал, что некоторые типы оптической изомерии, наблюдаемые у азотсодержащих соединений, можно объяснить, лишь допустив пространственное расположение связей азота. В 1900—1902 гг. английский химик Уильям Джексон Поуп (1870—1939) продемонстрировал, что трехмерную модель можно распространить также на атомы серы, селена и олова, а несколько позднее швейцарский химик Альфред Вернер (1866—1919)

добавил к этому списку кобальт, хром, родий и ряд других металлов. (Начиная с 1891 г. Вернер занимался разработкой *координационной теории*, которая позволила бы объяснить свойства некоторых «необычных неорганических соединений». Согласно этой теории, кроме главных валентных сил имеются еще и силы побочной валентности. Первоначально считалось, что они резко отличаются от основных валентных сил, но впоследствии выяснилось, что существенного различия между ними не существует.

Другим важнейшим положением теории Вернера была идея о том, что группировки, связанные с атомами металла, располагаются вокруг них в пространстве в вершинах определенных многогранников (атом металла, расположенный в центре многогранника, получил название центрального атома). Теория Вернера смогла объяснить и предсказать многочисленные случаи изомерии координационных соединений, в том числе и оптической изомерии.)

С появлением трехмерной модели молекулы теория строения молекулы начала быстро развиваться. Виктор Мейер показал, что обычно группы атомов могут свободно вращаться вокруг единственной связи, соединяющей их с осталь-

ной частью молекулы, но в ряде случаев этому вращению препятствуют соседние объемные группы.

Поуп продолжил эти исследования и показал, что такая *пространственно затрудненная* молекула в целом может оказаться асимметричной и будет проявлять оптическую активность, хотя ни один из составляющих ее атомов сам по себе не является асимметрическим.

Немецкий химик Иоганн Фридрих Вильгельм Адольф фон Байер (1835—1917) использовал в 1885 г. идею трехмерного строения молекул для изображения пространственного строения циклических соединений (в виде плоских колец). Если четыре связи атомов углерода направлены к четырем углам тетраэдра, то угол между любыми двумя связями составляет 109°28'. Байер утверждал, что в любом органическом соединении атомы располагаются, как правило, так, что углы между связями атома углерода примерно соответствуют приведенному значению. Если же по какой-либо причине угол меняется, то атом оказывается в напряженном состоянии.

Если три атома углерода соединены друг с другом в цикл, то они образуют равносторонний треугольник, в котором угол между каждой парой

связей равен 60°, т. е. значительно отличается от естественного угла 109°28'. По этой причине циклы из трех атомов углерода образуются с трудом, а если и образуются, то легко разрушаются.

Четыре атома углерода, согласно Байеру, образуют квадрат с углами 90°, пять атомов углерода образуют пятиугольник с углами 108°, а шесть атомов — шестиугольник с углами 120°. Вполне очевидно, что образование пятиугольника по существу не приводит к возникновению напряжений в связях атомов углерода, связи атомов в шестичленном кольце напряжены лишь в небольшой степени. Следовательно, с помощью *теории напряжения* Байера можно было по-видимому, объяснить, почему среди природных циклических соединений преобладают пяти- и шестичленные [66].

Однако решающей проверке теория Вант-Гоффа — Ле Беля подверглась в работах немецкого химика Эмиля Фишера (1852—1919), занимавшегося изучением простых сахаров. Ко времени

---

[66] notes: ~ _edn66 ~

[66] Теория напряжения Байера в свое время удовлетворительно объясняла нестойкость циклов малого размера (трех- и четырехчленных). Однако впоследствии было установлено, что тетраэдрические атомы углерода в циклических системах не находятся в одной плоскости, поэтому возможно построение шестичленных циклов и любых циклов большего размера, свободных от углового напряжения.

начала работы Фишеру было известно, что ряд сахаров имеет одну и ту же эмпирическую формулу $C_6H_{12}O_6$ и обладает многими сходными свойствами, но различается, в частности, по оптической активности.

Фишер показал, что в молекуле каждого из этих сахаров имеются четыре асимметрических атома углерода, т. е., согласно теории Вант-Гоффа — Ле Беля, они должны иметь шестнадцать оптически активных изомеров. Эти изомеры можно расположить в виде восьми пар; в каждой такой паре изомеры вращают плоскость поляризованного света на одну и ту же величину, один по часовой стрелке, а другой — против. Фишер продолжил свою работу и установил расположение заместителей у трех асимметрических атомов углерода в молекулах ряда изомерных сахаров относительно заместителей при четвертом асимметрическом углероде, пространственное расположение которых было выбрано произвольно, поскольку в то время не существовало прямых методов его определения. (Спустя шестьдесят лет было установлено, что произвольный выбор, сделанный Фишером, оказался правильным). В результате этих работ стереохимическая теория Вант-Гоффа — Ле Беля получила наглядное и весьма впечатля-

ющее подтверждение, что окончательно убедило химиков в ее справедливости. Предсказания теории подтвердились и при изучении ряда других соединений, в частности сахаров других типов, аминокислот и пр.

К 1900 г. трехмерная модель молекулы была принята практически всеми учеными [67].

[67] notes: ~ _edn67 ~

[67] По материалам этой главы см. также: Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии (до 1860 г.).— М.: Изд-во АН СССР, 1961, 368 с.

Глава 8
Периодическая таблица

Элементы в беспорядке [68]

В истории развития органической и неорганической химии XIX столетия наблюдается любопытная параллель. В первые десятилетия число вновь открытых органических соединений, а также элементов увеличивалось ошеломляюще быстро. В третьей четверти столетия органические соединения были в определенной степени систематизированы благодаря введению структурных формул. До некоторой степени упорядочены были и элементы; отчасти этому способствовали итоги Международного химического конгресса, который состоялся в начале сентября 1860 г. в г. Карлсруэ.

Однако начнем с беспорядка, царившего в начале столетия.

Античные ученые, как известно, описали десять элементов, средневековые алхимики — четыре (см. гл. 4). В XVIII столетии были открыты такие газообразные элементы, как азот, водород, кислород и хлор, и такие металлы, как кобальт,

---

[68] notes: ~ _edn68 ~

[68] См.: Фигуровский Н. А. Открытие элементов и происхождение их названий.— М.: Наука, 1970, 207 с.

платина, никель, марганец, вольфрам, молибден, уран, титан и хром.

В первом десятилетии XIX в. к этому списку добавилось не менее четырнадцати новых элементов Так, только Дэви выделил с помощью электролиза ни мало, ни много шесть элементов (см. гл. 4), Гей-Люссак и Тенар выделили бор, Уолластон — палладий и родий, Берцелиус открыл церий.

Английский химик Смитсон Теннант (1761—1815), у которого Уолластон работал в качестве ассистента, открыл осмий и иридий. Другой английский химик Чарльз Хэтчетт (ок. 1765—1847) выделил Колумбии (теперь официально называемый ниобием), а шведский химик Андерс Густаф Экеберг (1767—1813) открыл тантал.

Последующие десятилетия были не столь богаты открытиями, но тем не менее число элементов продолжало расти. Так, Берцелиус открыл еще четыре элемента: селен, кремний, цирконий и торий (рис. 12). Луи Никола Воклен в 1797 г. открыл бериллий.

К 1830 г. было открыто пятьдесят пять различных элементов. В теории алхимиков фигурировало всего лишь четыре элемента, и такое резкое увеличение списка элементов, которые, вдоба-

вок, сильно отличались по свойствам, озадачило химиков. Почему элементов столько? Сколько их еще осталось открыть? Десять? Сто? Тысячу? Бесконечное число?

Заманчиво было попытаться как-то упорядочить список уже известных элементов. Может быть, при этом удастся выявить число еще неоткрытых элементов и обнаружить какую-то закономерность в изменении свойств уже открытых?

Атомные веса

Элемент	Атомный вес	Элемент	Атомный вес
Азот	14.008	Натрий	23.091
Алюминий	26.98	Неон	20.2
Барий	137.36	Ниобий	92.91
Бериллий	9.013	Олово	118.70
Бор	10.82	Осмий	190.2
Бром	79.916	Палладий	106.7
Ванадий	50.95	Платина	195.09
Висмут	209.00	Родий	102.91
Водород	1.0080	Ртуть	200.61
Вольфрам	183.86	Свинец	207.21
Железо	55.85	Селен	78.96
Золото	197.0	Сера	32.066
Иридий	192.2	Серебро	107.88
Иттрий	88.92	Стронций	87.63
Иод	126.9.	Сурьма	121.76
Кадмий	112.4	Тантал	180.95
Калий	39.100	Теллур	127.61
Кальций	40.08	Титан	47.90
Кислород	16.0000	Торий	232.05
Кобальт	58.94	Углерод	12.011
Кремний	28.09	Уран	238.07
Литий	6.940	Фосфор	30.975
Магний	24.32	Хлор	35.457
Марганец	54.94	Хром	52.01
Медь	63.54	Церий	140.13
Молибден	95.95	Цинк	65.38
Мышьяк	74.91	Цирконий	91.22

Рис. 12. Пятьдесят четыре известных во времена Берцелиуса элемента, атомные веса которых вычислены исходя из атомного веса кислорода

(16.0000) (из книги «Поиски элементов»).

Первым, кому удалось уловить некоторые проблески порядка, был немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер (1780—1849). В 1829 г., изучая свойства брома — элемента, открытого тремя годами ранее французским химиком Антуаном Жеромом Баларом (1802—1876), Дёберейнер установил, что бром по своим свойствам занимает промежуточное положение между хлором и йодом. [Йод был открыт другим французским химиком Бернаром Куртуа (1777—1838) в 1811 г.] В ряду хлор — бром — йод наблюдалось не только постепенное изменение цвета и реакционной способности, но и постепенное изменение атомного веса. Случайное совпадение?

Дёберейнер продолжил поиски и нашел еще две группы из трех элементов (он назвал их триадами), у которых также наблюдалось постепенное изменение свойств. Этими группами были кальций, стронций, барий и сера, селен, теллур. В обеих группах атомный вес среднего элемента примерно равен среднему атомных весов двух других элементов. Опять совпадение?

Дёберейнер пытался найти другие такие триады, но безуспешно. Поскольку разбить пятьдесят шесть известных элементов на триады не уда-

лось, химики пришли к выводу, что триады Дёберейнера — явление случайное. Более того, соответствие в изменении атомных весов и химических свойств элементов в триадах Дёберейнера не произвело никакого впечатления на химиков. В первой половине XIX в. химики вообще недооценивали значение атомных весов. Атомные веса было удобно использовать при проведении разного рода расчетов, но ориентироваться на них, например, при составлении списка элементов представлялось нерезонным.

Существовали сомнения относительно целесообразности использования атомных весов в проведении расчетов. Некоторые химики не проводили четкого различия между атомным весом и молекулярным весом; некоторые путали понятия «атомный вес» и «эквивалентный вес». Так, например, эквивалентный вес кислорода равен 8 (см. гл. 5), атомный вес — 16, молекулярный вес — 32. При проведении расчетов удобнее всего пользоваться эквивалентным весом, который равен 8, почему же в таком случае для определения места кислорода в списке элементов следует использовать число 16?

Эта путаница с эквивалентным, атомным и молекулярным весами не только мешала решить

вопрос о списке элементов, но и вообще отрицательно сказалась на развитии химии.

Разногласия по поводу относительных атомных весов, приписываемых различным атомам, привели к разногласиям и в отношении числа атомов отдельных элементов, входящих в данную молекулу.

Кекуле вскоре после опубликования своих предложений относительно структурных формул ясно понял, что его идея повиснет в воздухе, если химики не смогут прийти к согласию в вопросе об эмпирических формулах. Поэтому он предложил для обсуждения этого вопроса созвать конференцию ведущих химиков Европы. В результате в 1860 г. в г. Карлсруэ в Германии впервые в истории состоялась международная научная встреча химиков, получившая название «Первый международный химический конгресс».

На конгрессе присутствовало 140 делегатов, и среди них итальянский химик Станислао Канниццаро (1826—1910) [69]. Двумя годами ранее Канниццаро случайно обнаружил работу своего

[69] notes: ~ _edn69 ~

[69] На конгрессе присутствовали русские ученые А. П. Бородин, Н. Н. Зинин, Т. Лесинский, Д. И. Менделеев, Я. Натансон, Л. Н. Шишков. О С. Канниццаро см.: Быков Г. В., Крицман В. А. Станислао Канниццаро. Очерк жизни и деятельности.— М.: Наука, 1972, 215 с.

соотечественника Авогадро (см. гл. 5). Изучив эту работу, Канниццаро увидел, как с помощью гипотезы Авогадро можно разграничить понятия «атомный вес» и «молекулярный вес» для основных газообразных элементов и что, используя это различие, можно внести ясность в вопрос об атомных весах элементов вообще. Кроме того, он увидел, насколько важно четко отличать атомный вес от эквивалентного веса.

На конгрессе Канниццаро произнес яркую речь по этому вопросу, а затем распространил брошюру, в которой детально излагал свою точку зрения. Ему удалось убедить химиков в своей правоте, хотя произошло это не сразу и потребовало больших усилий. С этого времени в вопрос об атомных весах была внесена ясность и было по достоинству оценено значение таблицы атомных весов, составленной Берцелиусом (см. гл. 5).

Применительно к органической химии это означало, что теперь можно уже было договориться об эмпирических формулах соединений и продолжить изучение строения молекул, уточняя расположение атомов сначала плоскостное, а затем и пространственное.

В неорганической же химии теперь был принят рациональный порядок расположения элемен-

тов — в порядке увеличения их атомных весов. Как только такой список был составлен, химики смогли посмотреть на него под новым углом зрения.

Приведение элементов в порядок

В 1864 г. английский химик Джон Александер Рейна Ньюлендс (1837—1898) расположил известные элементы в порядке возрастания атомных весов. Составив такой список элементов, он обнаружил, что в полученном ряду можно выявить определенную закономерность в изменении свойств элементов (рис. 13). Когда Ньюлендс расположил элементы вертикальными столбцами по семь элементов в столбце, то выяснилось, что сходные элементы, как правило, попадают в одни и те же горизонтальные ряды. Так, калий располагается вслед за очень похожим на него натрием, селен располагается в одном ряду с похожей на него серой, кальций — рядом с похожим на него магнием и т. д. Действительно, в соответствующем ряду можно было найти каждую из трех триад Дёберейнера.



Рис. 13. «Закон октав» Ньюлендса (1864 г.).

Ньюлендс назвал открытую им закономерность *законом октав*, так как каждый восьмой элемент обладал свойствами, сходными с первым, девятый — со вторым и т. д.

(В музыкальной октаве семь нот, восьмая нота начинает новую октаву.) К сожалению, помимо рядов, содержащих сходные элементы, в таблице были ряды с совершенно непохожими элементами. Поэтому другие химики сочли такое совпадение случайным и отнеслись к открытию Ньюлендса как к не заслуживающему внимания факту. Ньюлендсу не удалось даже опубликовать свою работу.

Двумя годами раньше французский геолог Александр Эмиль Бегюйе де Шанкуртуа (1820—1886) также расположил элементы в порядке возрастания атомных весов и отметил их на так называемом «винтовом» графике. И в этом случае наблюдалась та же тенденция: сходные элементы попадали в вертикальные столбцы. Публикуя свое сообщение, Шанкуртуа не сопроводил его построенным им графиком, и его работа также осталась незамеченной (рис. 14).

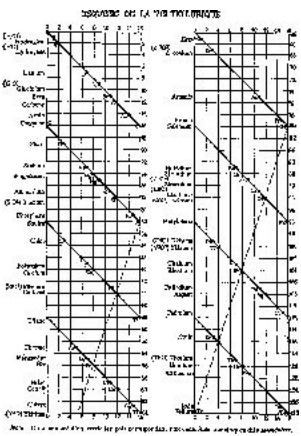


Рис. 14. «Винтовой график» Бегуйе де Шанкуртуа (1862 г.) Расположив элементы в порядке возрастания их атомных весов, ученый соединил линиями элементы с похожими свойствами.

Более удачливым оказался немецкий химик Юлиус Лотар Мейер (1830—1895). Мейер рассматривал объемы, занимаемые весовыми количествами элемента, численно равными их атомным весам. При этом выяснилось, что в каждом таком весовом количестве любого элемента содержится одно и то же число атомов. Это означало, что отношение рассматриваемых объемов различных атомов равнялось отноше-

нию объемов отдельных атомов этих элементов [70]. Поэтому указанная характеристика элемента получила название *атомный объем*.

Графически зависимость атомных объемов элементов от их атомных весов выражается в виде ряда волн, поднимающихся острыми пиками в точках, соответствующих щелочным металлам (натрию, калию, рубидию и цезию). Каждый спуск и подъем к пику соответствует *периоду* в таблице элементов. В каждом периоде значения некоторых физических характеристик, помимо атомного объема, также закономерно сначала уменьшаются, а затем возрастают (рис. 15).

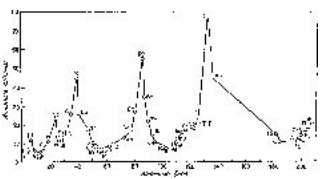


Рис. 15. График Мейера (кривая атомных объемов элементов).

Водород — элемент с наименьшим атомным

[70] notes: ~ _edn70 ~

[70] Указанное соотношение выполняется лишь приблизительно, поскольку атомы различных элементов не всегда заполняют одинаковые части занимаемого веществом пространства.— Прим. ред.

весом — стоял в списке элементов первым. В то время принято было считать, что первый период включает лишь один элемент. (В современных таблицах первый период включает два элемента — водород и гелий.) Второй и третий периоды графика Мейера включали каждый по семь элементов, эти периоды дублировали октавы Ньюлендса. Однако в следующих двух периодах число элементов превышало семь. Таким образом Мейер показал, в чем ошибка Ньюлендса. Закон октав не мог строго выполняться для всего списка элементов, последние периоды должны были быть длиннее первых.

Мейер опубликовал свою работу в 1870 г. Годом раньше русский химик Дмитрий Иванович Менделеев (1834—1907) установил порядок изменения длины периодов элементов и наглядно продемонстрировал значение своего открытия [71].

Менделеев выполнял свою диссертационную работу в Германии, в Гейдельберге, как раз во время Международного химического конгресса

---

[71] notes: ~ _edn71 ~

[71] См.: Кедров Б. М. День одного великого открытия.— М.: Соцэкгиз, 1958,560 с.; Кедров Б. М. Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе (1869—1871).— М.: Изд-во АН СССР, 1959, 294 с; Фигуровский Н. А. Дмитрий Иванович Менделеев.— М.: Изд-во АН СССР, 1961, 315 с.

в Карлсруэ. Он присутствовал на конгрессе и слышал речь Канниццаро, в которой тот четко изложил свою точку зрения на проблему атомного веса. Вернувшись в Россию, Менделеев приступил к изучению списка элементов и обратил внимание на периодичность изменения валентности у элементов, расположенных в порядке возрастания атомных весов: валентность водорода 1, лития 1, бериллия 2, бора 3, углерода 4, магния 2, азота 3, серы 2, фтора 1, натрия 1, алюминия 3, кремния 4, фосфора 3, кислорода 2, хлора 1 и т. д.

Основываясь на увеличении и уменьшении валентности, Менделеев разбил элементы на периоды; первый период включает только один водород, затем следуют два периода по семь элементов каждый, затем периоды, содержащие более семи элементов. Менделеев воспользовался этими данными не только для того, чтобы построить график, как это сделали Мейер и Бегюйе де Шанкуртуа, но и для того, чтобы построить таблицу, подобную таблице Ньюлендса.

Такая *периодическая таблица элементов* была яснее и нагляднее, чем график, и, кроме того, Менделеев сумел избежать ошибки Ньюлендса, настаивавшего на равенстве периодов.

Свою таблицу Менделеев опубликовал в 1869 г., т. е. раньше, чем была издана основная работа Мейера (рис. 16). Однако честь открытия Периодической системы элементов принадлежит Менделееву [72] не из-за приоритета публикации, действительная причина состоит в том, как Менделеев построил свою таблицу.



Рис. 16. Страница из статьи Менделеева, опубликованной в 1869 г. в «Журнале русского химического общества». В этой статье Менделеев

[72] notes: ~ _edn72 ~

[72] В данном случае Менделеев интуитивно принял правильное решение, однако объяснить, почему элементы следует располагать именно таким образом, удалось лишь спустя около полувека (см. гл. 13).

впервые подробно изложил основы периодической системы элементов.

Для того чтобы выполнялось требование, согласно которому в столбцах должны находиться элементы с одинаковой валентностью, Менделеев в одном или двух случаях был вынужден поместить элемент с несколько большим весом перед элементом с несколько меньшим весом. Так, теллур (атомный вес 127.6, валентность 2) пришлось поместить перед йодом (атомный вес 126.9, валентность 1), чтобы теллур попал в один столбец с элементами, валентность которых равна 2, а йод попал в один столбец с элементами, валентность которых равна 1 [73].

Поскольку этого оказалось недостаточно, Менделеев счел также необходимым оставить в своей таблице пустые места (пробелы). Причем наличие таких пробелов он объяснил не несовершенством таблицы, а тем, что соответствующие

[73] notes: ~ _edn73 ~

[73] Открытие Д. И. Менделеевым периодического закона датируется 17 февраля (1 марта) 1869 г., когда им была составлена таблица, озаглавленная «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». В 1864 г. Л. Мейер предложил таблицу для нескольких групп элементов, в которой он показывал соотношение их атомных масс, но никаких теоретических выводов не сделал. Менделеев же развил свои представления, придав уже к 1871 г. своей периодической системе современный вид.— Прим. ред.

элементы пока еще не открыты.

В усовершенствованном варианте таблицы (1871 г.) существовало много пробелов, в частности не заполнены были клетки, отвечающие аналогам бора, алюминия и кремния. Менделеев был настолько уверен в своей правоте, что пришел к заключению о существовании соответствующих этим клеткам элементов и подробно описал их свойства. Он назвал их *экабор*, *экаалюминий* и *экакремний* («эка» на санскрите означает «одно и то же»). Таким образом Менделеев развил идею Дёберейнера о промежуточном значении атомного веса среднего элемента в триаде; однако никто из предшественников Менделеева не рискнул предугадывать существование и свойства неоткрытых элементов.

Тем не менее часть химиков была настроена скептически, и, возможно, их недоверие еще долго не удалось бы преодолеть, если бы смелые предсказания Менделеева не подтвердились столь блестяще. Это стало возможно прежде всего благодаря применению нового физического прибора — спектроскопа.

Заполнение пробелов

В 1814 г. немецкий оптик Йозеф фон Фраунгофер (1787—1826) испытывал превосходные призмы собственного изготовления. Пропуская луч света сначала через щель, а затем через трехгранные стеклянные призмы, Фраунгофер получил солнечный спектр, пересекаемый рядом темных линий. Он насчитал около шестисот таких линий и тщательно зафиксировал их положение в спектре.

В конце 50-х годов XIX в. немецкий физик Густав Роберт Кирхгоф (1824—1887), работавший с немецким химиком Робертом Вильгельмом Бунзеном (1811—1899), показал, что эти линии содержат поразительную информацию.

В качестве источника света эти ученые пользовались изобретенной Бунзеном горелкой — той самой *бунзеновской горелкой*, которая известна каждому начинающему химику. Сгорающая в горелке смесь газа и воздуха дает почти бесцветное пламя с достаточно высокой температурой. Когда Кирхгоф помещал в пламя горелки крупицы различных химических веществ, оно окрашивалось в разные цвета. Свет от такого пламени,

пропущенный через призму, давал не сплошную полосу, а отдельные яркие линии.

Кирхгоф показал, что для каждого элемента, разогретого в пламени горелки, характерен свой спектр. Таким образом, снимая спектр излучения химического элемента, Кирхгоф как бы снимал «отпечатки пальцев» такого элемента. Получив такую информацию, можно было решить и обратную задачу: опознать элемент, входящий в состав неизвестного вещества. Прибор, используемый для определения элементов описанным способом, получил название *спектроскопа* (рис. 17).

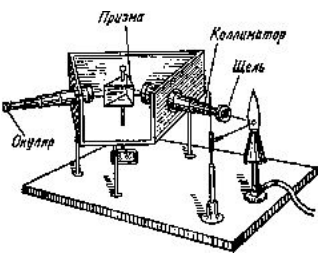


Рис. 17. Схема спектроскопа. Сравнивая спектры излучений раскаленных металлов, ученые смогли открыть новые элементы.

Сегодня мы уже знаем, что излучение света атомами обусловлено определенными явлениями,

связанными с их структурой. В атомах каждого элемента эти явления протекают по-своему. Следовательно, каждый элемент испускает набор излучений только определенных длин волн.

При облучении светом элементов в парообразном состоянии наблюдается обратная картина: свет определенных длин волн не излучается, а поглощается. Более того, поскольку как поглощение, так и излучение света обусловлено одними и теми же процессами, протекающими в противоположных направлениях, то пары поглощают излучение с точно теми же длинами волн, какие наблюдаются в других условиях при испускании излучения.

Представлялось весьма вероятным, что темные линии в спектре Солнца обусловлены тем, что испускаемый раскаленной солнечной поверхностью свет поглощают газы более холодной солнечной атмосферы. Пары веществ (химических элементов), находящиеся в атмосфере Солнца, также поглощают свет определенных длин волн, и по положению возникающих темных линий в спектре можно судить, какие элементы находятся в атмосфере Солнца.

Именно спектроскоп позволил доказать, что Солнце (а также звезды и межзвездный газ) состо-

ит из элементов, полностью идентичных земным. Этот вывод окончательно разбил утверждение Аристотеля (см. гл. 2), считавшего, что небесные тела состоят из веществ, отличающихся по своей природе от веществ, составляющих Землю.

С изобретением спектроскопа химики получили новый эффективный способ обнаружения элементов. Так, например, если в спектре раскаленного минерала содержатся линии, не принадлежащие известным элементам, то есть основания предполагать, что этот минерал содержит неизвестный элемент.

Бунзен и Кирхгоф сами продемонстрировали эффективность этого метода. В 1860 г., исследуя образец минерала, они обнаружили его в спектре линии, которые не принадлежали ни одному из известных элементов. Начав поиски нового элемента, они установили, что это щелочной металл, близкий по своим свойствам натрию и калию. Бунзен и Кирхгоф назвали открытый ими металл *цезием* (от латинского caesius — сине-серый), так как в спектре этого металла самой яркой была именно синяя линия. В 1861 г. эти ученые открыли еще один щелочной металл, который также назвали по цвету его спектральной линии *рубидием* (от латинского rubidus — темно-красный).

Новый прибор начали использовать и другие химики. Одним из них был французский химик Поль Эмиль Лекок де Буабодран (1838—1912), который в течение пятнадцати лет изучал минералы своих родных Пиренеев. В 1875 г., исследуя спектр цинковой руды, он нашел новый элемент, который назвал *галлием* (Галлия — древнеримское название Франции).

Спустя некоторое время Лекок де Буабодран получил такое количество этого элемента, что смог изучить его свойства. Ознакомившись с сообщением ученого, Менделеев сразу же указал, что новый элемент — это его экаалюминий. Дальнейшие исследования полностью подтвердили справедливость такого утверждения: свойства галлия оказались идентичны описанным Менделеевым свойствам экаалюминия.

Два других элемента из числа предсказанных Менделеевым были открыты старыми методами. В 1879 г. шведский химик Ларе Фредерик Нильсон (1840—1899) открыл новый элемент и назвал его *скандием* (в честь Скандинавии). Один из коллег Нильсона, шведский химик Пер Теодор Клеве (1840—1905). сразу же указал на сходство свойств скандия и описанного Менделеевым экабора.

Наконец, в 1886 г. немецкий химик Клеменс

Александр Винклер (1838—1904), анализируя серебряную руду, установил, что на долю содержащихся в ней известных элементов приходится только 93% ее веса. Пытаясь отыскать недостающие 7%, Винклер открыл новый элемент, названный им *германием* (в честь Германии). Оказалось, что этот элемент идентичен экакремнию Менделеева.

Таким образом, в течение пятнадцати лет были открыты все три элемента, предсказанные Менделеевым, причем свойства всех трех элементов на удивление точно соответствовали свойствам, описанным Менделеевым. После этого в ценности и полезности периодической таблицы уже не могло быть никаких сомнений.

Распределение новых элементов по группам

Однако таблице Менделеева предстояла еще одна серьезная проверка — в ней должно было найтись место для других вновь открытых элементов.

Например, еще в 1794 г. финский химик Юхан Гадолин (1760—1852) предположил, что в минерале, полученном из Иттербийского карьера, расположенного вблизи Стокгольма, содержится новый оксид металла (или *земля*). Поскольку эта новая земля значительно отличалась от уже известных земель, например кремнезема, извести и магнезии, то ее отнесли к редким землям. Гадолин назвал открытый им оксид иттрия по названию карьера; спустя 50 лет из этого оксида был выделен в относительно чистом виде новый элемент — *иттрий*. Примерно в середине XIX столетия химики начали интенсивно изучать состав редкоземельных минералов. Проведенные исследования показали, что эти минералы содержат целую группу новых элементов — *редкоземельных элементов*. Шведский химик Карл

Густав Мосандер (1797—1858) открыл, например, в конце 30-х — начале 40-х годов XIX в. четыре редкоземельных элемента: *лантан*, *эрбий*, *тербий* и *дидим*. На самом деле их было пять, поскольку спустя сорок лет в 1885 г. австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах (1858—1929) обнаружил, что дидим представляет собой смесь двух элементов, которые он назвал *празеодимом* и *неодимом*. Лекок де Буабодран также открыл два редкоземельных элемента: *самарий* в 1879 г. и *диспрозий* в 1886 г. Сразу два редкоземельных элемента — *гольмий* и *тулий* описал в 1879 г. П. Т. Клеве, а в 1907 г. французский химик Жорж Урбэн (1872—1938) сообщил о новом четырнадцатом редкоземельном элементе — *лютеции* (Лютеция — древнее название Парижа).

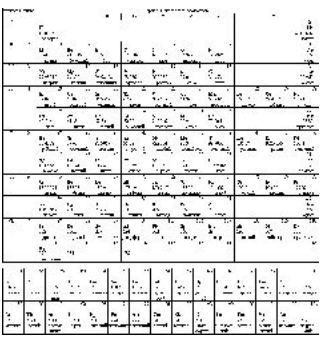


Рис. 18. Современная периодическая таблица элементов.

Редкоземельные элементы обладают очень сходными химическими свойствами, их валентность равна трем. По-видимому, все эти элементы необходимо было поместить в один столбец периодической таблицы. Однако ни один из столбцов не был таким длинным, чтобы вместить четырнадцать элементов. Далее, поскольку атомные веса всех редкоземельных элементов очень близки, их следовало поместить в один горизонтальный ряд, другими словами, в один период. В принципе их можно было поместить в шестой период, если предположить, что он длиннее, чем четвертый и пятый, которые в свою очередь длиннее, чем второй и третий периоды. Однако объяснить причины сходства свойств редкоземельных элементов в то время не удалось (это было сделано лишь в 20-х годах XX в., см. гл. 13).

Другая группа вновь открытых элементов, о существовании которой во времена Менделеева химики и не подозревали, не вызвала таких затруднений; элементы этой группы прекрасно вписались в периодическую таблицу.

В 80-х годах прошлого века английский физик Джон Уильям Стратт, лорд Рэлей (1842—1919), с

большой точностью определил атомные веса кислорода, водорода и азота. При этом он установил, что атомный вес азота меняется в зависимости от источника газа. Так, атомный вес азота, полученного перегонкой жидкого воздуха, немного больше, чем у азота, полученного химическим путем.

Шотландский химик Уильям Рамзай (1852—1916) заинтересовался этой проблемой и вспомнил об эксперименте Кавендиша (см. гл. 4), который еще в 1785 г. пытался связать азот воздуха с кислородом; в свое время эта работа не привлекла внимания химиков. Кавендиш установил тогда, что последний пузырек газа нельзя было заставить соединиться с кислородом ни при каких условиях. Логично было предположить, что этот последний пузырек газа мог быть и не азотом. Возможно, получаемый из воздуха азот содержит в качестве примеси другой газ, плотность которого выше, и именно поэтому полученный из воздуха азот кажется немного тяжелее, чем есть на самом деле.

В 1894 г. Рамзай повторил эксперимент Кавендиша, выделил оставшийся пузырек газа и провел его анализ новым методом, во времена Кавендиша еще неизвестным. Рамзай нагрел этот

газ, изучил его спектр. В результате выяснилось, что оставшийся пузырек представляет собой новый газ, плотность которого несколько выше, чем у азота. Содержание его в атмосфере равно примерно 1% (по объему). Он химически инертен, не реагирует ни с одним другим элементом. По этой причине газ получил название *аргон* (от греческого ἀργός — инертный).

Атомный вес аргона, как выяснилось, чуть меньше 40. Это означало, что аргон должен располагаться в периодической таблице где-то возле таких элементов, как сера (атомный вес 32), хлор (атомный вес 35.5), калий (атомный вес 39) и кальций (атомный вес чуть больше 40).

Исходя только из атомного веса аргона, его следовало поместить между калием и кальцием. Однако, согласно установленному Менделеевым принципу, валентность играет более важную роль, чем атомный вес. Поскольку аргон не взаимодействует ни с одним элементом, то, следовательно, валентность его равна нулю. Куда в таком случае поместить аргон?

Валентность серы равна 2, хлора 1, калия 1 и кальция 2. Таким образом, в этой области периодической таблицы валентность меняется в следующей последовательности: 2, 1, 1, 2. Нуль в

такой последовательности должен располагаться между двумя единицами; 2, 1, 0, 1, 2. Следовательно, место аргона между хлором и калием.

Однако, если принять периодическую таблицу как руководство, аргон не может существовать один. Он должен быть одним из представителей семейства *инертных газов* — элементов с нулевой валентностью. Столбец, занимаемый этими газами, должен располагаться между столбцами, занятыми галогенами (хлором, бромом и т. д.) и щелочными металлами (натрием, калием и т. д.); валентность и тех, и других равна единице.

Рамзай начал поиски. В 1895 г. он узнал, что в США из уранового минерала получены пробы газа — предположительно азота. Рамзай повторил эту работу и установил, что в спектре этого газа содержатся линии, которых нет ни в спектре азота, ни в спектре аргона, зато такие же линии наблюдал в солнечном спектре во время солнечного затмения 1868 г. французский астроном Пьер Жюль Сезар Жанссен (1824—1907). В то время английский астроном Джозеф Норман Локьер (1836—1920) приписал эти линии новому элементу, который он назвал *гелием* (от греческого ήλιος — Солнце).

В свое время химики почти не обратили вни-

мания на это сообщение: новый элемент был открыт на Солнце, да еще довольно новым, не вполне завоевавшим доверие методом. Однако работа Рамзая показала, что тот же самый элемент существует и на Земле. Рамзай сохранил за элементом название, данное ему Локьером. Так был открыт гелий — самый легкий из инертных газов, который стоит вслед за водородом — элементом с наименьшим атомным весом.

В 1898 г., осторожно нагревая жидкий воздух в поиске инертных газов, которые, как предполагал Рамзай, будут испаряться первыми, он обнаружил три новых газа. Рамзай назвал их *неон* (новый), *криптон* (скрытый) и *ксенон* (чуждый).

Сначала считалось, что инертные газы могут представлять интерес только как объект научного исследования и никакого практического применения они не найдут. Однако в своих исследованиях, начатых им в 1910 г., французский химик Жорж Клод (1870—1960) показал, что электрический ток, пропускаемый через некоторые газы, подобные неону, вызывает мягкое окрашенное свечение.

Практическое применение этого свойства хорошо известно: таким газом можно заполнять трубки, изогнутые в виде букв, слов, фигур и т.

п., и уже в 40-х годах нашего столетия улицы больших городов заливал *неоновый свет*[74].

[74] notes: ~ _edn74 ~

[74] По материалам этой главы см. также: Макареня А. А. Д. И. Менделеев и физико-химические науки. Опыт научной биографии Д. И. Менделеева.— М.: Атомиздат, 1972; Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы.— М.: Атомиздат, 1969. Б. М. Кедров, Д. Н. Трифонов. Закон периодичности и химические элементы. Открытия и хронология.— М.: Наука, 1969, 194 с; Соловьев Ю. И., Петров Л. П. Вильям Рамзай. 1852—1916.— М.: Наука, 1971, 239 с.

Глава 9
Физическая химия

Теплота

В XVII и XVIII вв. мир химии и мир физики разделяла четкая граница. Химия изучала процессы, сопровождающиеся изменением молекулярной структуры, в то время как физика изучала такие процессы, которые подобными изменениями не сопровождались.

В начале XIX столетия, когда Дэви (см. гл. 5) разрабатывал классификацию молекул неорганических соединений, а Бертло (см. гл. 5) — классификацию молекул органических соединений, физики изучали потоки теплоты, другими словами — *термодинамику* (от греческого — движение тепла).

Выдающихся успехов в этой области достигли английский физик Джеймс Прескотт Джоуль (1818—1889) и немецкие физики Юлиус Роберт Майер (1814—1878) и Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821—1894). К 40-м годам прошлого столетия в результате проведенных ими работ стало ясно, что в процессе перехода одной формы энергии в другую энергия не создается и не исчезает. Этот принцип получил название *закона сохранения энергии*, или *первого начала термо-*

динамики.

В своих работах французский физик Никола Леонар Сади Карно (1796—1832), английский физик Уильям Томсон, впоследствии лорд Кельвин (1824—1907), и немецкий физик Рудольф Джулиус Эмануэль Клаузиус (1822—1888) развили механическую теорию теплоты. Было показано, что при самопроизвольном переходе теплоты от точки с более высокой температурой к точке с более низкой температурой работа производится только в случае существенной разности температур, ибо часть теплоты неизбежно рассеивается в окружающую среду. Этот вывод можно обобщить и распространить на любой вид энергии.

В 1850 г. Клаузиус, пытаясь найти соотношение между количеством теплоты в изолированной системе и абсолютной температурой этой системы, ввел термин *энтропия*. Он показал, что при любых самопроизвольных изменениях энергии энтропия системы должна увеличиваться. Этот принцип был назван *вторым началом термодинамики*.

Естественно, что такого рода открытия не могли не повлиять на развитие химии. Ведь в конечном итоге основными источниками теплоты в XIX в. (кроме Солнца) были химические

реакции: горение дерева, угля и нефти. Химикам было также известно, что теплота выделяется и при других химических реакциях, например при нейтрализации кислот основаниями, и что практически все химические реакции сопровождаются тем или иным тепловым эффектом: выделением теплоты (а иногда и света) или поглощением теплоты (а иногда и света).

В 1840 г. после опубликования работ русского химика Германа Ивановича Гесса (1802—1850) [75] граница между миром физики и химии была разрушена, и началось сотрудничество двух наук. Тщательно измерив действительное количество теплоты, выделяемой в процессе химических реакций между определенными количествами веществ, Гесс показал, что количество теплоты, получаемой (или поглощаемой) при переходе от одного вещества к другому, всегда одинаково и не зависит от того, с помощью какой химической реакции или сколькими этапами осуществляется этот переход. Благодаря этому обобщению (*закон Гесса*) Гесса иногда считают основателем *термохимии* (теплохимии).

Исходя из закона Гесса, представлялось вполне

---

[75] notes: ~ _edn75 ~

[75] См.: Соловьев Ю. И. Герман Иванович Гесс.— М.: Изд-во АН СССР, 1962, 104 с.

вероятным, что закон сохранения энергии равно применим и к химическим, и к физическим процессам. И действительно, дальнейшие обобщения показали, что законы термодинамики, вероятнее всего, проявляются в химии точно так же, как и в физике.

Это направление в экспериментах и в теории привело к выводу, что определенным химическим реакциям, как и физическим процессам, присуще свойственное только им самопроизвольное направление, приводящее к увеличению энтропии. Однако энтропия представляет собой величину, трудную для непосредственного измерения, поэтому химики начали искать другой, более простой критерий.

В 60-х годах прошлого столетия Бертло, уже завоевавший известность как органик-синтетик (см. гл. 5), обратился к термохимии. Он разработал методику проведения химических реакций в замкнутых сосудах, погруженных в воду заданной температуры. Определив температуру этой воды в конце реакции, можно было установить, какое количество теплоты выделяется в ходе данной реакции.

Используя такой *калориметр* (от латинского calorimeter — измерение тепла), Бертло тщатель-

но измерил количество теплоты, выделяемой в результате сотен различных химических реакций. Подобные эксперименты независимо от Бертло провел также датский химик Ханс Петер Юрген Юлиус Томсен (1826—1909).

Бертло полагал, что реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, являются самопроизвольными, в то время как реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, таковыми не являются. Поскольку каждая реакция, в ходе которой выделяется теплота, должна сопровождаться, если заставить ее идти в обратном направлении, поглощением теплоты (первыми стали придерживаться такой точки зрения Лавуазье и Лаплас, см. гл. 4), то, следовательно, любая химическая реакция идет самопроизвольно только в одном направлении, и при этом она сопровождается выделением теплоты.

Например, когда водород взаимодействует с кислородом, образуя воду, реакция протекает с выделением большого количества теплоты. Эта реакция самопроизвольная, и, однажды начавшись, она быстро идет к завершению и иногда заканчивается сильным взрывом.

В то же время обратная реакция — расщепление воды на водород и кислород — требует

затраты энергии (тепловой или, лучше, электрической). Расщепление молекулы воды не является самопроизвольным; в отсутствие энергии расщепление вообще не происходит, и уже начавшаяся реакция тотчас же прекратится, если подачу энергии прервать.

Но это правило Бертло, на первый взгляд представлявшееся вполне приемлемым, было ошибочным. Во-первых, не все самопроизвольные реакции протекают с выделением теплоты; некоторые реакции сопровождаются поглощением теплоты, и в ходе таких реакций температура среды, окружающей реакционную смесь, действительно понижается.

Во-вторых, существуют *обратимые реакции*. Так, например, вещества A и B могут самопроизвольно взаимодействовать и превращаться в вещества C и D, которые в свою очередь могут вновь самопроизвольно образовать вещества A и B. И это несмотря на то, что если какая-либо реакция сопровождается выделением теплоты, то обратная ей реакция должна сопровождаться поглощением теплоты. Например, иодид водорода разлагается на йод и водород, которые вновь могут образовывать иодид водорода:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

(две стрелки, направленные в противоположные стороны, показывают, что реакция обратима).

Во времена Бертло обратимые реакции были уже известны. В 1850 г. Уильямсон первым тщательно изучил их. Основываясь на результатах проведенных им работ, Уильямсон (см. гл. 7) предложил структурные формулы эфиров. Он нашел условия, при которых смесь веществ A и B образовывала вещества C и D, а смесь веществ C и D образовывала вещества A и B. Однако и в том, и в другом случае в итоге получалась смесь веществ A, B, C и D, причем соотношение этих компонентов было определенным. Смесь при этом находилась в состоянии *равновесия*. Хотя состав смеси оставался скорее всего постоянным, тем не менее Уильямсон считал, что вещества A и B реагируют, образуя вещества C и D, а вещества C и D реагируют, образуя вещества A и B. Обе реакции идут непрерывно, но они нейтрализуют друг друга, создавая иллюзию покоя, тогда как в действительности смесь находится в состоянии *динамического равновесия*.

Работа Уильямсона ознаменовала начало изучения *химической кинетики* — области химии, изучающей скорости химических реакций. Уи-

льямсон ясно показал, что самопроизвольный характер химической реакции в ряде случаев определяет не просто выделение теплоты, а нечто большее. Проводя свои многочисленные калориметрические измерения, Бертло и Томсен уже выявили это «нечто большее», но, к сожалению, вопрос остался нерешенным из-за того, что работы Томсена были опубликованы на малодоступном ученым норвежском языке.

Химическая термодинамика

В 1863 г. норвежские химики Като Максимилиан Гульдберг (1836—1902) и Петер Вааге (1833—1900) опубликовали брошюру, в которой излагали свою точку зрения на причины, определяющие направление течения самопроизвольных реакций. Эти ученые вернулись к предположению, высказанному Бертолле (см. гл. 4) за полстолетия до этого. Бертолле считал, что направление реакции зависит от массы участвующих в ней отдельных веществ. Гульдберг и Вааге полагали, что направление реакции определяется не просто массой отдельных веществ, а скорее массой отдельных веществ, приходящейся на данный объем реагирующей смеси, другими словами — *концентрацией* веществ.

Предположим, что вещества A и B могут реагировать с образованием веществ C и D, а вещества C и D могут реагировать с образованием веществ A и B:

$$A + B \rightarrow C + D$$

Эта обратимая реакция достигает равновесия при таких условиях, когда в системе представле-

ны все четыре вещества: A. B, C и D. Положение равновесия зависит от соотношения скоростей реакций веществ A и B (скорость *1*) и веществ C и D (скорость *2*).

Предположим, что скорость *1* намного больше, чем скорость *2*. В этом случае вещества A и B реагируют быстро, а вещества C и D — медленно, и вскоре количество веществ C и D намного превысит количество веществ A и B, и в состоянии равновесия в смеси преобладают вещества C и D. Взглянув на приведенное выше уравнение, мы скажем, что в этом случае точка равновесия сдвинута «далеко вправо».

Если же скорость *2* намного выше, чем скорость *1*, вещества C и D реагируют намного быстрее, чем вещества A и B, и в состоянии равновесия в смеси преобладают вещества A и B. Точка равновесия в этом случае сдвинута «далеко влево».

Но скорость *1* зависит от частоты столкновений молекул A и B, так как только при таком столкновении (и то не всегда) может произойти реакция. В свою очередь скорость *2* зависит от частоты столкновений молекул C и D.

Предположим теперь, что к реакционной смеси добавляется дополнительное количество вещества A или B (или того и другого) и что объем

смеси при этом не меняется. Концентрация вещества A и B (или того и другого) в этом случае увеличивается, и вероятность столкновения молекул возрастает (подобно тому как в час пик, когда автострада забита машинами, вероятность их столкновения намного больше, чем ранним утром, когда машин относительно мало).

Таким образом, с повышением концентрации вещества A или B (или того и другого) скорость *1* увеличивается, а с уменьшением концентрации снижается. Точно так же с ростом концентрации вещества C или D (или и C, и D) увеличивается скорость *2*. Меняя скорость *1* или *2*, можно изменить состав равновесной смеси. С изменением концентрации любого из участвующих в реакции веществ меняется положение точки равновесия.

Итак, если к находящейся в состоянии равновесия смеси веществ добавить (или удалить из нее) один из компонентов, равновесие нарушится, и точка равновесия сместится. Тем не менее Гульдбергу и Вааге удалось найти одну неменяющуюся компоненту. Соотношение произведений концентраций исходных веществ (A и B) и продуктов реакции (C и D) в состоянии равновесия остается постоянным, т. е.

$$[C]\,[D] / [A]\,[B] = K$$

(квадратные скобки показывают, что речь идет о концентрации), где *K — постоянная (константа) равновесия* химической реакции. Эта константа является характеристикой любой конкретно взятой обратимой реакции при определенной температуре.

Закон действия масс Гульдберга и Вааге дал бы химикам, изучающим обратимые реакции, значительно больше, чем гипотеза Бертло, которая к тому же, как мы уже говорили, оказалась не совсем верной, но, к сожалению, Гульдберг и Вааге сначала (1867 г.) опубликовали свою работу на норвежском языке, и она оставалась незамеченной, пока ее в 1879 г. не перевели на немецкий язык [76].

Тем временем американский физик Джозайя Гиббс Уиллард (1839—1903) [77] начал систематическое изучение термодинамики химических

---

[76] notes: ~ _edn76 ~

[76] В 1892 г. эта работа была переведена на русский язык.— Прим. перев.

[77] notes: ~ _edn77 ~

[77] Д. У. Гиббс — одна из величайших фигур в истории естествознания. Он внес в химию новый стиль мышления. Гиббс фактически заложил основы новой области науки — химической термодинамики. Это тем более удивительно, что он никогда серьезно не изучал химию. О значении вклада Гиббса в науку говорит такой факт: после его смерти в течение пятидесяти лет работам, основанным на его трудах, присуждались Нобелевские премии. См.: Франкфурт У. И., Френк А. М. Джозайя Уиллард Гиббс.— М.: Наука, 1964, 279 с.

реакций и за период между 1874 и 1878 гг. опубликовал ряд больших статей, посвященных этому вопросу.

Гиббс ввел понятие *свободная энергия*[78]. (Необходимость введения этого понятия была обусловлена тем, что измерить изменение величины свободной энергии легче, чем измерить изменение энтропии.) Любая химическая реакция сопровождается изменением свободной энергии системы. Изменение теплосодержания строго соответствует уменьшению свободной энергии и увеличению энтропии. Поскольку обычно самопроизвольные реакции сопровождаются выделением теплоты, то теплосодержание системы при протекании таких реакций уменьшается. Однако в некоторых, хотя и считанных случаях изменение свободной энергии и энтропии бывает таким, что теплосодержание системы увеличивается, и тогда самопроизвольная реакция идет с поглощением энергии.

Гиббс также показал, что с изменением концентрации веществ, образующих эту систему,

---

[78] notes: ~ _edn78 ~

[78] По решению Международного союза чистой и прикладной химии теперь называется анергией Гиббса (G). Она является термодинамическим потенциалом и описывается равенством $G = H — TS$, где H — энтальпия, S — энтропия, T — температура.— Прим. ред.

свободная энергия системы до некоторой степени меняется. Поэтому если свободная энергия, определенная при стандартных значениях концентраций, для A + B ненамного отличается от свободной энергии C + D, то даже небольшие изменения концентрации могут привести к тому, что свободная энергия A + B окажется больше или меньше, чем свободная энергия C + D. В такой системе направление реакции определяется соотношением концентраций, но и в том, и в другом направлении реакция пойдет самопроизвольно.

Скорость, с которой меняется свободная энергия при изменении концентрации отдельного вещества, называется *химическим потенциалом* системы, и Гиббсу удалось показать, что именно химический потенциал является «движущей силой» химических реакций. Химическая реакция идет самопроизвольно от точки с высоким химическим потенциалом к точке с низким химическим потенциалом, подобно тому как теплота самопроизвольно передается от точки с высокой температурой к точке с низкой температурой.

Таким образом, Гиббс объяснил суть закона действия масс. Он показал, что в состоянии равновесия сумма химических потенциалов всех

компонентов смеси минимальна. Если реакция начинается с взаимодействия A + B, то по мере образования C + D она идет вниз по «склону холма химического потенциала». Если реакция начинается с взаимодействия C + D, то по мере образования A + B она также идет вниз «по склону холма». В состоянии равновесия достигается нижняя точка «энергетической ямы» между двумя «холмами».

Гиббс применил принципы термодинамики при изучении равновесия между различными фазами (жидкой, твердой и газообразной), входящими в одну и ту же химическую систему. Например, вода как жидкость и как водяной пар (один компонент, две фазы) могут существовать вместе при различных температурах и давлениях, но если температура задана, то давление также определено. Вода как жидкость, водяной пар и лед (один компонент, три фазы) могут существовать все вместе только при одной определенной температуре и давлении.

Гиббс разработал простое уравнение, *правило фаз*, позволяющее предсказать характер изменения температуры, давления и концентрации различных компонентов при различных сочетаниях числа компонентов и фаз.

Работы Гиббса, отличающиеся предельной обстоятельностью и поразительным изяществом, составили фундамент современной *химической термодинамики*. Причем Гиббс сделал так много, что его последователи по существу лишь развивали его идеи [79]. Однако о работах Гиббса в Европе узнали далеко не сразу. Дело в том, что статьи Гиббса были опубликованы в «Трудах Коннектикутской академии» — издании, совершенно не известном ведущим химикам и физикам мира.

[79] notes: ~ _edn79 ~

[79] Приведем пример одного из важных дополнений. В 1923 г. американский химик Джильберт Ньютон Льюис (1875—1946) в классической книге по термодинамике ввел понятие активность. Активность вещества не то же самое, что его концентрация, но связана с ней. Уравнения химической термодинамики можно сделать более точными в более широких пределах, если заменить концентрацию на активность.

Катализ

В последней четверти XIX в. Германия занимала ведущее положение в области исследования физических изменений, связанных с химическими реакциями. Выдающимся ученым в области *физической химии* был немецкий химик Фридрих Вильгельм Оствальд (1853—1932) [80]. В основном благодаря именно ему физическая химия была признана самостоятельной дисциплиной. К 1887 г. он написал первый учебник по физической химии и основал (вместе с Вант-Гоффом) первый журнал, посвященный исключительно этой области химии (Zeitschrift für physikalische Chemie).

Оствальд был среди тех европейских ученых, которые открыли и оценили работы Гиббса. В 1892 г. он перевел статьи Гиббса по термодина-

---

[80] notes: ~ _edn80 ~

[80] В. Оствальд очень много сделал для развития физической химии. Он разрабатывал теорию электролитической диссоциации, открыл закон разбавления, носящий его имя, заслуги Оствальда отмечены в 1909 г. Нобелевской премией. Однако он был также автором «энергетической» теории — одной из разновидностей «физического» идеализма, в которой материя рассматривалась как форма проявления энергии. В. И. Ленин назвал Оствальда «очень крупным химиком, но очень путаным философом» (Полн. собр. соч., 5-е изд., т. 18, с. 173). Об Оствальде см. прекрасную биографию: Родный Н. И., Соловьев Ю. И. Вильгельм Оствальд. 1853—1932.— М.: Наука, 1969, 375 с.

мике на немецкий язык. Оствальд почти сразу же начал применять теории Гиббса при изучении *катализа*. Катализ (термин, предложенный Берцелиусом в 1835 г.) — изменение скорости химической реакции в присутствии небольших количеств веществ (*катализаторов*), которые не принимают видимого участия в реакции. Так, в 1816 г. Дэви установил, что порошкообразная платина во много раз ускоряет присоединение водорода к кислороду и к различным органическим соединениям. А Кирхгоф в 1812 г. показал, что кислота значительно ускоряет расщепление ряда органических соединений. Причем ни платина, ни кислота в процессе реакции не расходуются, количество их остается неизменным.

В 1894 г. Оствальд составлял реферат статьи о теплоте сгорания продуктов, который он собирался опубликовать в своем журнале. Однако он не был согласен с выводами автора и, чтобы подкрепить свои возражения, привлек в качестве примера явление катализа.

Оствальд указал, что теория Гиббса заставляет предположить, что катализаторы ускоряют реакции, не вызывая изменения в соотношении энергий взаимодействующих веществ. Катализатор, утверждал Оствальд, образует с исходным

веществом промежуточное соединение, которое распадается на конечные продукты реакции. При распаде промежуточного соединения катализатор высвобождается. В отсутствие катализатора, т. е. в отсутствие образуемого катализатором промежуточного соединения, данная реакция протекает намного медленнее, возможно даже практически незаметно. Таким образом, катализатор ускоряет реакцию, но сам при этом не расходуется. Кроме того, поскольку молекулы катализатора используются снова и снова, для ускорения реакции большого количества веществ достаточно небольшого количества катализатора.

Этот взгляд на катализ сохраняется и сегодня. Он помог объяснить механизм действия белковых катализаторов (или *ферментов*), управляющих химическими реакциями в живых тканях [81].

Оствальд был последователем принципов австрийского физика и философа Эрнста Маха (1838—1916), считавшего, что ученые должны

---

[81] notes: ~ _edn81 ~

[81] Накопление знаний в области биохимии (т. е. химических реакций, обычно регулируемых ферментами и происходящих в живых тканях) в настоящей книге затрагивается лишь вскользь. Этот вопрос более подробно рассматривается в кн. «Краткая история биологии» (Азимов А. Краткая история биологии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1967).

заниматься лишь такими проблемами, при изучении которых можно применить прямые измерения, и не должны создавать «моделей», базирующихся только на косвенных доказательствах. Так, Оствальд отказывался признать реальность существования атомов, поскольку прямых доказательств их существования получено не было. Он был последним крупным ученым, не признававшим атомистическую теорию (хотя, разумеется, он не отрицал ее полезность) [82].

Здесь необходимо сказать несколько слов о броуновском движении — быстром беспорядочном движении небольших частиц, взвешенных в воде, которое впервые наблюдал в 1827 г. шотландский ботаник Роберт Броун (1773—1858).

Немецкий физик Альберт Эйнштейн (1879—1955) в 1905 г. показал, что это движение может быть обусловлено бомбардировкой частиц молекулами воды, толкающих молекулы то в одну, то в другую сторону. Эйнштейн вывел уравнение, с помощью которого можно вычислить действительные размеры молекул воды, опре-

---

[82] notes: ~ _edn82 ~

[82] О творчестве В. Оствальда, которого В. И. Ленин назвал «очень крупным химиком, но очень путаным философом», см.: Родный Н. И., Соловьев Ю. И. Вильгельм Оствальд. 1853—1932.— М.: Наука, 1969.— Прим. ред.

делив предварительно параметры движущихся частиц.

Французский физик Жан Батист Перрэн (1870—1942) провел в 1908 г. необходимые измерения и первым оценил диаметр молекул, а следовательно, и атомов. С открытием броуновского движения ученые впервые смогли в определенной мере непосредственно наблюдать действие, оказываемое отдельными молекулами, так что даже Оствальд, до тех пор упорно отрицавший атомистическую теорию, вынужден был сдаться.

Датский физико-химик Хендрик Виллен Бакхейс Розебом (1854—1907), как и Оствальд, по достоинству оценил работы Гиббса и всячески (притом весьма успешно) способствовал их популяризации в Европе.

В 1899 г. труды Гиббса были переведены на французский язык Анри Луи Ле Шателье (1850—1936). Физико-химик Ле Шателье в настоящее время наиболее известен как автор правила (1888 г.), получившего название *принципа Ле Шателье*. Согласно этому правилу, любое изменение одного из условий равновесия вызывает смещение системы в таком направлении, которое уменьшает первоначальное изменение. Другими словами, если система, находящаяся в состоянии

равновесия, подвергается воздействию повышенного давления, то она перестраивается таким образом, чтобы занимаемое ею пространство было как можно меньше, так как давление при этом понизится. Подъем температуры вызывает такие изменения, которые сопровождаются поглощением тепла и, таким образом, понижением температуры и т. д. Как оказалось, химическая термодинамика Гиббса четко объясняла принцип Ле Шателье.

Несколько запоздалое знакомство европейских ученых с трудами Гиббса, безусловно, замедлило развитие физической химии, но лишь до некоторой степени, поскольку в 80-х годах прошлого века Вант-Гофф пришел к тем же выводам независимо от Гиббса.

Вант-Гофф впервые стал известен в ученом мире благодаря открытию тетраэдрического атома углерода (см. гл. 7), однако впоследствии он занялся физической химией и стал крупнейшим (после Оствальда) авторитетом в этой области химии. Вант-Гофф занимался, в частности, изучением растворов. К 1886 г. ему удалось показать, что поведение молекул растворенных веществ, беспорядочно перемещающихся в массе жидкости, в которой они растворены, описывается примерно

теми же правилами, что и поведение газов.

Новые исследования в области физической химии показали, что химические реакции связаны не только с теплом как таковым, а скорее с энергией вообще. Например, химические реакции могут вызывать появление электрического тока, а электрический ток в свою очередь может вызывать химические реакции.

Немецкий физик Вальтер Германн Нернст (1864—1941) применил принципы термодинамики к химическим реакциям, происходящим в электрической батарее. В 1889 г. он показал, что, используя характеристики полученного тока, можно рассчитать изменение свободной энергии, обусловленное химической реакцией, в результате которой появляется ток.

Свет представляет собой еще одну форму энергии, которая может быть получена в результате химических реакций и, как. это было показано еще до наступления XIX в., в свою очередь может инициировать химические реакции. В частности, свет вызывает разложение некоторых соединений серебра, высвобождая черные зерна металла. Область химии, изучающая такие индуцируемые светом реакции, называется *фотохимией* (светохимией).

В 30-х годах прошлого века была разработана методика получения изображения с помощью солнечного света, воздействующего на серебро. На стеклянную пластинку, а позднее на гибкую пленку наносили слой соединений серебра. С помощью системы фокусирующих линз такая пластинка подвергается воздействию света, отраженного от фотографируемого объекта. Даже кратковременное облучение светом вызывает разложение соединения серебра. На разные участки светочувствительного слоя воздействует различное количество световой энергии в зависимости от того, какой отражающей способностью обладают отдельные точки фотографируемого объекта.

После короткого облучения пластинку или пленку обрабатывают раствором химикатов (проявляют) с тем, чтобы восстановить соединения серебра в светочувствительном слое до металлического серебра. В тех местах пластинки, которые подверглись воздействию более яркого света, восстановление происходит быстрее, поскольку мельчайшие кристаллики металлического серебра, образовавшиеся при действии света, служат зародышами, на которые откладывается дополнительное количество серебра при проявлении.

Если вовремя прекратить процесс проявления, то на стеклянной пластинке получится черно-белое изображение (черное — микрокристаллы серебра, белое — невосстановленные соединения серебра), обратное по плотности исходному изображению (негатив). Невосстановленные соединения серебра удаляют обработкой в специальном растворе (фиксирование), поскольку они сохраняют свою светочувствительность. Проявленный и отфиксированный негатив после сушки проецируют на поверхность плотной бумаги, как и пленка покрытой светочувствительным слоем на основе соединений серебра. Последующая обработка фотобумаги, совершенно аналогичная обработке пленки, позволяет получить реальное изображение оригинала (позитив). Этот процесс был назван *фотографией* (светописью).

Развитию техники фотографии способствовали французский физик Жозеф Нисефор Ньепс (1765—1833), французский художник Луи Жак Манде Дагер (1787—1851), английский изобретатель Уильям Генри Фокс Тэлбот (1800—1877) и многие другие.

Большой интерес ученых вызывали процессы, в которых роль света можно сравнить с действием

катализатора. Например, при кратковременном облучении ярким светом смеси хлора с водородом реакция между этими газами протекает со взрывом и практически до конца, тогда как в темноте хлор и водород вообще не реагируют.

Нернст объяснил причины такого влияния света. При облучении смеси светом (даже кратковременном) молекула хлора расщепляется на два одиночных атома. Атом хлора (который намного активнее, чем в составе молекулы) отрывает атом водорода от молекулы водорода и образует молекулу хлорида водорода. Оставшийся атом водорода отрывает атом хлора от молекулы хлора; оставшийся атом хлора отрывает атом водорода от молекулы водорода и т. д. Таким образом, даже незначительное облучение вызывает фотохимическую *цепную реакцию*, которая протекает со скоростью взрыва и завершается образованием большого количества молекул хлорида водорода.

Ионная диссоциация [83]

Крупнейшим физико-химиком на рубеже XIX-XX вв. наряду с Вант-Гоффом и Оствальдом был шведский ученый Сванте Август Аррениус (1859—1925) [84]. Еще будучи студентом Упсальского университета, Аррениус заинтересовался электролитами, т. е. растворами, способными пропускать электрический ток.

Из установленных Фарадеем законов электролиза вытекало, что электричество, подобно веществу, обусловлено существованием, движением и взаимодействием мельчайших частиц (см. гл. 5). Фарадей вел речь об ионах, которые можно рассматривать как частицы, переносящие электричество через раствор. Однако в течение

---

[83] notes: ~ _edn83 ~

[83] Говоря об открытии и изучении электролитической диссоциации, нельзя забывать о работах прибалтийского ученого Теодора Гроттуса (1785—1822). В 1805 г. он развил теорию электропроводности растворов, в 1818 г. предложил теорию состояния молекул (ионов) в растворе. В этой теории он развил представление о том, что атомы вещества могут приобретать электрические заряды и что свойства таких атомов отличны от свойств атомов нейтральных. Биографию Т. Гроттуса см.: Страдынь Я. П. Теодор Гроттус 1785—1822.— М.: Наука, 1966, 184 с.

[84] notes: ~ _edn84 ~

[84] См.: Соловьев Ю. И., Фигуровский Н. А. Сванте Аррениус.— М.: Изд-во АН СССР, 1959, 179 с.

следующего полустолетия ни он и никто другой не занимался серьезно изучением природы таких ионов, хотя работы в этом направлении вообще-то велись. В 1853 г. немецкий физик Иоганн Вильгельм Гитторф (1824—1914) установил, что одни ионы перемещаются быстрее других. Это наблюдение привело к появлению понятия *число переноса* — характеристики, зависящей от скорости, с которой отдельные ионы переносят электрический ток. Однако даже после того, как химики научились рассчитывать эту скорость, вопрос о природе ионов оставался открытым.

Аррениус занялся исследованиями в области физической химии после знакомства с работой французского химика Франсуа Мари Рауля (1830—1901). Как и Вант-Гофф, Рауль изучал растворы. Наибольшего успеха Рауль достиг в 1887 г., когда установил, что парциальное давление паров растворителя, находящихся в состоянии равновесия с раствором, пропорционально молярной концентрации растворителя.

Эта зависимость, известная нам как *закон Рауля*, позволила приблизительно подсчитать относительное число частиц (атомов, молекул или загадочных ионов) *растворенного вещества* и *растворителя* (жидкости, в которой растворено

данное вещество).

В ходе этих исследований Рауль измерял температуры замерзания растворов. Как выяснилось, температура замерзания раствора всегда была ниже температуры замерзания чистого растворителя. Раулю удалось показать, что понижение температуры замерзания пропорционально числу частиц растворенного вещества, присутствующих в растворе.

Однако на этом этапе ситуация усложнилась. Логично было предположить, что при растворении, например в воде, вещество распадается на отдельные молекулы. Однако наблюдаемое понижение температуры замерзания соответствовало предполагаемому только в тех случаях, когда растворялся неэлектролит, например сахар. При растворении электролита типа поваренной соли NaCl понижение температуры замерзания вдвое превышало ожидаемое, т. е. число частиц, содержащихся в растворе, должно было быть в два раза больше числа молекул соли. А при растворении хлорида бария $BaCl_2$ число частиц, находящихся в растворе, должно было превышать число молекул втрое.

Как известно, молекула хлорида натрия состоит из двух, а молекула хлорида бария — из

трех атомов, и Аррениус пришел к мысли, что при растворении в растворителях, подобных воде, определенная часть молекул распадается на отдельные атомы. Более того, поскольку эти распавшиеся молекулы проводят электрический ток (в то время как молекулы, подобные молекуле сахара, не распадаются и не проводят электрический ток), Аррениус предположил, что молекулы распадаются (или диссоциируют) не на обычные атомы, а на атомы, несущие электрический заряд.

Аррениус предположил, что ионы Фарадея — это атомы (или группы атомов), несущие положительный или отрицательный электрический заряд. Ионы либо сами представляют собой «атомы электричества», либо несут эти «атомы электричества». (Последнее предположение в конечном счете оказалось верным.) С помощью созданной им теории *ионной диссоциации* Аррениус объяснил многие электрохимические явления.

Идеи Аррениуса, изложенные в 1884 г. в диссертации на степень доктора натурфилософии, были встречены очень холодно. Диссертацию едва не отклонили, однако за пределами Швеции она вызвала большой интерес. Особенно хорошее

впечатление она произвела на Оствальда, и он предложил Аррениусу место в своей лаборатории. Оствальд поддерживал Аррениуса в плане продолжения работ последнего в области физической химии.

В 1889 г. Аррениус выдвинул другую плодотворную идею. Он указал, что молекулы, сталкиваясь, не реагируют, если не обладают определенным минимумом энергии, иначе говоря, *энергией активации*. При малой энергии активации реакции проходят быстро и беспрепятственно, при высокой энергии активации реакция может протекать с бесконечно малой скоростью. Если же в последнем случае поднять температуру настолько, чтобы ряд молекул приобрел необходимую энергию активации, то скорость реакции может резко повыситься и даже закончиться взрывом. Примером такой реакции может служить реакция смеси водорода и кислорода: после достижения *температуры воспламенения* смесь взрывается.

Оствальд удачно использовал эту идею в разработанной им теории катализа. Он показал, что образование промежуточного продукта в виде соединения с катализатором (см. разд. «Катализ») требует меньшей энергии активации, чем непо-

средственное образование конечных продуктов реакции.

Еще о газах

В конце XIX в. в период расцвета физической химии ученые вновь начали изучать свойства газов, пользуясь разработанными к тому времени новыми усовершенствованными методами.

Так, французский химик Анри Виктор Реньо (1810—1878) провел большое количество тщательных измерений объемов и давлений газов и показал, что установленная Бойлем за три столетия до этого зависимость между объемом и давлением данного количества газа не вполне точна. Причем отклонения от закона наблюдаются главным образом при увеличении давления или при понижении температуры.

Примерно в то же самое время анализом поведения газов занимались шотландский физик Джеймс Кларк Максвелл (1831—1879) и австрийский физик Людвиг Больцман (1844—1906). Эти ученые установили следующее. Если предположить, что газы представляют собой совокупность большого числа беспорядочно движущихся частиц (*кинетическая теория газов*), то закон Бойля выполняется в том случае, если, во-первых, между молекулами газа не действуют силы

притяжения и, во-вторых, молекулы газа имеют нулевые размеры. Газы, отвечающие этим требованиям, были названы *идеальными газами*.

Ни одно из этих требований не соответствует действительному положению дел: молекулы газов испытывают действие сил притяжения, хотя и небольшого, молекулы газов чрезвычайно малы, но все же имеют определенные конечные размеры. Определению «идеальный газ» практически не соответствует ни один из известных газов, хотя свойства водорода и открытого позднее гелия (см. гл. 8) весьма близки к свойствам идеального газа.

В 1873 г. голландский физик Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс (1837—1923) вывел уравнение, связывающее давление, объем и температуру газов. Это уравнение включает две константы a и b (характерные для каждого газа), учитывающие размер молекул газов и притяжение между ними.

Изучение свойств газов помогло решить проблему их сжижения. Жидкий аммиак был получен еще в 1799 г. путем охлаждения под давлением газообразного аммиака (с повышением давления повышается температура, при которой сжижается газ, и намного облегчается

процесс сжижения). Особенно много этим вопросом занимался Фарадей. К 1845 г. ему удалось сжижить ряд газов, в том числе хлор и диоксид серы. Сразу же, как только давление снижалось до нормального, сжиженный газ начинал быстро испаряться. Поскольку процесс испарения проходит с поглощением тепла, температура оставшейся жидкости резко понижалась. В этих условиях жидкий диоксид углерода затвердевал. Смешав твердый диоксид углерода с эфиром, Фарадей смог понизить температуру до –78°С.

Однако все попытки сжижить такие газы, как кислород, азот, водород, оксид углерода и метан, оказались напрасными. Фарадею не удалось их сжижить даже при очень высоких давлениях. Эти газы стали называть «постоянными газами».

И тем не менее в 60-х годах прошлого века ирландский химик Томас Эндрюс (1813—1885), изучавший диоксид углерода, сумел, меняя только давление, сжижить этот газ. Медленно повышая температуру, он установил, как при этом необходимо повышать давление, чтобы сохранить диоксид углерода в жидком состоянии. Выяснилось, что при температуре 31°С любое давление оказывается недостаточным. При этой температуре газообразная и жидкая

фазы фактически, если так можно выразиться, «сплавлены» вместе и поэтому неразделимы. Эндрюс предположил (в 1869 г.), что для каждого газа существует *критическая температура* и что при температуре выше критической сжижить газ не удастся даже при очень высоких давлениях. Следовательно, «постоянные газы» — это просто-напросто газы, критические температуры которых гораздо ниже температур, достижимых в лабораторных условиях.

Тем временем Джоуль и Томсон (см. разд. «Теплота») при изучении теплоты обнаружили, что газы могут охлаждаться, если им дать возможность расшириться. Таким образом, если дать газам расшириться, а затем снова сжать в таких условиях, при которых потери теплоты не будут восполняться, а затем снова дать газам расшириться и повторить этот цикл несколько раз, то можно достичь очень низких температур. Как только температура газа снизится ниже критической, можно повысить давление и сжижить газ.

Используя этот метод, французский физик Луи Поль Кайете (1832—1913) и швейцарский химик Рауль Пикте (1846—1929) к 1877 г. сжижили такие газы, как кислород, азот и оксид углерода. Однако сжижить водород им так и не удалось.

Работа Ван-дер-Ваальса ясно показала, что для водорода эффект Джоуля — Томсона наблюдается только после того, как температура его снизится ниже некоторого определенного значения. И чтобы снизить температуру водорода до требуемого значения, перед проведением цикла расширения газ следует охладить.

В 90-х годах прошлого века над этой проблемой начал работать шотландский химик Джеймс Дьюар (1842—1923). Он приготовил в большом количестве жидкий кислород, который хранил в изобретенном им сосуде, получившем название *сосуда Дьюара*. Сосуд Дьюара — это колба с двойными стенками, из пространства между которыми выкачан воздух. Теплопроводность разреженного газа между стенками настолько мала, что температура вещества, помещенного в сосуд, долгое время остается постоянной. Чтобы еще более замедлить процесс передачи тепла, Дьюар посеребрил стенки сосуда. (Бытовой термос — это всего-навсего сосуд Дьюара, закрывающийся пробкой.)

Газообразный водород можно охладить до очень низких температур, погружая его в жидкий кислород, помещенный в сосуд Дьюара, и затем сжижить, используя эффект Джоуля — Томсона. В

1898 г. Дьюар первым получил жидкий водород.

Водород сжижается при 20 К, т. е. при температуре всего на двадцать градусов выше абсолютного нуля [85], но это не самая низкая температура сжижения. В 80-х годах прошлого века были открыты инертные газы (см. разд. «Теплота»), и один из этих газов, гелий, сжижается при еще более низкой температуре.

Получить жидкий гелий первым удалось голландскому физику Хейке Камерлинг-Оннесу (1853—1926). В 1908 г. он сначала охладил гелий в ванне с жидким водородом, а затем, использовав эффект Джоуля — Томсона, получил при температуре 4 К жидкий гелий [86].

---

[85] notes: ~ _edn85 ~

[85] Понятие абсолютный нуль — самая низкая из возможных температур — впервые было введено Томсоном (лордом Кельвином) в 1848 г. В признание его приоритета шкала абсолютных температур получила название шкалы Кельвина. В 1906 г. Нернст показал, что при стремлении температуры к абсолютному нулю все изменения состояния системы не изменяют ее энтропии (третье начало термодинамики),или, другими словами, при помощи конечной последовательности термодинамических процессов нельзя достичь температуры, равной абсолютному нулю.

[86] notes: ~ _edn86 ~

[86] Физическая химия является одной из наиболее сложных областей химии, и изложить ее историю, проследить формирование основных понятий на полутора десятках страниц очень трудно. Подробнее о развитии этой области науки можно прочитать в кн.: Соловьев Ю. И. Очерки по истории физической химии.— М.: Наука, 1964, 342 с.

Глава 10
Синтетическая органическая химия

Красители

Первая половина XIX в. ознаменовалась развитием новой области химии — *синтетической органической химии*. Химики вслед за Бертло (см. гл. 6) начали соединять в цепи органические молекулы. Недостаточное понимание строения молекул мешало химикам-органикам середины XIX в., но прогресс науки настолько неотвратим, что этот недостаток, по крайней мере в одном знаменательном эпизоде, оказался преимуществом.

В то время (40-е годы прошлого века) в Великобритании было немного известных химиков-органиков, и работавший у Либиха (см. гл. 6) Август Вильгельм Гофман (1812—1892) был приглашен в Лондон из Германии. Спустя несколько лет Гофман взял к себе в качестве помощника совсем еще юного Уильяма Генри Перкина (1838—1907). В то время Гофман исследовал химические вещества, получаемые из каменноугольного дегтя (густой черной жидкости, образующейся при нагревании каменного угля без доступа воздуха). Однажды Гофман в присутствии Перкина начал рассуждать вслух о возможности синтеза хинина — ценного лекарственного средства против

малярии — из каменноугольного дегтя. Если бы синтез хинина удался, Европа избавилась бы от зависимости от поставщиков хинина, привозивших его из далеких тропиков.

Загоревшись этой идеей, Перкин сразу же принялся за дело (дома у него была своя небольшая лаборатория). Если бы он или Гофман больше знали о строении молекулы хинина, то они поняли бы, что эту задачу нельзя решить, основываясь на методах химии середины XIX в. К счастью, Перкин был относительно этого в блаженном неведении, и хотя ему не удалось синтезировать хинин, он достиг, возможно, большего.

Во время пасхальных каникул 1856 г. Перкин, пропадая в лаборатории, обработал анилин бихроматом калия и, разочарованный результатом, уже собрался было выбросить полученную массу, как вдруг заметил, что она приобрела пурпурный оттенок. Перкин добавил спирт, который извлек из реакционной смеси вещество, окрасившее спирт в великолепный пурпурный цвет.

Перкин понял, что у него в руках краситель. Он бросил учебу и на деньги своей семьи построил фабрику. Уже через шесть месяцев фабрика начала выпускать то, что Перкин назвал «анилиновым пурпуром». Новый краситель очень

понравился французским красильщикам, они назвали его сиреневым, и этот цвет сделался настолько популярным, что связанный с ним период истории известен как «сиреневое десятилетие». Перкин, первым организовавший промышленное производство *синтетического красителя*, разбогател и в тридцать пять лет смог отойти от дел.

Несколько лет спустя после поразительного успеха Перкина химики познакомились со структурными формулами органических соединений. Эти формулы могли служить химикам своего рода картой «территории», на которой им предстояло действовать. Используя эту карту, можно было вывести логические схемы реакций, подобрать методы, позволяющие, постепенно меняя строение молекул, превратить одну молекулу в другую и, наконец, синтезировать новые органические соединения не случайно, как это вышло у Перкина, а целенаправленно.

Часто реакциям присваивали имя их первооткрывателя. Так, способ добавления двух атомов углерода в молекулу, открытый Перкином, был назван *реакцией Перкина*, а способ расщепления гидроокисей четвертичных аммониевых оснований с образованием третичного амина

и олефина, открытый учителем Перкина, был назван *реакцией Гофмана*.

Гофман вернулся в Германию в 1864 г. и занялся там синтетической органической химией — новой областью химии, в которой так успешно проявил себя его юный ученик Перкин. И, в частности, благодаря работам Гофмана синтетическая органическая химия оставалась вплоть до первой мировой войны почти полной монополией Германии.

В лабораториях осуществлялся синтез природных красителей. В 1867 г. Адольф Байер (автор теории напряжений) начал осуществление плана исследований, которые в итоге привели его к синтезу *индиго*. (Ранее индиго получали из индигоносных растений, крупные плантации которых расположены на Дальнем Востоке и в Южной Азии.) В 1868 г. ученик Байера Карл Гребе (1841—1927) синтезировал другой важный природный краситель — *ализарин*.

Эти и подобные им достижения заложили основы теории и технологии прикладной химии, благодаря успехам которой наша жизнь преобразилась столь значительным образом за последние несколько десятилетий и продолжает преображаться в еще более ускоренном темпе.

Вплоть до настоящего момента мы последовательно излагали факты, четко следуя за развитием событий, но в этой и следующей главах мы рассмотрим несколько отдельных достижений, благодаря которым химия начала служить человечеству. При этом мы несколько отклонимся от главного пути развития химии. В последующих трех главах мы вновь вернемся к принятой нами схеме изложения.

Лекарственные средства

Вслед за Перкином химики начали синтезировать соединения все возрастающей сложности. Конечно, синтетические соединения в то время не могли конкурировать с природными [87], однако существовало несколько исключений, в частности синтетический индиго. Кроме того, синтез обычно позволял установить молекулярное строение, что всегда представляло огромный теоретический (а иногда и практический) интерес.

Так, немецкий химик Рихард Вильштеттер (1872—1942) тщательно определил строение *хлорофилла* — зеленого пигмента растений, который позволяет использовать энергию солнечного света при превращении растениями углекислого газа в углеводы.

Два немецких химика, Генрих Отто Виланд

---

[87] notes: ~ _edn87 ~

[87] Это сомнительное утверждение. Прежде всего, с помощью химического синтеза можно получить соединения, отсутствующие в природе. Это и есть главная область, где синтез может конкурировать с биосинтезом. Кроме того, развитие химии продолжается и сейчас, появление биотехнологии во всех ее ответвлениях сулит необычайный прогресс в области искусственного получения сложнейших природных соединений.

(1877—1957) и Адольф Виндаус (1876—1959), определили строение *стероидов* и родственных им соединений. (К числу стероидов относится ряд важных гормонов.) Еще один немецкий химик, Отто Баллах (1847—1931), установил строение *терпенов* — практически важных растительных масел, а его соотечественник Ганс Фишер (1881—1945) установил строение *гема* — красящего вещества крови.

В XX в. проводилось исследование витаминов, гормонов, алкалоидов, и во многих случаях строение их молекул было установлено. Например, в 30-х годах нашего столетия швейцарский химик Пауль Каррер (1889—1971) определил строение *каротиноидов* — важных растительных пигментов.

Английский химик Роберт Робинсон (1886—1975) систематически изучал алкалоиды. Наибольший успех ему принесли работы по определению строения *морфина* (1925 г.) и *стрихнина* (1946 г.). Последняя работа Робинсона была подкреплена работой американского химика Роберта Бернса Вудворда (1917—1979), который в 1954 г. синтезировал стрихнин. Вудворд завоевал признание как химик-синтетик после того, как он и его американский коллега Уильям Эггерс

Дёринг (род. в 1917 г.) в 1944 г. синтезировали *хинин* — то самое соединение, за которым вслепую охотился Перкин (правда, эта «охота» в конце концов принесла ему огромные доходы).

В последующие годы Вудворд продолжал заниматься синтезом и получил ряд соединений все более и более сложной структуры. Так, в 1951 г. он синтезировал *холестерин* (наиболее известный из стероидов) и *кортизон* (стероидный гормон), в 1956 г.— *резерпин* (первый из транквилизаторов) а в 1960 г.— *хлорофилл*. В 1962 г. Вудворд [88] синтезировал сложное соединение — производное хорошо известного антибиотика тетрациклина [89].

Американский химик (уроженец России) Фебус Аарон Теодор Левин (1869—1940) работал в другом направлении. Он изучал строение *нуклеотидов* — тех блоков, из которых построены гигантские молекулы нуклеиновых кислот. (В настоящее время установлено, что нуклеиновые кислоты

---

[88] notes: ~ _edn88 ~

[88] Р. Вудворд был не только блестящим химиком-синтетиком, ему принадлежат также важные обобщающие исследования по механизму органических реакций.

[89] notes: ~ _edn89 ~

[89] Тетрациклин был впервые синтезирован М. М. Шемякиным. См.: Шемякин М. М., Гуревич А. И., Карапетян М. Г., Голосов М. Н., Коробко В. Г., Поправка С. А., Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 2, ее. 358—361. Прим. ред.

управляют химическими процессами, протекающими в организме человека.) Правильность выводов Левина полностью подтвердили результаты работы шотландского химика Александра Робертуса Тодда (род. в 1907 г.), который в 40-х — начале 50-х годов нашего века синтезировал ряд нуклеотидов и родственных им соединений.

Некоторые из этих соединений, в частности алкалоиды, применяются в медицине и, следовательно, попадают под общую рубрику *лекарственные средства*. В самом начале XX в. было показано, что ряд синтезированных соединений может использоваться в медицине как лекарственные средства.

В 1909 г. немецкий бактериолог Пауль Эрлих (1854—1915) применил при лечении сифилиса синтетическое соединение *сальварсан*. Таким образом было положено начало исследованиям в области *химиотерапии* — лечения болезней с применением специальных химических препаратов.

В 1908 г. было синтезировано соединение, названное *сульфаниламидом* (аминобензолсульфамид), которое пополнило обширный ряд синтетических соединений, не нашедших применения. Однако в 1932 г. благодаря исследованиям

немецкого химика Герхарда Домагка (1895—1964) было установлено, что сульфаниламид и некоторые родственные ему соединения можно использовать для лечения ряда инфекционных заболеваний. Правда, в этой области природные соединения оказались более эффективными, чем синтетические. Примером тому может служить *пенициллин* — первый антибиотик, который был случайно открыт в 1928 г. шотландским бактериологом Александром Флемингом (1881—1955). Флеминг оставил на несколько дней открытой культуру стафилококковых бактерий, а затем обнаружил, что она покрылась плесенью. Внимательно разглядывая плесень, Флеминг увидел, что вокруг каждого пятнышка плесени располагаются «чистые» области, где культура бактерий исчезла. Флеминг на уровне своего времени изучил этот факт и предположил, что в этих «чистых» областях присутствует соединение с сильным антибактериальным действием, однако выделить это соединение оказалось непростым делом.

В связи с острой необходимостью в лекарственных средствах, необходимых для борьбы с инфекционными заболеваниями, во время второй мировой войны интерес к такого рода

соединениям значительно возрос, и этой проблемой начали заниматься более обстоятельно.

Группе ученых под руководством английского биохимика-патолога (уроженца Австралии) Хоуарда Уолтера Флори (1898—1968) и английского биохимика (уроженца Германии) Эрнста Бориса Чейна (род. в 1906 г.) удалось выделить пенициллин и определить его строение. К 1945 г. была разработана технология получения пенициллина с использованием культуры плесени, которая позволяла получать полтонны продукта в месяц.

В 1958 г. химики научились «снимать» с готового пенициллина бензильную группу и присоединять взамен нее другие органические группы. Некоторые из этих полусинтетических веществ, не имеющих аналогов среди природных соединений, обладали более высокой антибактериальной активностью, чем сам пенициллин. Между 40-ми и 50-ми годами из различных видов микроорганизмов были выделены и другие антибиотики, в частности стрептомицин.

В ходе синтеза сложных органических соединений необходимо время от времени проводить анализ с целью идентификации продуктов, образующихся на разных стадиях процесса. Количество вещества, которое можно было бы

отобрать для анализа, как правило, весьма невелико, и поэтому анализ в лучшем случае давал неточные результаты, а в худшем и вовсе был невозможен.

Австрийский химик Фриц Прегль (1869—1930) удачно модифицировал оборудование, используемое при анализе, уменьшив его размеры. Он создал особо точные весы, сконструировал образцы тонкой стеклянной посуды, а к 1913 г. разработал методику *микроанализа*. С этого времени анализ малых проб стал точным.

Классическими методами анализа обычно называют определение объема вещества, расходуемого при реакции (*объемный анализ*, иначе *титриметрический анализ*), или массы вещества, полученного в результате реакции (*весовой анализ*, иначе *гравиметрический анализ*). В XX в. были разработаны новые, физические, методы анализа, а именно измерение поглощения света, изменения электрической проводимости и другие более тонкие и более сложные методы [90].

---

[90] notes: ~ _edn90 ~

[90] Работ по истории аналитической химии очень мало. Самая последняя монография: Comprehensive Analytical Chemistry. Ed. G. Svehla. Szabadvary F., Robinson A. The History of Analytical Chemistry. Amsterdam, Elsevier, 1980, 303 p.

Белки

Почти все органические соединения, перечисленные в предыдущем разделе, состоят из молекул, количество атомов в которых чаще всего не превышает пятидесяти; эти атомы с трудом распадаются в условиях умеренной химической обработки. Однако существуют органические соединения с поистине гигантскими молекулами, построенными из тысяч и даже миллионов атомов. Эти молекулы состоят из сравнительно небольших «строительных блоков» [91]. Такие гигантские молекулы легко разложить на образующие их блоки, которые можно исследовать. Так, например, поступил Левин, изучая нуклеотиды (см. предыдущий раздел). Предпринимались также попытки изучать эти гигантские молекулы как таковые, не разрушая их предварительно. Первые шаги в этом направлении предпринял шотландский химик Томас Грэхем (1805—1869). Заинтересовавшись *диффузией* — движением частиц среды, приводящим к переносу вещества и выравниванию концентраций, он начал изучать

---

[91] notes: ~ _edn91 ~

[91] См.: Шамин А. И. История химии белка.— М.: Наука, 1977, 349 с.

диффузию газов через мельчайшие поры или тонкие трубки. В 1829 г. ему удалось показать, что скорость диффузии газа обратно пропорциональна корню квадратному из его плотности (*закон Грэхема*).

Далее Грэхем перешел к изучению диффузии растворенных веществ. Он обнаружил, что растворы веществ, подобных соли, сахару или сульфату меди, проходят через разделяющую перегородку из пергаментной бумаги (имеющей, как он предполагал, микроскопические поры). В то же время растворы таких соединений, как гуммиарабик, животный клей и желатина, пройти через разделяющую перегородку не могут — очевидно, молекулы соединений последней группы для этого слишком велики.

Соединения, способные проходить через поры пергамента (и, как выяснилось, легко кристаллизующиеся), Грэхем назвал *кристаллоидами*. Соединения другой группы, не способные, подобно животному клею (по-гречески κόλλα). проходить через поры пергамента, он назвал *коллоидами*. Наука о гигантских молекулах стала впоследствии важным разделом *коллоидной химии*, которой, таким образом, Грэхем положил

начало [92].

Предположим, что с одной стороны разделяющей перегородки находится чистая вода, а с другой — коллоидный раствор. Молекулы воды могут свободно проникать через перегородку в оба отсека. В первый момент в отсек с коллоидным раствором будет попадать большее число молекул воды, чем покидать его, поскольку выравнивание концентраций по обе стороны перегородки — самопроизвольный энергетически выгодный процесс. Суммарный поток молекул воды в отсек с коллоидным раствором будет продолжаться до тех пор, пока возникающая разность давлений жидкости с обеих сторон перегородки не достигнет определенной величины. Величина этого давления, приводящего к вынужденному равновесию, называется *осмотическим давлением раствора*.

В 1877 г. немецкий ботаник Вильгельм Пфеффер (1845—1920) показал, как можно измерить осмотическое давление и как, исходя из полученных результатов, можно определить молекулярную

[92] notes: ~ _edn92 ~

[92] В 1833 г. Грэхем изучал различные формы фосфорной кислоты и показал, что в некоторых из них на металл можно заместить более одного атома водорода. В результате химики узнали о существовании многоосновных кислот.

массу больших молекул, образующих коллоидные растворы. Это был первый удачный метод оценки размера таких молекул.

В 1923 г. шведский химик Теодор Сведберг (1884—1971) сконструировал *центрифугу* и разработал седиментационный метод определения молекулярной массы макромолекул, главным образом белков.

Ассистент Сведберга Арне Вильгельм Каурин Тиселиус (1902—1971), также швед, в 1923 г. разработал более совершенный метод разделения гигантских молекул, основанный на характере распределения электрического заряда по поверхности молекулы. Этот способ — *электрофорез* — оказался особенно важным при разделении и очистке белков.

С помощью физических методов химики могли получить представление об общей структуре гигантских молекул, однако они стремились установить детальное строение этих соединений. Особый интерес вызывали у них белки.

В то время как гигантские молекулы таких веществ, как крахмал или клетчатка древесины, построены из одного многократно повторяемого блока, молекула белка строится из двадцати различных, но тесно связанных блоков — раз-

личных аминокислот (см. гл. 6). Именно по этой причине молекулы белков так разнообразны, но это же создает большие трудности при попытке их характеризовать.

Эмиль Фишер, который ранее установил детальное строение молекул сахаров (см. гл. 7), в начале нашего века обратил внимание на молекулу белка [93]. Он показал, что аминогруппа одной аминокислоты связана с остатком молекулы другой кислоты *пептидной связью*. В 1907 г. Фишер получил соединение, объединяющее восемнадцать аминокислот, и показал, что оно обладает рядом свойств, характерных для белков.

Однако определить порядок аминокислот в *полипептидной цепи* молекулы природного белка удалось лишь полстолетия спустя, после того как был разработан еще один метод анализа.

Открыл этот метод русский ботаник Михаил

---

[93] notes: ~ _edn93 ~

[93] Основные труды Э. Фишера и его биографический очерк можно прочитать в кн.: Э. Фишер. Избранные труды.— М.: Наука, 1979, 639 с. Характерно, что Э. Фишер не только создал представление о типе строения белковых молекул, но и высказал важное положение о том, что белковые молекулы могут обладать одновременно и химической и биологической индивидуальностью благодаря способности образовывать бесчисленное множество изомеров. Это положение — одно из фундаментальных представлений молекулярной биологии. Удивительно, что химик оценил его значение по меньшей мере на два десятилетия раньше, чем это сделали биологи.

Семенович Цвет (1872—1919). Исследуя пигменты растений, Цвет пропустил раствор смеси очень мало различающихся по цвету пигментов через трубку, заполненную адсорбентом — порошкообразным карбонатом кальция, и промыл затем адсорбент чистым растворителем. Отдельные компоненты смеси при этом разделились и образовали цветные полосы. Цвет опубликовал статью с описанием открытого им метода разделения, который он назвал *хроматографией* («цветописью») [94].

Статья русского ученого осталась незамеченной, но в 20-е годы Вильштеттер (см. разд. «Лекарственные средства») и его ученик, немецкий химик (австриец по происхождению) Рихард Кун (1900—1967), вновь открыли этот способ разделения. В 1944 г. английские химики Арчер Джон Портер Мартин (род. в 1910 г.) и Ричард Лоуренс Миллингтон Синг (род. в 1914 г.) предложили новый вариант этого метода: они заменили трубку с адсорбентом на фильтровальную бумагу. Анализируемая смесь распределялась по

---

[94] notes: ~ _edn94 ~

[94] О М. С. Цвете и его роли в создании хроматографии имеется обширная литература. Наиболее полно она представлена в библиографии к кн.: Сенченкова Е. М. Михаил Семенович Цвет. 1872—1919.— М.: Наука, 307 с.

фильтровальной бумаге, и компоненты смеси при этом разделялись. Этот способ был назван *бумажной хроматографией*.

В конце 40-х — начале 50-х годов нашего века химикам удалось обстоятельно проанализировать с помощью метода бумажной хроматографии смеси аминокислот, полученные при расщеплении ряда белков. В результате удалось установить общее число остатков каждой аминокислоты, содержащихся в молекуле белка, однако порядок расположения аминокислот в полипептидной цепи при этом определить, естественно, было нельзя. Английский химик Фредерик Сенгер (род. в 1918 г.) изучал инсулин — белковый гормон, состоящий примерно из пятидесяти аминокислот, распределенных между двумя взаимосвязанными полипептидными цепями. Сенгер расщепил молекулу на несколько более коротких цепей и проанализировал каждую из них методом бумажной хроматографии. Восемь лет продолжалась кропотливая работа по «складыванию мозаики», но к 1953 г. был установлен точный порядок расположения аминокислот в молекуле инсулина. Позднее таким же способом было установлено детальное строение даже больших

молекул белка [95].

Следующий шаг состоял в том, чтобы подкрепить этот труд реальным синтезом заданной молекулы белка. В 1954 г. американец Винсент Дю-Виньо (1901—1978) положил начало такому синтезу. Он получил *окситоцин* — пептид, состоящий всего лишь из восьми аминокислотных остатков. Однако с более сложными молекулами дело пошло быстрее, и вскоре были синтезированы цепи, содержащие несколько десятков аминокислот. К 1963 г. в лабораторных условиях были получены полипептидные цепи инсулина.

Однако, зная только порядок расположения аминокислот, нельзя еще представить себе совершенно отчетливо все уровни организации белковой молекулы. Даже при осторожном нагревании белки нередко необратимо утрачивают

---

[95] notes: ~ _edn95 ~

[95] За исследования строения индивидуальных белков Ф. Сенгеру в 1958 г. была присуждена Нобелевская премия. Однако после этого он переключился на разработку методов определения строения индивидуальных нуклеиновых кислот. Фактически это были поиски путей к определению строения генов-носителей наследственной информации в организмах живых существ. В конце 70-х годов эти работы увенчались успехом, в 1980 г. Ф. Сенгеру была вновь присуждена Нобелевская премия по химии — беспрецедентный случай в истории химии. До него Нобелевскую премию дважды получала М. Кюри, но один раз по химии, а второй раз по физике. Двумя Нобелевскими премиями по физике был отмечен Д. Бардин, и две Нобелевские премии получил Л. Полинг, но одну по химии, а другую за деятельность в защиту мира.

свойства, присущие им в природном состоянии, иными словами, происходит *денатурация* белков. Причем обычно денатурация не сопровождается расщеплением полипептидной цепи; чтобы расщепить цепь, нужны более жесткие условия. Следовательно, цепи образуют какую-то определенную структуру под действием слабых «вторичных связей». В образовании таких вторичных связей обычно участвует атом водорода, находящийся между атомами азота и кислорода. Такая *водородная связь* в двадцать раз слабее обычной валентной связи.

В начале 50-х годов американский химик Лайнус Полинг (род. в 1901 г.) предположил, что полипептидная цепь свернута в спираль (подобна «винтовой лестнице») и удерживается в этом положении водородными связями. Эта идея оказалась особенно плодотворной применительно к относительно простым *фибриллярным белкам*, из которых состоят покровные и соединительные ткани.

Более того, спирали образуют даже более сложные по структуре *глобулярные белки*. Английские химики Макс Фердинанд Перутц (уроженец Австрии) (род. в 1914 г.) и Джон Коудери Кендрю (род. в 1917 г.) обнаружили это при детальном

исследовании строения гемоглобина и миоглобина (белков крови и мышц соответственно, способных обратимо присоединять кислород). В своей работе они использовали новый метод анализа — метод *дифракции рентгеновских лучей*: пучок рентгеновских лучей, проходящий через кристаллы, рассеивается атомами, образующими кристаллы. Рассеивание в заданном направлении и при заданном угле наиболее эффективно в том случае, когда атомы располагаются последовательно. Определяя величину отклонения, можно выявить расположение атомов внутри молекулы. Исследовать таким образом большие молекулы сложной структуры, подобные белковой молекуле,— задача весьма трудоемкая, и тем не менее к 1960 г. таким образом удалось уточнить последние детали строения молекулы миоглобина (состоящей из двенадцати тысяч атомов).

Полинг считал, что предложенную им спиральную модель молекулы можно распространить и на нуклеиновые кислоты. В начале 50-х годов английский физик Морис Хью Фредерик Уилкинс (род. в 1916 г.) изучал нуклеиновые кислоты методом дифракции рентгеновских лучей, и результаты его работы можно было использовать

для проверки справедливости предположения Полинга. Английский физик Фрэнсис Гарри Комптон Крик (род. в 1916 г.) и американский химик Джеймс Дьюи Уотсон (род. в 1928 г.) установили, что удовлетворительно объяснить результаты дифракционных исследований можно, лишь несколько усложнив модель молекулы. Каждая молекула нуклеиновой кислоты должна представлять собой двойную спираль, образованную навитыми вокруг общей оси цепями. Эта модель Уотсона — Крика, предложенная ими впервые в 1953 г., сыграла важную роль в развитии генетики [96][97].

---

[96] notes: ~ _edn96 ~

[96] Увлекательную историю создания модели дезоксирибонуклеиновой кислоты описал Д. Уотсон в ставшей знаменитой книге «Двойная спираль. Воспоминания об открытии структуры ДНК» (М.: Мир, 1969, 152 с). Но изложение истории этих направлений будет неполным, если не упомянуть о том, что изучение биополимеров — белков и нуклеиновых кислот, а также низкомолекулярных физиологически активных соединений — привело к формированию нескольких направлений в области взаимодействия химии и биологии. Классическая биохимия дополнилась молекулярной биологией, молекулярной генетикой, возникла биоорганическая химия. Сейчас этот процесс привел к формированию нового направления в науке — физико-химической биологии. Эти события вызвали революционные преобразования современной биологии. А. Азимов включает эти направления в сферу истории биологии, но сейчас уже невозможно отрывать их от химии. К сожалению, изложение их истории в данном издании достаточно полно сделать невозможно, да и история их только начинает разрабатываться. См.: Olby R. The Path to the Double Helix. Seattle, Univ. Washington Press, 1975. 510 p.

[97] notes: ~ _edn97 ~

[97] Читатель, интересующийся более подробно этим предметом, может обратиться к моей книге «Генетический код» (Orion Press, 1963).

Взрывчатые вещества

Не избежали молекулы-гиганты и преобразующей руки химика. Произошло это вначале случайно. В 1845 г. швейцарский химик Христиан Фридрих Шенбайн (1799—1868), уже прославивший себя открытием *озона* (аллотропной модификации кислорода), проводил опыты в своей домашней лаборатории. Разлив смесь азотной и серной кислот, он вытер эту смесь хлопчатобумажным фартуком и повесил его сушиться над печкой. Как только фартук высох, раздался несильный взрыв и фартука не стало. Сам того не зная, Шенбайн превратил целлюлозу фартука в *нитроцеллюлозу*[98]. Нитрогруппы (перешедшие из азотной кислоты) послужили внутренним источником кислорода, и при нагревании целлюлоза сразу же полностью окислилась.

Шенбайн понял важность сделанного им открытия. Обычный черный порох при взрыве дает много дыма, покрывает сажей артиллеристов, загрязняет пушки и стрелковое оружие, а на основе

---

[98] notes: ~ _edn98 ~

[98] Впервые нитроцеллюлозу получил французский химик Т. Пелуз в 1838 г., однако это открытие осталось незамеченным.— Прим. перев.

нитроцеллюлозы (нитроклетчатки) можно было получить «бездымный порох».

Однако наладить производство нитроклетчатки для военных целей долгое время не удавалось: фабрики, как правило, взрывались. Только в 1891 г. Дьюару (см. гл. 9) и английскому химику Фредерику Аугустусу Абелю (1872—1902) удалось получить безопасную смесь. Поскольку эту смесь можно было прессовать в длинные шнуры, ее назвали *кордитом*.

В состав кордита кроме нитроклетчатки входит также *нитроглицерин*, который был получен в 1847 г. итальянским химиком Асканио Собреро (1812—1888). Это мощное бризантное взрывчатое вещество отличается очень высокой чувствительностью, и использовать его как таковое в военных целях оказалось невозможным. Однако, невзирая на чрезвычайную опасность работы с большими количествами этого соединения, его стали применять при прокладке дорог в горах.

Производством нитроглицерина занялось семейство шведского изобретателя Альфреда Бернарда Нобеля (1833—1896). Когда в результате взрыва погиб брат Нобеля, он сосредоточил свои усилия на «усмирении» этого взрывчатого вещества. В 1866 г. Нобель обнаружил, что кизельгур

может впитывать значительные количества нитроглицерина. Пропитанный нитроглицерином кизельгур можно было формовать в брикеты. Такие брикеты были совершенно безопасны в обращении, хотя пропитывающий кизельгур нитроглицерин сохранял свою разрушительную силу. Нобель назвал полученную им смесь *динамитом*.

Получение новых и более мощных по сравнению с черным порохом (изобретенным более пяти столетий назад) взрывчатых веществ в конце XIX в. положило начало гонке вооружений. Его применение для военных целей, как и разработка отравляющих газов во время первой мировой войны, отчетливо продемонстрировало, что задачи науки можно извратить и заставить ее служить целям разрушения. Еще более наглядный урок преподало изобретение самолета и в конечном счете ядерного оружия (см. гл. 14). Наука, которая до конца XIX в. казалась средством создания на земле утопии, стала служить уничтожению.

Полимеры

Однако существует много направлений, позволяющих использовать молекулы-гиганты в мирных целях. Так, если полностью нитрованная целлюлоза — это взрывчатое вещество и может применяться только как таковое, то частично нитрованная целлюлоза (*пироксилин*) более безопасна в обращении, и ее можно применять не только в военных целях.

Американский изобретатель Джон Уэсли Хайятт (1837—1920), пытаясь завоевать приз, установленный за создание заменителя слоновой кости для биллиардных шаров, прежде всего обратил внимание именно на частично нитрованную целлюлозу. Он растворил ее в смеси спирта и эфира, добавил камфору, чтобы новое вещество легче было обрабатывать. К 1869 г. Хайятт получил то, что он назвал *целлулоидом*, и завоевал приз [99]. Целлулоид был первой синтетической *пластмассой* — материалом, который

[99] notes: ~ _edn99 ~

[99] Точности ради надо заметить, что эту работу Дж. У. Хайятт проводил вместе со своим братом И. С. Хайяттом.— Прим. перев.

можно отливать в формы [100].

Однако, как выяснилось, частично нитрованную целлюлозу можно не только формовать в шары, но и вытягивать в волокна и пленки. Французский химик Луи Мари Гиляр Берниго, граф Шар-донне (1839—1924), получил такие волокна, продавливая раствор нитроцеллюлозы через тончайшие отверстия. Растворитель при этом почти сразу же испарялся.

Из полученных волокон можно было ткать материал, который своим блеском напоминал шелк. В 1884 г. Шардонне запатентовал полученный им *искусственный шелк*. Шардонне назвал эту ткань *рейон* — излучающая свет, так как ткань блестела и казалось, что она излучает свет.

Появлением пластмассовых пленок мы обязаны американскому изобретателю Джорджу Истмену (1854—1932). Истмен увлекался фотографией. Пытаясь упростить процесс проявления, он начал смешивать эмульсию соединений серебра с желатиной, чтобы сделать эту эмульсию сухой. Полученную таким образом смесь можно было

---

[100] notes: ~ _edn100 ~

[100] Первая целлулоидная фабрика была основана в Нью-Йорке в 1872 г., а в 1878 г. аналогичная фабрика появилась на европейском континенте — во Франции. С 20-х годов нашего века целлулоид стал производиться повсеместно.— Прим. перев.

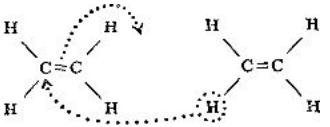
хранить, а следовательно, и готовить впрок. В 1884 г. Истмен заменил стеклянные пластинки на целлулоидные.

Целлулоид невзрывоопасен, но он легко воспламеняется, что может быть причиной пожара, поэтому Истмен начал поиски менее горючих материалов. Когда в целлюлозу вместо нитрогрупп ввели ацетильные группы, полученный продукт остался столь же пластичным, как и нитроцеллюлоза, но он уже не был легко воспламеняющимся. С 1924 г. ацетилцеллюлозные пленки начали использовать в производстве кинофильмов, так как развивающаяся кинопромышленность особенно остро нуждалась в заменителе целлулоида.

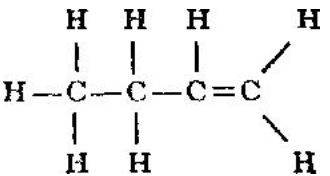
Изучая высокомолекулярные природные соединения, химики рассчитывали не только получить их синтетические аналоги, но и открыть новые типы соединений. Одним из методов синтеза молекул-гигантов является *полимеризация мономеров* (мономер — вещество, молекулы которого способны реагировать между собой или с молекулами других веществ с образованием полимера).

Способ объединения мономеров в гигантскую молекулу можно пояснить хотя бы на примере этилена C_2H_4. Напишем структурные формулы

двух молекул этилена:



Представим себе, что атом водорода переместился из одной молекулы в другую, в результате в этой молекуле вместо двойной связи появилась свободная одинарная связь. Свободная связь появилась и у первой молекулы, из которой ушел водород. Поэтому эти две молекулы могут соединиться друг с другом.



Такая молекула содержит уже четыре углеродных атома и одну двойную связь, как и молекула исходного этилена. Следовательно, при взаимодействии этой молекулы с еще одной молекулой этилена также может произойти перемещение атома водорода и разрыв двойной связи. Образующаяся в результате молекула будет содержать

шесть атомов углерода и одну двойную связь. Таким способом можно получить последовательно молекулу с восемью, десятью и более атомами углерода. Фактически так можно получать молекулы почти любой заданной длины.

Американский химик Лео Хендрик Бакеланд (1863—1944) искал заменитель шеллака — воскоподобного вещества, выделяемого некоторыми видами тропических насекомых. Для этой цели ему необходим был раствор клейкого дегтеобразного вещества. Бакеланд начал с того, что провел полимеризацию фенола и формальдегида и получил полимер, для которого не смог подобрать растворитель. Этот факт привел его к мысли, что такой твердый, практически нерастворимый и, как выяснилось, не проводящий электричество полимер может оказаться ценным материалом. Так, например, из него можно отливать детали, которые легко будет обрабатывать на станках. В 1909 г. Бакеланд сообщил о полученном им материале, который он назвал *бакелит*. Эта фенолформальдегидная смола была первой син-

тетической пластмассой [101], которая по ряду свойств осталась непревзойденной.

Нашли применение и синтетические волокна. Это направление возглавил американский химик Уоллес Хьюм Карозерс (1896—1937). Вместе с американским химиком Джулиусом Артуром Ньюлендом (1878—1936) он исследовал родственные каучуку [102]*эластомеры*. Результатом его работ было получение в 1932 г. *неопрена* — одного из синтетических каучуков [103].

Продолжая изучение полимеров, Карозерс попытался полимеризовать смесь диаминов и дикарбоновых кислот и получил волокнистый полимер. Длинные молекулы этого полимера содержат комбинации атомов, подобные пептидным связям (см. разд. «Белки») в белке шелка.

---

[101] notes: ~ _edn101 ~

[101] Перед первой мировой войной русский химик Григорий Семенович Петров (1886—1957) разработал метод получения сульфокислот при очистке нефти. Нефтяные сульфокислоты, получившие название «контакт Петрова», использовались в качестве быстродействующего расщепителя жиров при контактном методе переработки последних. В 1910—1914 гг. Г. С. Петров, используя «контакт» для конденсации фенолов с альдегидами, получил первую пластмассу «карболит», не уступавшую бакелиту.

[102] notes: ~ _edn102 ~

[102] Каучук — природный полимер, получаемый из сока тропических растений (каучуконосов). При нагревании каучук становится мягким и липким, а при охлаждении — твердым и ломким, поэтому применять его непосредственно нельзя. Американский изобретатель Чарльз Гудьир (1800—1860) открыл (отчасти случайно), что нагретый в присут-

ствии серы каучук не размягчается и остается эластичным в широком диапазоне температур. В 1844 г. Гудьир запатентовал полученный им вулканизованный каучук. По-настоящему широко каучук стал применяться лишь в XX в., когда из него начали изготавливать шины.

[103] notes: ~ _edn103 ~

[103] Основополагающие исследования в области методов синтеза синтетических каучуков выполнили русские ученые С. В. Лебедев, И. Л. Кондаков, А. Е. Фаворский и др. С. В. Лебедев в 1910 г. впервые получил образец синтетического бутадиенового каучука. В 1926—1928 гг. он с группой сотрудников разработал метод получения натрий-бутадиенового каучука. См.: Сергиенко С. Р. Академик Сергей Васильевич Лебедев. Жизнь и научная деятельность.— М.: Изд-во АН СССР, 1959, 127 с. Создание СК было выдающимся достижением и в катализе. В СССР независимо от работ Д. А. Ньюленда был разработан метод получения хлоропрена — синтетического каучука — аналога неопрена.

Вытягивая эти волокна, получают то, что мы сегодня называем *найлоном*. Карозерс завершил эту работу буквально накануне преждевременной смерти. Разразившаяся вторая мировая война заставила химиков на время забыть об открытии Карозерса. Однако после окончания войны найлон начал вытеснять шелк и вскоре пришел ему на смену (в частности, в производстве чулочного трикотажа).

Первые синтетические полимеры были получены, как правило, случайно, методом проб и ошибок, поскольку и о строении молекул-гигантов, и о механизме полимеризации было в ту пору мало что известно. Первым за изучение строения полимеров взялся немецкий химик Герман Штаудингер (1881—1965) и сделал в этой области немало. Штаудингеру удалось раскрыть общий принцип построения многих высокомолекулярных природных и искусственных веществ и наметить пути их исследования и синтеза. Благодаря работам Штаудингера выяснилось, что присоединение мономеров друг к другу может происходить беспорядочно и приводить к образованию разветвленных цепей, прочность которых значительно ниже.

Начались интенсивные поиски способов

получения линейных неразветвленных полимеров. И в 1953 г. немецкий химик Карл Циглер (1898—1973) открыл свой знаменитый титан-алюминиевый катализатор, на котором был получен полиэтилен с регулярной структурой.

Итальянский химик Джулио Натта (1903—1979) модифицировал катализатор Циглера и разработал метод получения нового класса синтетических высокомолекулярных соединений — стерео-регулярных полимеров [104]. Был разработан метод получения полимеров с заданными свойствами.

Одним из главных источников основных органических соединений, необходимых для производства новых синтетических продуктов, является *нефть*. Эта жидкость известна с античных времен, но чтобы использовать ее в больших количествах, необходимо было открыть способ выкачивания нефти из обширных подземных месторождений. Американский изобретатель

---

[104] notes: ~ _edn104 ~

[104] Создание алюминий-органических катализаторов К. Циглером и смешанных металлорганических катализаторов Д. Натта позволило сначала Циглеру в лабораторных условиях, а затем Натта в промышленных масштабах осуществить процесс стереоспецифической полимеризации. В результате был синтезирован цисполиизопрен, аналогичный по структуре и свойствам натуральному каучуку. В Советском Союзе исследования стереоспецифического катализа и стереорегулярных полимеров вели Б. А. Долгоплоск, В. А. Каргин и др.

Эдвин Лаурентин Дрейк (1819—1880) первым в 1859 г. начал бурить нефтяные скважины. Столетие спустя нефть стала основным источником органических соединений, источником тепла и энергии.

Еще более важным источником органических продуктов является каменный уголь, хотя в век двигателей внутреннего сгорания мы обычно забываем о нем. Русский химик Владимир Николаевич Ипатьев (1867—1952) на рубеже веков начал исследовать сложные углеводороды, содержащиеся в нефти и каменноугольном дегте, и, в частности, изучать их реакции, идущие при высоких температурах. Немецкий химик Фридрих Карл Рудольф Бергиус (1884—1949), используя данные Ипатьева, разработал в 1912 г. практические способы обработки каменного угля и нефти водородом с целью получения бензина.

Однако мировые запасы *ископаемого топлива* (каменный уголь плюс нефть) ограничены и невосполнимы. Все прогнозы говорят о том, что наступит день, когда запасы ископаемого топлива будут исчерпаны, и что этот день не за горами, особенно если учесть, что численность населения земли быстро увеличивается, а, следовательно,

увеличивается и потребность в энергии [105].

[105] notes: ~ _edn105 ~

[105] По материалам этой главы см.: Соловьев Ю. И., Трифонов Д. Н., Шамин А. Н. История химии. Развитие основных направлений современной химии.— М.: Просвещение, 1978, 352 с.

Глава 11
Неорганическая химия

Новая металлургия

Хотя читателю может показаться, что XIX в., особенно его вторая половина, был веком органической химии, неорганическая химия в этот период также продолжала развиваться.

Одним из достижений в этой области явилось изобретение фотографии (см. гл. 9). Однако на развитии экономики или благосостоянии общества это изобретение, естественно, практически не сказалось. Еще одним достижением неорганической химии явилось усовершенствование способа зажигания огня. На протяжении тысячелетий человек добывал огонь трением. Со времени появления железа он научился высекать искры, ударяя огнивом (кресалом) о кремень. Оба способа были неудобны и утомительны, и со временем люди начали пытаться использовать для получения огня химические вещества, способные загораться при низких температурах в результате кратковременного трения. В 1827 г. английский изобретатель Джон Уолкер (приблизительно 1781—1859 гг.) предложил первые вполне пригодные для употребления фосфорные спички. За последующие полтора столетия спич-

ки значительно усовершенствовались, однако принцип их действия остался тем же.

Фотография и фосфорные спички — только два примера практических успехов неорганической химии. В полных и подробных трудах по истории химической науки эти и подобные им примеры заслуживают более чем простого упоминания, но в нашей краткой работе мы должны сосредоточить свое внимание на открытиях более крупных.

Самые большие успехи в области прикладной неорганической химии, безусловно, связаны с получением металлов и прежде всего стали, производство которой было и остается наиболее важной статьей экономики любой промышленно развитой страны. Если нефть для современного общества — источник сырья и топлива, то сталь — материальная основа практически всех отраслей промышленности.

Сталь, как мы отметили, начали получать и широко использовать еще три тысячелетия назад, но только в середине XIX в. был разработан способ, который обеспечивал массовое производство литой стали. Большая заслуга в этом принадлежит английскому металлургу Генри Бессемеру (1813—1898).

Бессемер работал над созданием артиллерийского снаряда, который вращался бы в полете и двигался по точно заданной траектории. Для этого Бессемеру необходимо было орудие с нарезным стволом, т. е. такое орудие, в стенках канала ствола которого имелись бы спиральные канавки, прорезанные от заднего конца ствола до дульного среза. Такое орудие можно было изготовить только из особо прочной стали, так как ствол его должен был выдерживать высокие давления, необходимые для вжимания выступов снаряда в спиральные канавки. Использовавшиеся в то время обычные орудия с ненарезным стволом можно было изготавливать из менее прочного металла. Производство стали обходилось весьма дорого, и пока такое положение дел сохранялось, едва ли кто-нибудь согласился выпускать орудия нового типа.

Процесс получения железа начинается со стадии выплавки *чугуна*, содержащего значительное количество углерода (который попадает в чугун из кокса или древесного угля, используемых для плавления руды). Чугун отличается очень большой твердостью, но он хрупок. Из чугуна можно полностью удалить углерод. Образующееся в результате этой операции *сварочное железо*

представляет собой ковкий, но относительно мягкий материал. В него вновь вводят некоторое количество углерода и в результате получают сталь, которая обладает достаточной вязкостью и в то же время достаточной твердостью.

Бессемер начал искать такой способ производства стали, который позволил бы исключить дорогостоящую стадию получения сварочного железа. Чтобы удалить избыточный углерод из чугуна, он пропускал через расплавленный металл струю воздуха. Металл при этом не охлаждался и не затвердевал; наоборот, в результате реакции углерода с кислородом выделялось тепло, и температура расплава повышалась. Прекращая в соответствующий момент подачу воздуха, Бессемер смог получить сталь (рис. 19).

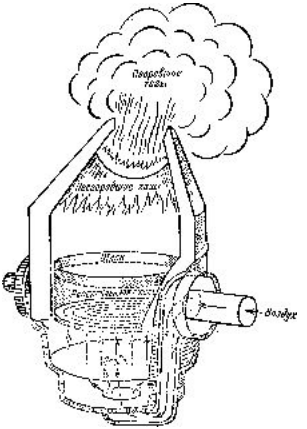


Рис. 19. Схема конвертера Бессемера. С изобретением конвертера технология производства стали полностью изменилась.

В 1856 г. Бессемер опубликовал сообщение об изобретенном им *конвертере*. Первые попытки повторить опыты Бессемера окончились неудачей: получить таким методом сталь можно было только из руды, не содержащей фосфора. Как только это удалось установить, дело пошло на лад. В результате сталь стала дешевой, и железный век (см. гл. 1) уступил дорогу веку стальному. (В последующие годы технология производства стали значительно усовершенствовалась; были

разработаны новые способы, превосходящие способ Бессемера.) Значение стали трудно переоценить. Сталь — это современные небоскребы и подвесные мосты, сталь — это рельсы для поездов, сталь — это мощные боевые корабли и всесокрушающая артиллерия.

Однако сколь совершенным материалом ни представлялась сталь, металлурги пытались улучшить ее свойства, и в результате список компонентов, входящих в состав стали, значительно расширился. Английский металлург Роберт Эббот Хэдфилд (1858—1940) изучал влияние на свойства стали добавок других металлов. Хэдфилд знал, что добавка марганца делает сталь хрупкой, но он решил ввести в сталь марганца больше, чем обычно вводили другие металлурги. Когда содержание марганца достигло 12%, сталь перестала быть хрупкой. Более того, если такую сталь нагреть до 1000°С, а затем охладить в воде, то она станет намного тверже, чем исходный металл. Хэдфилд запатентовал марганцевую сталь в 1882 г., и с этого момента началось победное шествие *легированных сталей*.

Добавляя в сталь хром, молибден, ванадий, вольфрам и ниобий, металлурги получили богатый спектр легированных сталей, обладающих

самыми различными свойствами. К 1919 г. американский изобретатель Элвуд Хэйнес (1857—1925) запатентовал *нержавеющую сталь*, содержащую в качестве добавок хром и никель. В 1916 г. японский металлург Котаро Хонда (1870—1954) обнаружил, что магниты, изготовленные из вольфрамовой стали, к которой добавлен кобальт, отличаются большей мощностью, чем магниты из обычной стали. Это открытие проложило путь к разработке еще более сильных магнитных сплавов.

В это же время начали находить применение и новые металлы, в частности *алюминий*. Содержание этого металла в земной коре выше, чем содержание железа; более того, алюминий — самый распространенный металл. Однако в природных соединениях он прочно связан с другими элементами. В то время как железо было известно и добывалось из руды еще в доисторические века, алюминий (см. гл. 6) даже не считался металлом, пока Вёлер не выделил в 1827 г. не вполне чистый образец алюминия.

Лишь в 1855 г. французский химик Анри Этьен Сен-Клер Девилль (1818—1881) разработал приемлемый способ получения достаточных количеств довольно чистого алюминия. Однако и после это-

го стоимость его намного превышала стоимость стали; так, достаточно сказать, что из алюминия были сделаны такие «престижные» предметы, как погремушка сыну Наполеона III и головной убор статуи Вашингтона.

В 1886 г. молодой американский студент-химик Чарльз Мартин Холл (1863—1914), услышав от своего учителя, что тот, кто откроет дешевый способ получения алюминия, несомненно, разбогатеет и прославится, решил заняться этой проблемой. Работая в домашней лаборатории, он открыл, что оксид алюминия (глинозем) можно растворить в расплавленном минерале криолите. А получив раствор оксида, можно путем электролиза выделить и сам алюминий. В том же году французский металлург Поль Луи Туссен Эру (1863—1914) разработал по сути тот же метод получения алюминия. Метод Холла — Эру сделал алюминий настолько дешевым, что из него стали изготавливать даже кухонную посуду.

Наиболее ценное свойство алюминия — его легкость (алюминий в 3 раза легче стали). Именно по этой причине он так широко используется в авиационной промышленности. В этих же целях потребляются и большие количества *магния* — еще более легкого металла. В 30-х годах были

разработаны практически осуществимые методы извлечения магния из его солей, растворенных в морской воде, так что на сегодняшний день мы располагаем поистине неистощимым источником этого металла. (В настоящее время из морской воды получают и бром, и йод, и, конечно же, поваренную соль. Важной задачей, значение которой в будущем еще более возрастет, является получение пресной воды из океана.)

Многообещающими представляются также металлы, подобные *титану*. Титан — достаточно распространенный металл, отличается высокой устойчивостью к действию кислот; он легче стали, но тяжелее алюминия. Обработанный соответствующим образом, титан является самым прочным из металлов с примерно такой же удельной массой.

Цирконий похож по свойствам на титан, но он менее распространен и тяжелее титана.

Перспективы использования титана весьма велики, особенно в связи с созданием сверхзвуковых самолетов. Самолеты, летающие со скоростью, в несколько раз превышающей скорость звука, даже в верхних разреженных слоях атмосферы испытывают значительное сопротивление вследствие трения воздуха. Их наружная

обшивка должна выдерживать высокие температуры, и в качестве материала для такой обшивки особенно подходит титан, так как по сравнению с другими металлами он сохраняет высокую прочность при повышенных температурах.

Азот и фтор

Азот — основной компонент воздуха, на его долю приходится 78% всего объема. Большинство организмов используют его только в виде соединений, а содержащийся в воздухе молекулярный азот практически инертен и с трудом вступает в реакции.

Хотя воздух есть повсюду, в почве часто ощущается недостаток нитратов (наиболее распространенного типа соединений азота), который приходится восполнять, внося в почву органические или минеральные удобрения.

Соединения азота расходуются в огромных количествах: они используются в производстве минеральных удобрений, взрывчатых веществ и порохов, красителей и полупродуктов органического синтеза. Опасаясь нехватки природного сырья, химики начали изучать возможность использования азота воздуха. Этим вопросом занимался, в частности, немецкий химик Фриц Габер (1868—1934). Он выяснил, что азот вступает в реакцию с водородом при высоком давлении и высокой температуре в присутствии катализатора (железа), и поставил себе целью найти способ

получения аммиака из азота воздуха и водорода. Превратить аммиак в нитраты было несложно. К 1908 г. Габер решил эту задачу.

Почти сразу же после начала первой мировой войны британский флот блокировал Германию, в результате чего в эту страну перестал поступать нитрат из Чили (наилучшее природное сырье). Между тем он был необходим для ведения войны, и вот немецкий химик Карл Бош (1874—1940) начинает работать над реакцией Габера, пытаясь создать промышленный способ получения аммиака, и к середине войны в Германии уже было налажено промышленное производство соединений азота. [106]

Совсем иначе обстояло дело с фтором. Этот элемент настолько активен, что существует только в виде соединений, поэтому попытки выделить его в свободном состоянии не приводили к успеху. И тем не менее еще со времен Лавуазье химики были уверены в существовании этого элемента. Так, Ньюлендс и Менделеев включили фтор в свои периодические таблицы (см. гл. 8), хотя к тому времени этот газ еще никто не получил. Конечно, при электролизе фтор отщепляется от

[106] notes: ~ _edn106 ~

[106] Биографии великих химиков. Пер. с нем./Под ред. Г В. Быкова, С. А. Погодина.— М.: Мир, 1981.

содержащей его молекулы, однако в элементной форме он настолько активен, что сразу же вступает в реакцию и опять становится частью какого-то соединения. (Фтор — самый активный из всех химических элементов.)

В XIX в. проблемой получения фтора занимались многие химики, начиная с Гемфри Дэви. Успех выпал на долю французского химика Анри Муассана (1852—1907). Муассан решил, что поскольку платина относится к числу тех немногих веществ, на которые фтор не действует, то не остается ничего другого, как изготовить, несмотря на дороговизну, все оборудование из платины. Более того, чтобы понизить активность фтора, он охладил реакционную смесь до -50°С. Поместив раствор фторида калия в плавиковой кислоте в специально изготовленный платиновый сосуд, Муассан пропустил через раствор электрический ток и достиг цели. Так в 1886 г. был наконец выделен бледно-желтый газ — фтор.

Однако шумную известность Муассану принесло не получение фтора, а совсем другая работа, которая, как выяснилось позднее, в сущности ни к чему не привела. Древесный уголь и алмаз являются разновидностями углерода; алмаз отличается от угля только более плотной упаковкой

атомов. Следовательно, под действием высокого давления атомы в кристалле древесного угля могут перегруппироваться и образовать алмаз. И Муассан попытался получить таким образом драгоценный камень. Он растворил древесный уголь в расплавленном железе и вылил полученную массу в воду, считая, что при резком охлаждении углерод будет кристаллизоваться в виде алмаза.

Примерно в 1893 г. Муассан получил несколько мельчайших кристалликов черного цвета, которые он счел алмазами, и кристаллик хорошего алмаза длиной более 0.5 мм.

Казалось бы, Муассан достиг успеха. Однако ни он сам, ни его последователи не смогли повторить этот опыт. Как мы теперь знаем, в таких условиях алмаз образоваться не мог; скорее всего Муассан стал жертвой мистификации: кто-то из его ассистентов подбросил алмазы в железо.

Американский изобретатель Эдвард Гудрич Ачесон (1856—1931) также пытался получить алмаз из более обычных форм углерода. Он не достиг цели, но, нагревая углерод в присутствии глины при высоких температурах, получил чрезвычайно твердый карбид кремния, названный им *карборундом*. Полученное вещество оказалось превосходным абразивным материалом.

Для получения алмазов необходимы сверхвысокие давления, которые не были доступны в XIX в. Высокие давления в сочетании с высокими температурами позволяют атомам более или менее легко менять свои положения. Под действием высоких давлений различные элементы и соединения принимают новые формы, в которых атомы и молекулы упакованы необычайно плотно. Например, лед. становится значительно более плотным, чем вода, а температура его плавления превышает температуру кипения воды при обычных давлениях [107]. И в 1955 г. по методу Бриджмена были получены наконец первые синтетические алмазы.

[107] notes: ~ _edn107 ~

[107] При снятии давления такие вещества, как правило, возвращаются в обычное состояние. Алмаз составляет исключение.

На границе органической и неорганической химии

В XX в. начала приоткрываться завеса над обширной областью, прилегающей к границе органической и неорганической химии [108]. В 1899 г. английский химик Фредерик Стенли Киппинг (1863—1949) занялся изучением органических соединений, содержащих кремний — самый распространенный после кислорода элемент земной коры. Киппинг посвятил изучению кремния более сорока лет и синтезировал множество органических соединений, содержащих один или несколько атомов кремния. Как выяснилось, можно получать бесконечно длинные цепи,

---

[108] notes: ~ _edn108 ~

[108] А. Азимов лишь очень кратко касается развития одной из важнейших и в познавательном, и практическом смысле областей химии — химии элементоорганических соединений. Не упоминает он и о работах Виктора Гриньяра (1871 — 1935), получившего в 1900 г. магний-галогенорганические соединения (реактивы Гриньяра). Вклад советских ученых П. П. Шорыгина, А. Е. Арбузова, А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, К. А. Андрианова в развитие элементоорганической химии особенно велик. Достаточно упомянуть о синтезе кремнийорганических соединений, проведенном К. А. Андриановым, уже в 30-х годах запатентовавшим свои открытия. Не упоминает А. Азимов и об открытии органических соединений переходных металлов. Вместе с тем синтез ферроцена, дибензилхрома был своеобразной химической сенсацией и стимулировал многочисленные теоретические и экспериментальные исследования. См.: Соловьев Ю. И., Трифонов Д. Н., Шамин

А. Н. История химии (примечание 13 к гл. 10).

состоящие из чередующихся атомов кремния и кислорода.

Поскольку валентность кремния равна четырем, а в образовании связей с кислородом участвуют лишь две связи, две другие связи кремния в такой цепи остаются свободными, и к нему могут присоединяться различные органические группы. Во время второй мировой войны и особенно после окончания войны сильно возросло значение таких элементоорганических соединений, как *силиконы*, используемых в качестве смазок, гидравлических жидкостей, синтетических смол, водоотталкивающих средств и т. д.

Обычные органические соединения состоят из атомов углерода, к которым присоединены другие атомы. Как правило, «другие атомы» — это атомы водорода, поэтому об органических соединениях можно говорить как об углеводородах и их производных. Однако известно, что атом фтора почти столь же мал, как и атом водорода. В связи с этим резонно было предположить, что там, где подходит атом водорода, подойдет и атом фтора, т. е. наряду с семейством углеводородов существует семейство *фторуглеродов* и их производных.

Первые эксперименты с фторорганическими

соединениями провел американский химик Томас Мидгли-младший (1889—1944). В 1930 г. он получил *фреон*, молекула которого состоит из атома углерода и присоединенных к нему двух атомов хлора и двух атомов фтора. Фреон легко сжижается, следовательно, его можно использовать в качестве холодильного агента вместо таких легко сжижаемых газов, как аммиак и диоксид серы. В отличие от этих газов фреон не имеет запаха, нетоксичен и не воспламеняется. В настоящее время фреон почти повсеместно применяется в домашних холодильниках и кондиционерах.

Во время второй мировой войны фтор и его соединения использовались в работах, связанных с ураном и атомной бомбой (см. гл. 14). В ходе работ потребовались такие смазочные вещества, которые выдерживали бы действие фтора. В качестве таковых были выбраны фторуглероды, поскольку они, так сказать, уже выдержали воздействие фтора.

Фтор образует очень прочные связи с углеродом, и фторуглеродные цепи более стабильны и инертны, чем углеводородные. Фторуглеродные полимеры представляют собой воскообразные, водоотталкивающие, устойчивые к действию

растворителей вещества, обладающие электроизоляционными свойствами. В 60-х годах из фторуглеродной пластмассы *тефлона* начали изготавливать (покрывать изнутри) сковороды. На таких сковородах, например, можно жарить без масла и продукт не пригорает.

Некоторые неорганические комплексы образуются вообще без участия атомов углерода. В 1909 г. немецкий химик Альфред Шток (1876—1946) начал изучать гидриды бора — соединения бора и водорода и установил, что соединения этого ряда могут быть довольно сложными и до некоторой степени похожими на углеводороды.

После окончания второй мировой войны гидриды бора неожиданно нашли применение в качестве добавок к ракетным топливам для повышения силы тяги, движущей ракету в верхних слоях атмосферы и в космическом пространстве. Кроме того, началось интенсивное изучение гидридов бора, поскольку обычные формулы, подобные предложенным Кекуле (см. гл. 6), не позволяли объяснить их строение.

Тем не менее все перечисленные успехи, достигнутые в результате большой изобретательности и настойчивости ученых, оказались в стороне от наиболее важных направлений химии XX в.

Ученые, посвятившие себя теоретической химии, пытались «заглянуть» за оболочку атома. Чтобы узнать, что же они там нашли, нам придется в оставшихся главах книги вернуться к основной линии развития истории химии [109].

[109] notes: ~ _edn109 ~

[109] По материалам этой главы см.: Развитие органической химии в СССР. (Серия «Советская наука и техника за 50 лет»).— М.: Наука, 1967, 575 с.

Глава 12
Электроны

Катодные лучи

Когда Левкипп и его ученик Демокрит впервые ввели понятие «атом» (см. гл. 2), они представляли себе его как конечную неделимую частицу вещества. Более двух тысячелетий спустя Дальтон поддержал эту точку зрения (см. гл. 5). Согласно такому определению, атом не должен иметь внутренней структуры. Ведь если какой-то атом можно разделить на более мелкие частицы, то истинными атомами будут именно эти частицы.

На протяжении всего XIX в. атом считался неделимым, лишенным каких-либо характерных особенностей и не имеющим внутренней структуры. Однако после проведения ряда экспериментов, которые по своей природе даже не были химическими, эта точка зрения была отвергнута. К ломке старых представлений привело изучение электрического тока.

Как известно, между положительно и отрицательно заряженными точками устанавливается *электрический потенциал* (электрическое напряжение). Под действием такого напряжения заряды перемещаются от точки с большим потенциалом к точке с меньшим потенциалом. Таким

образом возникает электрический ток, который стремится выравнять разность потенциалов между двумя точками электрического поля.

Через одни материалы электрический ток протекает легче, через другие труднее. Так, через металлы ток проходит легко даже при небольшом электрическом потенциале, и металлы относят к классу проводящих материалов — *проводников*. Чтобы через стекло, слюду или серу прошел ток даже небольшой силы, необходим огромный электрический потенциал; эти и подобные им материалы называют непроводящими материалами — *изоляторами*.

И все-таки приложив достаточный электрический потенциал, можно пропустить ток через любой материал — твердый, жидкий и газообразный. Первые исследователи электричества в своих еще не очень серьезно обоснованных экспериментах установили, что некоторые жидкости, например растворы солей, проводят электрический ток сравнительно легко. Молния — электрический разряд, образующийся во время грозы,— мгновенно распространяется через толщу воздуха в несколько километров.

Экспериментаторам XIX в. представлялось весьма заманчивым попытаться пропустить ток

через вакуум. Но чтобы результаты такого эксперимента были надежными, необходимо было получить достаточно глубокий вакуум. Попытки Фарадея пропустить электрический ток через вакуум окончились неудачей только потому, что ему не удалось получить достаточно глубокого вакуума.

В 1855 г. немецкий стеклодув Генрих Гейслер (1814—1879) изготовил стеклянные сосуды особой формы и вакуумировал их им же изобретенным способом. Его друг немецкий физик и математик Юлиус Плюккер (1801—1868) использовал эти *трубки Гейслера* для изучения электрических разрядов в вакууме и газах.

Плюккер впаял в трубки два электрода, создал между ними электрический потенциал и получил электрический ток. Под действием тока в трубках возникало свечение («эффект накаливания»), характер которого зависел от глубины вакуума. При достаточно глубоком вакууме свечение в трубке исчезало, и только вблизи анода было заметно зеленое свечение стекла трубки.

Приблизительно в 1875 г. английский физик Уильям Крукс (1832—1919) сконструировал трубки, в которых можно было получить более глубокий вакуум (*трубки Крукса*). Исследовать

электрический ток, проходящий через вакуум, стало удобнее. Казалось совершенно очевидным, что электрический ток возникает на катоде и движется к аноду, где он ударяется в окружающее анод стекло и создает свечение. Чтобы доказать справедливость такого понимания явления, Крукс помещал в трубку кусок металла, при этом на стекле на противоположном от катода конце [110] появлялась тень. Однако в то время физики не знали, что представляет собой электрический ток. Они не могли вполне определенно сказать, что же все-таки движется от катода к аноду, правда им доподлинно было известно, что этот поток движется прямолинейно (поскольку тень от металла была четко очерчена). Не придя ни к какому выводу относительно природы этого явления, физики отнесли его к «излучению», и в 1876 г. немецкий физик Эуген Гольдштейн (1850—1930) назвал этот поток *катодными лучами*.

Казалось естественным предположить, что катодные лучи представляют собой какую-то форму света, обладающую волновым характе-

[110] notes: ~ _edn110 ~

[110] Начиная с Бенджамина Франклина, все физики, исследовавшие электричество в XVIII и XIX вв., полагали, что ток течет от так называемого положительного полюса к отрицательному (см. гл. 5). Крукс показал ошибочность этого предположения, На самом деле ток течет от отрицательного полюса к положительному.

ром. Волны, подобно свету, распространяются прямолинейно и, подобно свету, не испытывают влияния сил тяготения. В то же время катодные лучи вполне могут представлять собой частицы, движущиеся с огромной скоростью. Поскольку масса этих частиц чрезвычайно мала или поскольку они движутся чрезвычайно быстро (или и по той, и по другой причине), они или вообще не испытывают действия силы тяжести, или же это действие не проявляется в сколько-нибудь заметной степени. В течение нескольких десятилетий ученые не могли прийти к единому мнению относительно природы катодных лучей. Причем немецкие физики решительно выступали за то, чтобы считать катодные лучи колебаниями, а английские физики столь же решительно настаивали на том, что катодные лучи — это частицы.

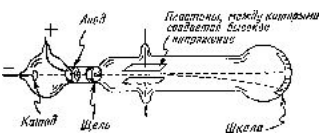


Рис. 20. Используя трубку для получения катодных лучей, Томсон измерял отклонение потока электронов в электрическом поле известной напряженности.

Решить этот спор можно было бы, попытавшись установить, отклоняются ли катодные лучи под действием магнитного поля.

Сам Плюккер и независимо от него Крукс показали, что такое отклонение существует. Оставалось решить еще один вопрос. Если катодные лучи представляют собой заряженные частицы, то электрическое поле также должно их отклонять. Однако доказать, что катодные лучи отклоняются в электрическом поле, удалось далеко не сразу. Только в 1897 г. английский физик Джозеф Джон Томсон (1856—1940), работая с трубками с очень глубоким вакуумом, сумел в конце концов показать, что катодные лучи отклоняются под действием электрического поля (рис. 20). Это было последним звеном в цепи доказательств, и теперь оставалось лишь согласиться с тем фактом, что катодные лучи представляют собой поток отрицательно заряженных частиц. Величина отклонения частицы в магнитном поле заданной напряженности определяется массой частицы и величиной ее электрического заряда. Томсону удалось измерить соотношение массы и заряда частицы, хотя измерить эти величины отдельно он не смог.

Как известно, наименьшей массой обладает

атом водорода, и если предположить, что частица катодных лучей имеет такую же массу, то электрический заряд ее должен быть в сотни раз больше, чем наименьший известный заряд (заряд иона водорода). В то же время если предположить, что заряд частицы катодных лучей равен минимальному заряду, наблюдаемому у ионов, то в этом случае масса частицы должна быть во много раз меньше массы атома водорода. Поскольку Томсон определил только соотношение массы и заряда, то равновероятны были оба варианта.

Тем не менее имелись веские причины считать, что частица катодных лучей намного меньше любого атома. В 1911 г. американский физик Роберт Эндрюс Милликен (1868—1953) измерил, вполне точно, минимальный электрический заряд, который может нести частица, и тем самым доказал справедливость такого предположения.

Если частица катодных лучей несет такой минимальный заряд, ее масса должна составлять лишь 1/1837 массы атома водорода. Таким образом была открыта первая из *субатомных частиц*.

Еще со времени открытия законов электролиза Фарадея (см. гл. 5) бытовало представление, что

электричество может переноситься частицами. В 1891 г. ирландский физик Джордж Джонстон Стоуни (1826—1911) даже предложил название основной единицы электричества (не вдаваясь в детали, частица это или не частица). Он предложил называть ее *электроном*[111]. Итак, в результате изучения катодных лучей был открыт «атом электричества», о котором ученые думали и гадали более полувека. Учитывая важность работы Дж. Дж. Томсона, его можно считать первооткрывателем электрона.

[111] notes: ~ _edn111 ~

[111]См.: Быков Г. В. К истории открытия электрона.— Вопросы истории естествознания и техники, 1969, вып. 3 (28), с. 71—72.

Фотоэлектрический эффект

Оставалось установить, существует ли какая-либо связь между электроном и атомом. Итак, электрон — это частица электричества, атом — частица вещества; и тот и другой могут быть лишенными внутренней структуры конечными частицами, совершенно независимыми друг от друга. И тем не менее мало кто сомневался в том, что какая-то связь между атомом и электроном существует.

В 80-х годах XIX в. Аррениус разработал теорию ионной диссоциации (см. гл. 9). Объясняя поведение ионов, он исходил из того, что ионы — это электрически заряженные атомы или группы атомов. В то время большинству химиков такое объяснение показалось абсурдным, но впоследствии выяснилось, что оно имеет глубокий смысл.

Если электрон присоединится к атому хлора, то при этом получится атом хлора, несущий единичный отрицательный заряд, т. е. образуется *ион хлора* (*хлорид-ион*). Если к группе атомов, состоящей из атома серы и четырех атомов кислорода, присоединятся два электрона, то в результате

получится *сульфат-ион*, несущий двойной отрицательный заряд, и т. д. Таким образом можно легко объяснить причины образования всех отрицательно заряженных ионов.

Но как образуются положительно заряженные ионы, например *ион натрия*? Ион натрия — это атом натрия, несущий единичный положительный заряд. Никакими данными о существовании положительно заряженной частицы, аналогичной электрону, исследователи того времени не располагали. Поэтому оставалось допустить, что положительный заряд может создаваться в результате ухода одного или двух электронов из атома. Иными словами, эти один или два электрона должны быть как бы частью самого атома!

Это допущение нарушало все привычные представления, и тем не менее оно было, как показал в 1888 г. немецкий физик Генрих Рудольф Герц (1857—1894), вполне вероятным.

В 1886—1887 гг. Герц, пропуская электрическую искру через воздушный зазор между двумя электродами (так называемый искровой промежуток), обнаружил, что при облучении катода ультрафиолетовым светом искра возникала легче. Это и другие подобные явления, наблюдаемые при освещении металлов светом, как

было установлено впоследствии, обусловлены *фотоэлектрическим эффектом*[112].

В 1902 г. немецкий физик Филипп Эдуард Антон Ленард (1862—1947), работавший раньше ассистентом в лаборатории Герца, показал, что фотоэлектрический эффект вызывается эмиссией электронов из металла.

Фотоэлектрический эффект характерен для многих металлов, причем металлы испускают электроны под действием света даже в отсутствие электрического тока или электрического заряда в непосредственной близости от них. Этот факт дал повод предполагать, что атомы металлов (а возможно, и атомы вообще) содержат электроны.

Однако в обычном состоянии атомы не несут электрического заряда. Поэтому если атомы содержат отрицательно заряженные электроны, они должны содержать и положительно заряженные частицы, чей положительный заряд компенсирует отрицательный заряд электронов. Ленард полагал, что атомы могут представлять собой скопление как отрицательно, так и поло-

---

[112] notes: ~ _edn112 ~

[112] Или просто фотоэффектом. (Другие названия — внешний фотоэффект, фотоэлектронная эмиссия.) Систематическое исследование фотоэффекта в 1888 г. начал русский физик Александр Григорьевич Столетов (1839—1896).— Прим. перев.

жительно заряженных частиц, различающихся только зарядом. Такое предположение казалось совершенно невероятным — почему в таком случае атом никогда не испускает положительно заряженных частиц? И почему он всегда испускает электроны и только электроны?

Пытаясь решить этот вопрос, Дж. Дж. Томсон предположил, что атом представляет собой твердый шар из положительно заряженного вещества, в который, как изюминки в пироге, вкраплены отрицательно заряженные электроны. В обычном атоме отрицательный заряд электронов полностью нейтрализован положительным зарядом самого атома. В результате присоединения дополнительных электронов атом получает отрицательный заряд, а в результате потери нескольких первоначальных электронов — положительный. Однако это представление Томсона поддержки не получило. Хотя положительно заряженные частицы, адекватные электронам, в первые десятилетия XX в. оставались неизвестными, положительно заряженные частицы, правда другого вида, открыты были.

В 1886 г. Гольдштейн проводил эксперименты с решетчатым катодом в вакуумной трубке. Он нашел, что в то время, как катодные лучи рас-

пространяются только в одном направлении — к аноду, через отверстия в катоде проходят другие лучи, которые распространяются в обратном направлении.

Поскольку направление распространения этих лучей обратно направлению распространения отрицательно заряженных катодных лучей, то вполне возможно, что они состоят из положительно заряженных частиц. Гипотеза подтвердилась, когда удалось определить, как эти лучи отклоняются магнитным полем. В 1907 г. Дж. Дж. Томсон предложил называть их *положительно заряженными лучами*.

Эти лучи отличались от электронов не только зарядом. Все электроны имеют одну и ту же массу, равную 1/1837 массы водорода — самого легкого атома; частицы положительно заряженных лучей различались по массе в зависимости от того, следы каких газов содержались в вакуумной трубке, а массы частиц, положительно заряженных лучей были такими же, как и массы атомов. Масса самой легкой частицы равнялась массе атома водорода.

Английский физик (уроженец Новой Зеландии) Эрнест Резерфорд (1871—1937) решил, наконец, признать, что единица положительного заря-

да принципиально отличается от электрона — единицы отрицательного заряда. В 1914 г. Резерфорд предложил принять в качестве основной единицы положительного заряда частицу положительно заряженных лучей с наименьшей массой, равной массе атома водорода. Когда, уже позднее, Резерфорд занялся изучением ядерных реакций (см. гл. 14), он сам неоднократно получал частицы, идентичные ядру водорода, что окончательно убедило его в правильности такой точки зрения. В 1920 г. Резерфорд предложил назвать эту основную положительно заряженную частицу *протоном*.

Радиоактивность

Существование положительно заряженных частиц выявили и исследования совершенно иного рода.

Немецкого физика Вильгельма Конрада Рентгена (1845—1923) заинтересовало, почему катодные лучи заставляют некоторые вещества светиться. Чтобы наблюдать это довольно слабое свечение, Рентген проводил опыты в затемненной комнате и закрывал вакуумную трубку тонким черным картоном. В 1895 г., работая с такой трубкой, он уловил вспышку света, источником которой была явно не трубка. Как выяснилось, светился экран, покрытый фотобумагой, который находился довольно далеко от трубки. Причем светился он только в том случае, если на него попадали катодные лучи.

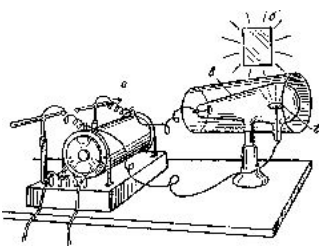


Рис. 21. В использованный Рентгеном прибор для получения Х-лучей (рентгеновских лучей) входили: высоковольтная индукционная катушка (*а*); бумажный экран, покрытый цианоплатинатом бария, который светится под действием лучей (*б*); трубка, закрытая цилиндрическим черным картонным экраном (*в*), и катод, испускающий электроны (*г*).

Рентген пришел к выводу, что когда катодные лучи наталкиваются на анод, возникает какое-то излучение, которое проходит сквозь стекло трубки, картон и воздействует на материалы, находящиеся вне трубки. Рентген переносил фотобумагу в соседнюю комнату, но и там она продолжала светиться до тех пор, пока была включена установка катодных лучей, т. е. открытое им излучение проникало даже сквозь стены. Это всепроникающее излучение Рентген назвал *Х-лучами*[113]. (Со временем было установлено, что рентгеновские лучи по своей природе аналогичны свету, но обладают гораздо большей энергией.)

Физики сразу же заинтересовались этим от-

---

[113] notes: ~ _edn113 ~

[113] В нашей стране применяется термин «рентгеновские лучи».— Прим. перев.

крытием. Среди тех, кто первым начал изучать рентгеновские лучи, был и французский физик Антуан Анри Беккерель (1852—1908). Он занимался *флуоресценцией* — свечением, наблюдаемым у ряда веществ после облучения их солнечным светом. Его интересовало, не содержит ли флуоресцентное свечение рентгеновские лучи.

В 1896 г. Беккерель завернул фотопленку в черную бумагу и оставил ее на солнечном свету, поместив на нее кристалл соединения урана, считавшегося флуоресцентным. Обычный свет не может пройти сквозь черную бумагу и воздействовать на фотопленку, в то время как рентгеновские лучи пройдут сквозь бумагу, и пленка при этом почернеет. Конечно, Беккерель обнаружил, что пленка почернела. Однако вскоре выяснилось, что кристалл вызывает почернение пленки, даже если его не облучают солнечным светом, т. е. даже в таких условиях, когда флуоресценция невозможна. Короче говоря, кристалл постоянно испускает проникающее излучение!

Польский ученый (работавшая во Франции) Мария Кюри-Склодовская (1867—1934), первая женщина-физик, назвала это явление *радиоактивностью*. Она установила, что радиоактивно не соединение урана в целом, а только атом урана.

Причем уран сохраняет это свойство вне зависимости от того, в каком состоянии он находится — в металлической элементной форме или в виде соединения. В 1898 г. Кюри-Склодовская открыла, что тяжелый металл торий также радиоактивен. Эти исследования Мария Кюри-Склодовская проводила вместе с мужем — французским физиком Пьером Кюри (1859—1906).

Довольно скоро было установлено, что радиоактивное излучение урана и тория имеет сложную природу. Под действием магнитного поля лучи отклонялись таким образом, что можно было различить три типа излучения. Резерфорд назвал эти три составляющие радиации первыми тремя буквами греческого алфавита: *альфа-лучи*, *бета-лучи* и *гамма-лучи*.

Поскольку гамма-лучи не отклонялись под действием магнитного поля, то было решено, что они подобны свету, а точнее — рентгеновским лучам, но обладают еще большей энергией. Бета-лучи отклонялись в магнитном поле, причем в том же направлении и на ту же величину, что и катодные лучи. Беккерель решил, что эти лучи состоят из быстрых электронов. Поэтому отдельные электроны, испускаемые радиоактивными веществами, получили название *бета-частиц*.

Осталось еще определить природу альфа-лучей.

Эксперименты с альфа-лучами в магнитных полях показали, что отклонение этих лучей противоположно отклонению бета-лучей. Следовательно, альфа-лучи заряжены положительно. Далее, поскольку альфа-лучи отклоняются очень слабо, они должны обладать очень большой массой. И, как выяснилось впоследствии, масса альфа-частиц в четыре раза больше массы частиц, названных Резерфордом *протонами*.

Такое соотношение масс, казалось бы, говорило о том, что альфа-лучи — это частицы, состоящие из четырех протонов. Однако в этом случае заряд каждой такой частицы должен быть равен заряду четырех протонов, а опыты показали, что он равен заряду только двух протонов. Исходя из этого, можно было предположить, что наряду с четырьмя протонами альфа-частица содержит также два электрона. Эти электроны нейтрализуют два из четырех положительных зарядов, но массы частицы практически не увеличивают. Этой точки зрения исследователи придерживались в течение примерно тридцати лет. Полагали также, что и другие положительно заряженные частицы с большой массой представляют собой аналогичные комбинации протонов и электро-

нов. Однако при таком подходе ряд вопросов оставался нерешенным. Существовали сомнения относительно того, может ли альфа-частица состоять из такого множества меньших частиц.

Только в 1932 г. английский физик Джеймс Чедвик (1891—1974), проводя опыты, инициатором которых был Резерфорд, открыл частицу с такой же массой, как и у протона, но в отличие от протона не несущей какого-либо электрического заряда. Поскольку эта частица электрически нейтральна, ее назвали *нейтроном*[114].

Немецкий физик Вернер Карл Гейзенберг (1901—1976) сразу же предположил, что положительно заряженные частицы большой массы представляют собой не протонно-электронные комбинации, а протонно-нейтронные. Согласно этому предположению, альфа-частица состоит из двух протонов и двух нейтронов; суммарный положительный заряд такой частицы равен двум, а суммарная масса равна четырем массам одного протона.

Физики нашли, что альфа-частица, состоящая из четырех (а не из шести) субатомных частиц, лучше соответствует теоретическим выкладкам,

---

[114] notes: ~ _edn114 ~

[114] Еще в 1920 г. Чедвик экспериментально доказал равенство заряда ядра порядковому номеру элемента.— Прим. перев.

и идея протонно-нейтронного строения альфа-частиц утвердилась. [115]

[115] notes: ~ _edn115 ~

[115] По материалам этой главы см.: Льоцци Марио. История физики. Пер. с итал.— М.: Мир, 1970, 464 с.

Глава 13
Атомное ядро

Порядковый номер

Радиоактивное излучение урана и тория весьма слабо, его трудно уловить. Изучая радиоактивность минералов урана, Кюри обнаружила, что ряд минералов с низким содержанием урана, например смоляная обманка, обладают большей интенсивностью излучения, чем чистый уран. Кюри пришла к выводу, что в этом минерале кроме урана содержится еще какой-то радиоактивный элемент. Поскольку она знала, что все компоненты, содержащиеся в смоляной обманке в заметных количествах, нерадиоактивны, то неизвестный элемент, содержание которого заведомо было весьма низким, должен был быть чрезвычайно радиоактивным [116]. В течение 1898 г. Мария и Пьер Кюри переработали большое количество смоляной обманки, пытаясь обнаружить новый элемент. И в июле того же года этот новый элемент был найден. В честь родины Марии Кюри его назвали *полонием*. В

[116] notes: ~ _edn116 ~

[116]См.: Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисневский Ю. И. Учение о периодичности и учение о радиоактивности. Комментированная хронология важнейших событий.— М.: Атомиздат, 1974.

декабре был открыт еще один элемент — *радий*. Радиоактивность радия оказалась чрезвычайно высокой: интенсивность его излучения в 300 000 раз больше, чем у урана. Содержание радия в руде весьма мало. Так, из одной тонны руды супругам Кюри удалось получить только около 0.1 г радия.

Другие сильно радиоактивные элементы были получены лишь в следовых количествах. В 1899 г. французский химик Андре Луи Дебьерн (1874—1949) открыл *актиний*. В 1900 г. немецкий физик Фридрих Эрнст Дорн (1848—1916) открыл радиоактивный газ, который получил название *радона*. Радон — один из инертных газов (см. гл. 8), располагающийся в периодической таблице ниже ксенона. Наконец, в 1917 г. немецкие химики Отто Ган (1879—1968) и Лизе Мейтнер (1878—1976) открыли *протактиний*.

Экспериментаторы начали применять эти редкие радиоактивные элементы с мощным излучением в «радиационных пушках». Свинец поглощает излучение, и если кусочек вещества, содержащего один из радиоактивных элементов, поместить в освинцованный контейнер с небольшим отверстием, то из контейнера выйдет тонкий пучок радиоактивных лучей, который можно направить на выбранную эксперимента-

тором мишень.

Наиболее эффективно «радиационные пушки» использовал Резерфорд. Начиная с 1906 г. он бомбардировал быстрыми альфа-частицами тонкие листочки металла, например золота. Большинство альфа-частиц проходили сквозь лист металла, не испытывая при этом никакого воздействия и не отклоняясь. Эти частицы регистрировались на флуоресцентном экране, помещенном позади листа металла. Однако некоторые частицы рассеивались, причем под большими по отношению к плоскости металла углами.

Толщина золотой фольги, служившей мишенью, соответствовала двум тысячам атомов, и тем не менее большинство альфа-частиц беспрепятственно проходят через нее, следовательно, можно было предположить, что атом не является сплошным. В то же время некоторые альфа-частицы, сталкиваясь с фольгой, резко отклоняются, следовательно где-то в атоме должна быть положительно заряженная область, в которой сосредоточена практически вся масса атома.

Развивая теорию строения *атома*, Резерфорд пришел к выводу, что в центре атома имеется очень маленькое ядро, которое заряжено положи-

тельно и содержит все протоны (и все нейтроны, как позднее выяснилось). *Атомное ядро* должно быть очень небольшим (поскольку лишь очень малая часть альфа-частиц отклоняется, сталкиваясь с мишенью), но в этом ядре должна быть сосредоточена практически вся масса атома.

Во внешних областях атома находятся отрицательно заряженные электроны, масса которых слишком мала, чтобы они могли мешать прохождению альфа-частиц. Хотя массы протона и альфа-частицы сравнимы с массой атома, и протон, и альфа-частицы — это голые атомные ядра. Они занимают такое маленькое пространство по сравнению с атомами, что, несмотря на большую массу, их также можно считать субатомными частицами.

С открытием ядра атома вновь встал вопрос о неделимости атома. Ядро — сердце атома, оно окружено и защищено облаком электронов, и никакие химические превращения его не затрагивают. Именно эта неизменность ядра была причиной того, что все полученные до 90-х годов XIX в. экспериментальные данные говорили о неделимости атома.

Однако изменения одного типа атом испытывает и при обычных химических реакциях: с

«поверхности» атома могут удалиться несколько электронов или же на этой «поверхности» могут разместиться несколько дополнительных электронов, хотя электронное облако как таковое может при этом сохраниться. Это открытие позволило окончательно решить проблему ионов, ставившую в тупик три поколения химиков.

Еще со времен Дальтона было известно, что разные атомы отличаются друг от друга массой (см. гл. 5), но чем обусловлено это различие? Как объяснить это различие, исходя из модели атома, предложенной Резерфордом? Ответить на этот вопрос помогло изучение рентгеновских лучей. Немецкий физик Маке Теодор Феликс Лауэ (1879—1960) в 1909 г. начал бомбардировать кристаллы рентгеновскими лучами. Благодаря этим экспериментам, признанными классическими, были установлены два существенных факта. Кристаллы состоят из атомов, образующих кристаллическую решетку, которая рассеивает рентгеновские лучи строго определенным образом. Теория рассеивания (или дифракции) рентгеновских лучей позволила связать *длину волны* рентгеновского излучения с параметрами элементарной ячейки кристалла.

Английский физик Чарльз Гловер Баркла

(1877—1944) сделал следующий важный шаг. Он установил, что при рассеивании рентгеновских лучей различными элементами образуются пучки рентгеновских лучей, которые проникают в вещество на характеристические величины. Каждый элемент создает особый набор рентгеновских лучей. В трубке Крукса источником таких рентгеновских лучей становился под действием пучка катодных лучей антикатод (который изготавливали из различных металлов). Другой английский физик, Генри Гвин Джефрис Мозли (1887—1915), используя в качестве антикатода различные элементы, в 1913 г. установил, что чем больше атомная масса элемента, тем меньше длина волны образующихся рентгеновских лучей. Эта обратная зависимость, доказывал Мозли, связана с величиной положительного заряда ядра атома. Чем больше заряд, тем короче длина волны рентгеновских лучей.

Исходя из длины волны, можно вычислить заряд ядра атома любого элемента. Таким образом в итоге удалось показать, что заряд ядра водорода равен +1, гелия +2, лития +3 и так далее вплоть до

урана [117], заряд ядра которого равен +92.

Величина заряда ядра получила название *порядкового номера элемента*, или *атомного номера*. Сразу же стало понятно, что, располагая элементы в порядке увеличения атомной массы, Менделеев по сути дела расположил элементы в порядке возрастания их атомных номеров. О тех двух случаях, когда он поместил атомы с большей массой впереди атомов с меньшей массой (см. гл. 8), поскольку эти атомы с меньшей массой тем не менее имеют больший порядковый номер, мы будем говорить особо.

На этом этапе, наконец, стало возможным заменить определение элемента, данное Бойлем. Согласно Бойлю, элемент — это вещество, которое нельзя разложить на более простые вещества, новое определение элемента звучит так: элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Впервые также стало возможным точно предсказать, сколько элементов еще осталось открыть. В 1913 г. все элементы с порядковыми номерами от 1 до 92 были уже открыты, кроме элементов с

---

[117] notes: ~ _edn117 ~

[117] Эти значения основаны на допущении, согласно которому заряд протона произвольно установлен равным +1, а заряд электрона равен -1.

порядковыми номерами 43, 61, 72, 75, 85, 87 и 91. В 1917 г. был открыт *протактиний* (порядковый номер 91), в 1923 г.— *гафний* (порядковый номер 72), а в 1925 г.— *рений* (порядковый номер 75). В результате в периодической таблице оставались только четыре незаполненные клетки, соответствующие элементам с порядковыми номерами 43, 61, 85 и 87. Оставалось открыть только четыре элемента, но сделать это не удалось еще и в 30-е годы (см. гл. 14).

Поскольку протон — единственная положительно заряженная частица, обнаруженная в ядре, то порядковый номер элемента равен числу протонов ядра. В ядре алюминия, порядковый номер которого 13, должно содержаться 13 протонов, но так как его атомная масса равна 27, то в его ядре, как было установлено позднее, должно содержаться еще 14 нейтронов. Нейтроны изменяют массу ядра, но не влияют на его заряд. В ядре атома натрия, порядковый номер которого 11, атомная масса 23, должно содержаться 11 протонов и 12 нейтронов. (И протоны, и нейтроны находятся в ядре, поэтому их называют *нуклонами*[118].)

---

[118] notes: ~ _edn118 ~

[118] От латинского nucleus — ядро.— Прим. перев.

В нормальном состоянии атом электрически нейтрален. Это означает, что каждому протону в ядре соответствует электрон, расположенный на периферии атома. Следовательно, число электронов в нейтральном атоме равно порядковому номеру. Так, в атоме водорода всего 1 электрон, в атоме натрия их 11, в атоме урана 92 и т. д. [119]

[119] notes: ~ _edn119 ~

[119] Положительные ионы образуются в результате потери электронов, а отрицательные ионы — в результате присоединения электронов. Следовательно, у иона натрия меньше электронов, чем у атома натрия, а у иона хлора их больше, чем у атома хлора.

Электронные оболочки

Когда два атома сталкиваются и вступают в реакцию, они или соединяются вместе, обобществляя свои электроны, или же вновь расходятся после перераспределения электронов. Именно это обобществление или перераспределение электронов и вызывает изменение свойств веществ, наблюдаемое при проведении химических реакций.

Кропотливое и тщательное изучение рентгеновских лучей показало, что и обобществление, и перераспределение электронов подчиняется какому-то определенному порядку, и в результате была выдвинута следующая гипотеза. Окружающие ядро атома электроны подразделяются на определенные группы и образуют так называемые *электронные оболочки*. Ближайшая к ядру атома оболочка получила название K-оболочка, а последующие оболочки были названы соответственно L-оболочка, M-оболочка, N-оболочка и т. д. Согласно этой гипотезе, на ближайшей к ядру оболочке могут располагаться только два электрона, на следующей L-оболочке — восемь, на M-оболочке — восемнадцать и т. д., т.

е. чем дальше оболочка удалена от ядра, тем больше электронов на ней может располагаться. Например, три электрона атома лития, одиннадцать электронов атома натрия и девятнадцать электронов атома калия распределяются по электронным оболочкам в следующем порядке: Li 2, 1; Na 2, 8, 1; K 2, 8, 8, 1.

У каждого атома щелочных металлов электроны распределяются таким образом, что внешнюю оболочку занимает только один электрон. Поскольку при столкновении атомов в контакт вступают именно внешние электронные оболочки, то следует ожидать, что число электронов на внешней оболочке и определяет химическую активность элемента. Элементы с аналогичными внешними электронными оболочками имеют сходные свойства, как, например, вышеупомянутые щелочные металлы.

Рассуждая таким образом, можно сказать, что щелочноземельные элементы (магний, кальций, стронций и барий) похожи друг на друга также по этой причине: у каждого из них на внешней оболочке по два электрона. На внешних оболочках атомов галогенов (фтора, хлора, брома и йода) по семь электронов, а на внешних оболочках инертных газов (неона, аргона, криптона и ксенона)

— по восемь.

Составляя периодическую таблицу, Менделеев, разумеется, сам того не зная, расположил элементы в соответствии со строением электронных оболочек их атомов.

В более тяжелых атомах, в которых число электронов все растет и растет, увеличивается число электронов на внутренних оболочках, но на внешней оболочке число электронов остается постоянным. Так, например, порядковые номера редкоземельных элементов лежат в пределах от 57 до 71 включительно. И хотя по мере продвижения по периодической таблице мы наблюдаем увеличение числа электронов на внешней оболочке, все редкоземельные элементы имеют по три электрона на внешней оболочке. Это тождество внешних оболочек объясняет, почему элементы этой группы так неожиданно оказались похожи друг на друга по свойствам.

Когда Менделеев составлял периодическую таблицу, он исходил из валентности элементов, поскольку о распределении в них электронов в то время ему еще ничего не было известно. Теперь вполне разумно было предположить, что валентность элемента определяется его электронной структурой.

Немецкий химик Рихард Абегг (1869—1910) в 1904 г. указал, что электронная структура инертных газов должна быть особенно устойчивой. Атомы инертных газов не проявляют тенденции к уменьшению или увеличению числа электронов на внешних электронных оболочках и поэтому не участвуют в химических реакциях. Можно было сделать вывод, что электронные оболочки инертных газов наиболее устойчивы, а другие атомы могут отдавать или принимать электроны, пока их электронная структура не станет такой же, как у ближайшего инертного газа.

Одиннадцать электронов натрия располагаются в порядке 2, 8, 1, а семнадцать электронов хлора — в порядке 2, 8, 7. Если натрий отдаст, а хлор примет один электрон, то первый приобретет элект ронную структуру неона (2, 8), а второй — электронную структуру аргона (2, 8, 8). Атом натрия, отдав отрицательно заряженный электрон, превращается в положительно заряженный ион натрия. Атом хлора, получив электрон, превращается в отрицательно заряженный ион хлора. Противоположно заряженные ионы под действием электрического притяжения стремятся соединиться. Именно это и предполагал Берцелиус столетие назад (см. гл. 7).

Приведенные рассуждения объясняют, почему валентность натрия должна быть равна 1. Натрий не может отдать больше одного электрона без нарушения устойчивой электронной структуры 2, 8. Атом хлора по той же причине не может принять больше одного электрона. В то же время кальций (электронная структура 2, 8, 8, 2) стремится отдать два электрона, а кислород (электронная структура 2, 6) стремится принять два электрона. У обоих этих элементов валентность равна 2.

Между прочим, в результате такого перехода электронов и происходит перенос заряда, и поэтому-то химические реакции могут служить источником электрического тока, как это показал Вольта более столетия назад (см. гл. 5).

В свете новых представлений о строении атома эквивалентная масса равна атомной массе элемента, деленной на его валентность (см. гл. 7), или, иными словами, деленном на число отдаваемых или принимаемых электронов.

Однако Абегг рассматривал только полный переход электронов от одного атома к другому, приводящий к образованию разноименно заряженных атомов, которые затем удерживаются вместе под действием электростатического притяжения, другими словами, Абегг рассматривал

электровалентность [120]. Два американских химика Джильберт Ньютон Льюис (1875—1946) и Ирвинг Ленгмюр (1881—1957) в период после 1916 г. независимо друг от друга расширили это понятие. Они, в частности, объяснили строение молекулы хлора. В молекуле хлора два атома хлора прочно связаны друг с другом. Никаких причин для перехода электрона от одного атома к другому, несомненно, не существует, и атомы хлора не могут удерживаться вместе под действием обычного электростатического притяжения. Теории межатомного притяжения Берцелиуса и Абегга не объясняют, как образуется такая молекула.

Льюис и Ленгмюр предположили, что в данном случае может происходить обобществление электронов: каждый атом «представляет в совместное пользование по одному электрону». Эти электроны остаются на внешних электронных оболочках обоих атомов. Следовательно, распределение электронов в молекуле хлора можно изобразить следующим образом: 2, 8, 6^1_1, 6, 8, 2 ($^1_1$ — пара совместно используемых электронов, входящих в электронные оболочки каждого из атомов) В ре-

[120] notes: ~ _edn120 ~

[120] См.: Развитие учения о валентности. Сб. под ред. В. И. Кузнецова.— М.: Химия, 1977, 248 с.

зультате атом хлора, входящий в молекулу хлора, характеризуется более стабильным распределением электронов (2, 8, 8), чем у отдельного атома хлора (2, 8, 7). Именно по этой причине молекула хлора намного менее реакционноспособна, чем отдельные атомы хлора, которые быстро объединяются в двухатомную молекулу.

Для того чтобы обобществленные электроны оставались на внешних электронных оболочках атомов, эти атомы должны оставаться в контакте друг с другом. Чтобы оторвать один такой атом от другого, необходима значительная энергия. Каждый атом, который образует химическое соединение в результате обобществления пары электронов, обладает валентностью 1. Этот тип валентности получил наименование *ковалентность*.

Теория Льюиса — Ленгмюра позволяет объяснить, как образуются связи между атомами углерода или между атомами углерода и атомами водорода в органических соединениях. Большинство органических молекул можно легко представить *электронными формулами*, в которых прежние штрихи формул Кекуле (см. гл. 7) — это обобществленные пары электронов.

Действительно, английскому химику Нэвилу

Винсенту Седжвику (1873—1955) в 20-х годах XX в. удалось распространить понятие ковалентности на неорганические соединения. В частности, он использовал его для координационных соединений Вернера (см. гл. 7), к которым было трудно применить обычные представления Кекуле.

Все подобные химические изменения затрагивают только электроны; протоны центрального ядра во всех случаях (кроме одного) надежно защищены. Исключение составляет лишь водород, ядро которого состоит из одного протона. Если атом водорода ионизуется в результате удаления единственного его электрона, то протон остается незащищенным.

В 1923 г. датский химик Иоганнес Николаус Бренстед (1879—1947) предложил новое определение кислот и оснований (см. гл. 5). Кислота, по определению Бренстеда,— это соединение, стремящееся отдать протон (или ион водорода), тогда как основание — это соединение, стремящееся присоединить протон. Эта новая точка зрения не только обобщила известные факты, удовлетворительно трактовавшиеся на основе старых представлений, но и позволила значительно расширить понятие кислот и оснований и использовать его в новых областях.

Физическая органическая химия

Начиная со времен Лавуазье химики могли предсказывать, в каком направлении пойдут те или иные быстрые ионные реакции относительно небольших молекул, и могли модифицировать эти реакции с целью их практического использования. Изучать сложные молекулы было гораздо труднее. Медленные реакции органических соединений также гораздо труднее поддавались анализу. Часто реакции могли идти несколькими путями, и направить реакцию по нужному пути химику позволяли его мастерство экспериментатора и интуиция, а не глубокое понимание процесса.

С появлением электронной модели атома химики-органики смогли по-новому взглянуть на область своих исследований. В конце 20-х годов XX в. английский химик Кристофер Ингольд (1893—1970) и ряд других химиков попытались подойти к органическим реакциям с позиций теории строения атома, объясняя взаимодействие молекул переходом электронов. В органической химии начали интенсивно использоваться методы физической химии. Важной дисциплиной

стала *физическая органическая химия*.

Однако попытки истолковать органические реакции только как результат перемещения электронов к особому успеху не привели.

В течение первой четверти XX в., с момента открытия электрона, считалось доказанным, что электрон представляет собой очень маленький жесткий шарик. Однако в 1923 г. французский физик Луи Виктор де Бройль (род. в 1892 г.) представил теоретическое обоснование того, что электроны (а также и все другие частицы) обладают волновыми свойствами. К концу 20-х годов XX в. эта гипотеза была подтверждена экспериментально.

Полинг (первым предположивший, что молекулы белков и нуклеиновых кислот имеют форму спирали, см. гл. 10) в начале 30-х Годов разработал методы, позволившие при рассмотрении органических реакций учитывать волновую природу электронов.

Он предположил, что обобществление пары электронов (по Льюису и Ленгмюру) можно трактовать как взаимодействие волн или перекрывание электронных облаков. Химической связи, изображаемой в структурной теории Кекуле чертой, в новых представлениях соответствует

область максимального перекрывания электронных облаков. При этом оказалось, что перекрывание электронных облаков иногда происходит не только в единственном направлении, изображаемом валентной связью в структурной формуле. Иначе говоря, истинную структуру молекулы нельзя представить даже приближенно никакой структурной формулой в отдельности. Ее можно, однако, рассматривать как промежуточную между несколькими гипотетическими структурами, как «резонансный гибрид» этих структур. Важно отметить, что энергия такой реальной молекулы ниже, чем можно было бы ожидать на основании любой отдельной резонансной «классической» структуры. Про такие молекулы говорят, что они «стабилизированы резонансом», хотя резонанс в данном случае, конечно, не реальное физическое явление, а удобная теоретическая концепция для объяснения устойчивости и свойств некоторых молекул.

Теория резонанса [121] оказалась особенно полезной для понимания строения бензола, еще со

---

[121] notes: ~ _edn121 ~

[121] Здесь и далее автор чрезмерно преувеличивает роль концепции резонанса, не упоминая о ее недостатках. Критический анализ теории резонанса см. Реутов О. А. Теоретические основы органической химии, изд. МГУ, 1964, стр. 94—98, а также Хюккель В. Химическая связь. Пер. с англ.— М.: ИЛ, 1959.— Прим. ред.

времен Кекуле (см. гл. 7) приводившего химиков в замешательство. Формулу бензола обычно изображали в виде шестиугольника с чередующимися одинарными и двойными связями. Однако бензол почти полностью лишен свойств, характерных для соединений с двойными связями. [122]

Но для бензола можно написать вторую, совершенно равноценную формулу Кекуле, в которой простые и двойные связи поменяются местами по сравнению с первой формулой. Реальная молекула бензола описывается как резонансный гибрид двух структур Кекуле; электроны, ответственные за образование двойных связей, делокализованы, «размазаны» по кольцу, так что все связи между атомами углерода в бензоле равноценны и являются промежуточными между классическими одинарными и двойными связями. Именно в этом состоит причина повышенной стабильности и особенностей химического поведения бензола.

Кроме строения бензола представления о волновых свойствах электронов помогли объяснить и другие вопросы. Поскольку четыре электрона,

---

[122] notes: ~ _edn122 ~

[122] Об историческом значении теории резонанса см.: Быков Г. В. История органической химии. Структурная теория. Физическая органическая химия. Расчетные методы.— М.: Химия, 1976, 360 с.

находящиеся на внешней оболочке углеродного атома, энергетически не вполне эквивалентны, можно было бы допустить, что и связи, образующиеся между углеродным и соседними с ним атомами, несколько различаются в зависимости от того, какие из электронов участвуют в образовании той или иной связи.

Однако оказалось, что четыре электрона, подобно волнам, взаимодействуют друг с другом и образуют четыре «средние» связи, которые полностью эквивалентны и направлены к вершинам тетраэдра, как в тетраэдрическом атоме Вант-Гоффа — Ле Беля.

Одновременно резонанс помог объяснить строение группы необычных соединений, с которыми химики впервые столкнулись в начале XX в. В 1900 г. американский химик Мозес Гомберг (1866—1947) пытался получить гексафенилэтан — соединение, в молекуле которого два атома углерода соединены с шестью бензольными кольцами (по три на каждый атом углерода) [123].

Вместо этого соединения Гомберг получил окрашенный раствор какого-то весьма реакци-

[123] notes: ~ _edn123 ~

[123] См.: Кошкин Л. В., Мусабеков Ю. С. Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах.— М.: Наука, 1967, 216 с.

онноспособного соединения. По ряду причин Гомберг считал, что он получил *трифенилметил* — «полумолекулу», состоящую из углеродного атома и трех бензольных колец, в которой четвертая связь атома углерода ненасыщенна.

Это соединение напоминало один из тех радикалов, представление о которых было введено в XIX в. для объяснения строения органических соединений (см. гл. 6). Однако, в отличие от радикалов старой теории, обнаруженная Гомбергом молекула существовала в изолированном виде, а не как фрагмент другого соединения, поэтому она была названа *свободным радикалом*.

С развитием электронных представлений о химической связи стало ясно, что в свободных радикалах, например в *трифенилметиле*, ненасыщенной связи (в терминах теории Кекуле) в рамках новых представлений соответствует неспаренный электрон. Обычно такие молекулы с неспаренным электроном исключительно реакционноспособны и быстро превращаются в другие вещества.

Однако если молекула плоская и симметричная (как молекула трифенилметила), то неспаренный электрон может «размазаться» по всей молекуле, что приведет к стабилизации радикала.

Когда к изучению органических реакций подошли с позиций теории электронного строения, стало очевидно, что реакции часто включают стадию образования свободных радикалов. Такие свободные радикалы, как правило, не стабилизированные за счет резонанса существуют только непродолжительное время и образуются всегда с трудом. Именно из-за сложности образования промежуточных свободных радикалов большинство органических реакций протекают так медленно.

Во второй четверти XX в. химики-органики стали все глубже проникать в суть органических реакций, и изучив механизм реакций, постигнув само существо процесса, смогли синтезировать такие молекулы, сложность которых поражала химиков более ранних поколений.

Однако представления теории резонанса применимы не только в органической химии. Основываясь на старых представлениях, нельзя, в частности, четко объяснить строение молекул бороводородов. У атома бора слишком мало валентных электронов, чтобы образовалось требуемое число связей. Если же принять, что электроны соответствующим образом «размазаны», то можно предложить приемлемую

структуру молекул.

Хотя с момента открытия инертных газов считалось, что они ни в какие реакции не вступают, в 1932 г. Полинг высказал предположение, что атомы этих газов должны образовывать связи.

Первоначально это предположение Полинга прошло незамеченным, но в 1962 г. в результате реакции инертного газа ксенона с фтором был получен *фторид ксенона*. Вскоре вслед за ним был получен ряд других соединений ксенона с фтором и кислородом, а также соединения радона и криптона. [124]

[124] notes: ~ _edn124 ~

[124] См. также кн.: Быков Г. В. История электронных теорий органической химии.— М.: Изд-во АН СССР, 1963, 423 с.

Период полураспада

Изучение строения атома привело к новому пониманию проблемы, но одновременно перед учеными встал ряд новых вопросов.

В 1900 г. Крукс (см. гл. 12) обнаружил, что свежеприготовленные соединения чистого урана обладают только очень незначительной радиоактивностью и что с течением времени радиоактивность этих соединений усиливается. К 1902 г. Резерфорд и его сотрудник английский химик Фредерик Содди (1877—1956) [125]высказали предположение, что с испусканием альфа-частицы природа атома урана меняется и что образовавшийся новый атом дает более сильное излучение, чем сам уран (таким образом, здесь учитывалось наблюдение Крукса). Этот второй атом в свою очередь также расщепляется, образуя еще один атом. Действительно, атом урана порождает целую серию радиоактивных элементов — *радиоактивный ряд*, включающий радий и полоний (см. разд. «Порядковый номер»)

---

[125] notes: ~ _edn125 ~

[125] См.: Кривомазов А. Н. Фредерик Содди. 1877—1956.— М.: Наука, 1978, 208 с.

и заканчивающийся свинцом, который не является радиоактивным. Именно по этой причине радий, полоний и другие редкие радиоактивные элементы можно найти в урановых минералах. Второй радиоактивный ряд также начинается с урана, тогда как третий радиоактивный ряд начинается с тория.

Уместно спросить, почему радиоактивные элементы, постоянно распадаясь, все же продолжают существовать? В 1904 г. этот вопрос разрешил Резерфорд. Изучая скорость радиоактивного распада, он показал, что после определенного периода, различного для разных элементов, распадается половина данного количества того или иного радиоактивного элемента. Этот период, характерный для каждого отдельного типа радиоактивного вещества, Резерфорд назвал *периодом полураспада* (рис. 22).

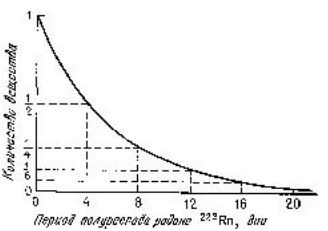


Рис. 22. Период полураспада радона определя-

ют, измеряя через равные промежутки времени количество оставшегося вещества. Полученная зависимость представляет собой «затухающую» экспоненциальную кривую $y=e^{-ax}$.

Период полураспада радия составляет, например, немногим менее 1600 лет. На протяжении геологических эпох любое количество радия в земной коре, конечно же, давно бы исчезло, если бы оно постоянно не пополнялось в результате распада урана. То же самое можно сказать и о других продуктах распада урана, в том числе и о таких, период полураспада которых измеряется долями секунды.

Период полураспада самого урана составляет 4 500 000 000 лет. Это громадный период времени, и за всю историю Земли распасться могла лишь часть первоначальных запасов урана. Торий распадается еще медленнее: его период полураспада составляет 14 000 000 000 лет.

Такие огромные промежутки времени можно определить только путем подсчета числа альфа-частиц, испускаемых данной массой урана (или тория). Резерфорд подсчитывал альфа-частицы, регистрируя небольшие вспышки, возникающие при соударении альфа-частиц с экраном из сульфида цинка (т. е. при помощи так называемого

сцинтилляционного счетчика).

Появление каждой новой альфа-частицы означало, что распался еще один атом урана, так что Резерфорд мог определить, сколько атомов распадается в секунду. Исходя из используемой им массы урана, Резерфорд определил общее число атомов урана. Располагая такими данными, было уже нетрудно рассчитать время, необходимое для распада половины имеющегося количества урана. Как выяснилось, речь идет о миллиардах лет.

Распад урана — настолько постоянный и характерный процесс, что его можно использовать для определения возраста Земли. В 1907 г. американский химик Бертрам Борден Болтвуд (1870—1927) предположил, что при такого рода определениях можно руководствоваться содержанием свинца в урановых минералах. Если предположить, что весь свинец в минералах появился в результате распада урана, то легко вычислить, сколько на это потребовалось времени. С помощью этого метода удалось определить, что возраст твердой земной коры исчисляется по крайней мере четырьмя миллиардами лет.

Тем временем Содди продолжал описывать изменения атома, вызываемые отдачей им субатомных частиц. Если атом теряет альфа-частицу

(заряд +2), общий заряд его ядра уменьшается на два и элемент перемещается в периодической таблице на две клетки влево.

Если атом теряет бета-частицу (электрон с зарядом -1), то ядро приобретает дополнительный положительный заряд [126] и элемент перемещается в периодической таблице на одну клетку вправо. Если атом испускает гамма-лучи (незаряженные), то запас энергии при этом меняется, но состав частиц не затрагивается, так что он остается тем же самым элементом.

Руководствуясь этими правилами, химики смогли обстоятельно изучить многие радиоактивные ряды.

---

[126] notes: ~ _edn126 ~

[126] Во времена Содди считали, что в ядре имеются электроны и потеря ядром бета-частицы оставляет неуравновешенным дополнительный протон и, следовательно, увеличивает положительный заряд. В настоящее время принято считать, что ядро содержит только протоны и нейтроны. Электрон же образуется и выталкивается, когда нейтрон преобразуется в протон, так как увеличение положительного заряда эквивалентно потере путем выбрасывания отрицательного заряда.

Изотопы

С открытием радиоактивных элементов перед учеными встала серьезная проблема: что делать с различными продуктами распада урана и тория? Их открывали десятками, а в периодической таблице оставалось максимум только девять мест (от полония с порядковым номером 84 до урана с порядковым номером 92), на которые их можно было бы поместить.

Так, атом урана (порядковый номер 92) испускает альфа-частицу. Порядковый номер нового элемента, согласно правилу Содди, 90. Это означает, что атом урана должен образовать атом тория. Однако период полураспада обычного тория измеряется 14 миллиардами лет, тогда как период полураспада тория, полученного из урана, составляет всего 24 дня.

Различия наблюдаются даже при получении нерадиоактивных элементов. Например, Ричарду (специалисту по атомным массам, см. гл. 5) в 1913 г. удалось показать, что атомная масса свинца, полученного в результате распада урана, несколько отличается от атомной массы обычного свинца.

У Содди хватило решимости предположить, что одному и тому же месту в периодической таблице может соответствовать более одного вида атомов. Место номер 90 могут занимать различные разновидности тория, место номер 82 — различные разновидности свинца и т. д. Содди назвал эти разновидности атомов, занимающие одно и то же место в таблице, *изотопами* (от греческого tópos — место).

Изотопы, занимающие одно и то же место таблицы, должны иметь один и тот же порядковый номер и, следовательно, одно и то же число протонов в ядре и одно и то же число электронов на оболочках. Изотопы элемента должны обладать одинаковыми химическими свойствами, так как эти свойства зависят от числа и расположения в атомах электронов.

Но как в таком случае объяснить различие в радиоактивных свойствах и в атомных массах?

В прошлом веке Праут выдвинул свою знаменитую гипотезу (см. гл. 5), согласно которой все атомы составлены из водорода, так что все элементы должны иметь целочисленные атомные массы. Однако, как выяснилось, большинство атомных масс являются нецелочисленными, и этот факт, казалось, опровергал гипотезу.

Но, согласно новым представлениям о строении атома, атом имеет ядро, состоящее из протонов (и нейтронов). Протоны и нейтроны примерно равны по массе, и, следовательно, массы всех атомов должны быть кратными массе атома водорода (состоящего из одного протона). Гипотеза Праута возродилась, зато вновь возникли сомнения относительно того, какими должны быть атомные массы.

В 1912 г. Дж. Дж. Томсон (который, как мы уже говорили выше, открыл электрон) подверг лучи положительно заряженных ионов неона воздействию магнитного поля. Магнитное поле заставляло ионы отклоняться, и в результате этого они попадали на фотопластинку. Если бы все ионы были одинаковыми по массе, то они все отклонились бы магнитным полем на один и тот же угол, и на фотопленке появилось бы обесцвеченное пятно. Однако в результате этого эксперимента Томсон получил два пятна, одно из которых было примерно в десять раз темнее другого. Сотрудник Томсона Фрэнсис Уильям Астон (1877—1945), усовершенствовавший позднее этот прибор, подтвердил правильность полученных данных. Аналогичные результаты были получены и для других элементов. Этот прибор,

позволявший разделять химически подобные ионы на пучки ионов с разной массой, получил название *масс-спектрографа*.

Величина отклонения одинаково заряженных ионов в магнитном поле зависит от массы этих ионов; ионы с большей массой отклоняются меньше, и наоборот. Таким образом, опыты Томсона и Астона показали, что существуют два вида атомов неона. У одного типа атомов *массовое число* равно 20, у другого — 22. В результате определения относительной черноты пятен было установлено, что содержание неона-20 в 10 раз больше, чем неона-22. Позднее было обнаружено также наличие небольшого количества неона-21. Если, рассчитывая атомную массу неона, исходить из этих данных, то окажется, что она равна примерно 20.2.

Другими словами, масса отдельных атомов представляет собой целое число, кратное массе атома водорода [127], но атомная масса отдельного элемента — это среднее атомных масс составляющих его атомов, и поэтому она может и не быть

---

[127] notes: ~ _edn127 ~

[127] В действительности масса атома не совсем кратна массе атома водорода. Небольшие отклонения в массе не имеют значения для химии, но имеют отношение к той огромной энергии, заключенной в ядрах, которая позволила создать атомную бомбу и перейти к атомной энергетике (см. гл. 11).

целым числом.

Средняя атомная масса элемента с большим числом изотопов в некоторых случаях может оказаться больше, чем средняя атомная масса элемента с более высоким порядковым номером. Например, у теллура, порядковый номер которого 52, насчитывается семь изотопов. Из них два самых тяжелых изотопа — теллур-126 и теллур-128 — являются наиболее распространенными. Следовательно, атомная масса теллура приближается к 127.6. Порядковый номер йода 53, т. е. на единицу больше, чем у теллура. Но у йода только один изотоп — йод-127, и, следовательно, его атомная масса 127. Когда Менделеев в своей периодической таблице поместил йод за теллуром и тем нарушил порядок, диктуемый атомной массой, он, не зная этого, следовал зарядам ядер, т. е. физической сущности периодического закона.

Приведем еще один подобный пример. У калия (порядковый номер 19) три изотопа — калий-39, калий-40 и калий-41, но наиболее распространен самый легкий изотоп — калий-39. В результате атомная масса калия 39.1. Порядковый номер аргона 18, и у него также три изотопа — аргон-36, аргон-38 и аргон-40, однако наиболее распространен самый тяжелый изотоп — аргон-40. В

результате атомная масса аргона равна примерно 40.

Пользуясь масс-спектрографом, можно измерять массы отдельных изотопов и определять содержание этих изотопов. Получив же такие данные, можно рассчитать усредненную атомную массу элемента. Точность такого метода определения атомной массы намного выше, чем у химических методов.

Различные изотопы данного элемента имеют одинаковые заряды ядер, но разные массовые числа. Следовательно, в ядрах различных изотопов содержится одинаковое число протонов, но различное число нейтронов. У неона-20, неона-21 и неона-22 по 10 протонов в ядре, порядковый номер всех этих изотопов 10, и электроны распределены по оболочкам так: 2, 8. Однако в ядре неона-20 содержится 10 протонов плюс 10 нейтронов, в ядре неона-21 — 10 протонов плюс 11 нейтронов, а в ядре неона-22 -10 протонов плюс 12 нейтронов.

Большинство элементов (но не все) содержат изотопы. В 1935 г. американский физик Артур Джеффри Демпстер (1886—1950) установил, например, что природный уран, атомная масса которого (238.07) весьма близка целому числу,

представляет собой смесь двух изотопов. Один из изотопов содержится в преобладающем (99.3%) количестве. Ядра этого изотопа состоят из 92 протонов и 146 нейтронов, т. е. общее массовое число равно 238. Это уран-238. Содержание другого изотопа, урана-235, составляет всего 0.7%; в ядре этого изотопа на три нейтрона меньше.

Поскольку радиоактивные свойства зависят от строения атомного ядра, а не от электронного окружения, изотопы одного элемента могут иметь похожие химические свойства и совершенно различную радиоактивность. В то время как период полураспада урана-238 равен 4 500 000 000 лет, период полураспада урана-235 составляет только 700 000 000 лет [128]. Оба эти элемента — первые элементы двух отдельных радиоактивных рядов.

Существовали теоретические предпосылки, позволяющие предположить, что и водород — простейший из элементов — также может иметь пару изотопов. Ядра обычных атомов водорода состоят из одного протона, т. е. обычный водород

---

[128] notes: ~ _edn128 ~

[128] Этими же причинами объясняется также различие в периодах полураспада природного тория (торий-232) и тория, полученного в результате распада урана (торий-234), о котором говорилось в начале главы.

— это водород-1. В 1931 г. американский химик Гарольд Клэйтон Юри (1893—1980) предположил, что более тяжелый изотоп водорода, если он существует, должен кипеть при более высокой температуре, испаряться более медленно, накапливаясь в остатке.

Пытаясь обнаружить этот более тяжелый изотоп водорода, Юри начал медленно выпаривать четыре литра жидкого водорода. И в последнем кубическом сантиметре водорода Юри действительно нашел несомненные признаки присутствия водорода-2 — изотопа, ядро которого содержит один протон и один нейтрон. Водород-2 был назван *дейтериом*.

Не составил исключения и кислород. В 1929 г. американскому химику Уильямсу Фрэнсису Джиоку (род. в 1895 г.) удалось показать, что кислород имеет три изотопа. Наиболее распространен кислород-16, на его долю приходится около 99.8% всех атомов. В ядре кислорода-16 8 протонов и 8 нейтронов. В ядре кислорода-18, второго по распространенности изотопа, 8 протонов и 10 нейтронов, в ядре кислорода-17, который обнаружен лишь в следовых количествах, 8 протонов и 9 нейтронов.

Это создало проблему. Еще со времен Берцели-

уса атомные массы элементов рассчитывались при допущении, что атомная масса кислорода равна 16.0000 (см. гл. 5). Но атомная масса кислорода могла быть только рассчитанной средней атомной массой трех изотопов, а соотношение изотопов кислорода могло от образца к образцу сильно меняться.

Физики начали определять атомные массы исходя из атомной массы кислорода-16, равной 16.0000. В результате был получен ряд величин (*физическая атомная масса*), которые на очень небольшую постоянную величину превышали те величины, которыми пользовались и которые постепенно уточняли на протяжении всего XIX в. (*химические атомные веса*).

В 1961 г. международные организации как химиков, так и физиков согласились принять за стандарт атомную массу углерода-12, приняв ее равной точно 12.0000. Атомные массы элементов, рассчитанные с учетом нового стандарта, почти точно совпадают со старыми химическими атомными весами, и, кроме того, новый стандарт связан только с одним изотопом, а не плеядой изотопов.

Глава 14
Ядерные реакции

Новые превращения

После того как стало очевидно, что атом состоит из более мелких частиц, которые произвольно перегруппировываются при радиоактивных преобразованиях, следующий шаг казался почти предопределенным.

Человек научился с помощью обычных химических реакций по своему усмотрению перестраивать молекулы. Почему бы не попытаться перестраивать ядра атомов, используя *ядерные реакции*? Протоны и нейтроны связаны гораздо прочнее, чем атомы в молекуле, и обычные методы, используемые для проведения обычных химических реакций, естественно, к успеху не приведут. Но ведь можно попытаться разработать новые методы.

Первый шаг в этом направлении был сделан Резерфордом [129]; он бомбардировал различные газы альфа-частицами и обнаружил, что каждый раз, когда альфа-частица ударяет в ядро атома, она нарушает его структуру (рис. 23).

---

[129] notes: ~ _edn129 ~

[129] См.: Старосельская-Никитина О. А. Эрнест Резерфорд (1871 -1937).— М.: Наука, 1967, 316 с.

В 1919 г. Резерфорд уже смог показать, что альфа-частицы могут выбивать протоны из ядер азота и объединяться с тем, что останется от ядра. Наиболее распространенным изотопом азота является азот-14, в ядре которого содержится 7 протонов и 7 нейтронов. Если из этого ядра выбить протон и добавить 2 протона и 2 нейтрона альфа-частицы, то получится ядро с 8 протонами и 9 нейтронами, т. е. ядро кислорода-17. Альфа-частицу можно рассматривать как гелий-4, а протон — как водород-1. Таким образом, Резерфорд первым успешно провел искусственную ядерную реакцию:

Азот-14 + гелий-4 → кислород-17 + водород-1

Преобразовав один элемент в другой, он осуществил трансмутацию. Так, в XX в. осуществилась самая заветная мечта алхимиков.

В последующие пять лет Резерфорд провел серию других ядерных реакций с использованием альфа-частиц. Однако возможности его были ограничены, поскольку радиоактивные элементы давали альфа-частицы только со средней энергией. Необходимы были частицы с гораздо большими энергиями.

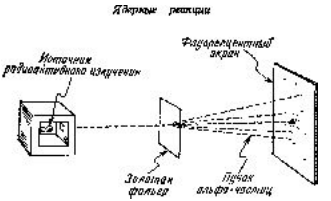


Рис. 23. Схема опыта Резерфорда. Испускаемые альфа-частицы отклоняются при прохождении через золотую фольгу; величина отклонения фиксируется при соударении частиц с флуоресцентным экраном.

Физики принялись за создание устройств, предназначенных для ускорения заряженных частиц в электрическом поле. Заставив частицы двигаться с ускорением, можно было повысить их энергию. Английский физик Джон Дуглас Кокрофт (1897—1967) совместно со своим сотрудником ирландским физиком Эрнестом Томасом Синтоном Уолтоном (род. в 1903 г.) первыми разработали идею ускорителя, позволявшего получать частицы с энергией, достаточной для осуществления ядерной реакции. В 1929 г. такой ускоритель был построен. Спустя три года эти же физики бомбардировали атомы лития ускоренными протонами и получили альфа-частицы. Эту ядерную реакцию можно записать следующим

образом:

Водород-1 + литий-7 → гелий-4 + гелий-4

В ускорителе Кокрофта — Уолтона и ряде других подобных ускорителей частицы перемещались по прямолинейной траектории. Получить в таком ускорителе частицы с высокой энергией можно было только при достаточной длине пути частиц, поэтому ускорители такого типа были чрезвычайно громоздки. В 1930 г. американский физик Эрнест Орландо Лоуренс (1901—1958) предложил ускоритель, в котором частицы двигались по слабо расходящейся спирали. Этот относительно небольшой *циклотрон* мог давать частицы с крайне высокой энергией.

Первый очень маленький циклотрон Лоуренса является предшественником современных гигантских установок в полкилометра в окружности, которые используются в поисках ответов на сложнейшие вопросы, связанные со строением материи.

В 1930 г. английский физик Пауль Адриен Моррис Дирак (род. в 1902 г.) теоретически обосновал предположение о том, что и протоны и электроны должны иметь свои *античастицы*. *Антиэлектрон* должен обладать массой электрона, но должен быть заряжен положительно,

антипротон должен обладать массой протона, но быть заряжен отрицательно.

Антиэлектрон был обнаружен в 1932 г. американским физиком Карлом Дэвидом Андерсоном (род. в 1905 г.) во время исследования космических лучей [130]. Когда космические лучи сталкиваются с ядрами атомов в атмосфере, то при этом образуются частицы, которые отклоняются в магнитном поле на такой же угол, что и электроны, но в противоположном направлении. Частицы такого рода Андерсон назвал *позитронами*.

Антипротон не удавалось обнаружить еще в течение четверти столетия. Поскольку масса антипротона в 1836 раз больше массы антиэлектрона, то для образования антипротона требуется в 1836 раз больше энергии, и поэтому до 50-х годов XX в. это превращение было неосуществимо. В 1955 г. американским физикам Эмилио Сегре (род. в 1905 г.) и Оуэну Чемберлену (род. в 1920 г.) удалось, используя мощные ускорители, получить и обнаружить антипротон.

Было установлено, что могут существовать та-

---

[130] notes: ~ _edn130 ~

[130] Космические лучи состоят из частиц, проникающих в атмосферу Земли из космического пространства. Эти частицы, главным образом протоны, разгоняются до почти невообразимых энергий электрическими полями звезд и самой галактики.

кие своеобразные атомы, у которых отрицательно заряженные ядра, содержащие антипротоны, окружены положительно заряженными позитронами. Естественно, что такое *антивещество* не может долго существовать ни на Земле, ни, вероятно, даже в пределах нашей Галактики, поскольку при контакте вещества с антивеществом они аннигилируют (уничтожаются), высвобождая огромное количество энергии. И все-таки астрономы задаются вопросом, не могут ли существовать Галактики, построенные из антивещества? Если такое возможно, то обнаружить такие Галактики будет очень трудно.

Искусственная радиоактивность

В результате успешного проведения первых ядерных реакций были получены уже известные, встречающиеся в природе изотопы. Однако полученные таким образом нейтронно-протонные комбинации могли отличаться от комбинаций, характерных для природных изотопов. Ведь первые органические молекулы, синтезированные химиками, отличались от молекул природных соединений (см. гл. 6). Нейтронно-протонные комбинации нового типа были получены в 1934 г. французскими физиками супругами Фредериком Жолио-Кюри (1900—1958) и Ирен Жолио-Кюри (1897—1956) (дочь известных физиков супругов Кюри, прославившихся открытием радия, см. гл. 13).

Супруги Жолио-Кюри бомбардировали алюминий альфа-частицами, и при этом выяснили, что алюминий продолжает испускать частицы и после окончания бомбардировки. В результате проведенных исследований были открыты алюминий-27 (13 протонов плюс 14 нейтронов) и фосфор-30 (15 протонов плюс 15 нейтронов).

Но фосфор, встречающийся в природе, имеет

только одну разновидность атомов — фосфор-31 (15 протонов плюс 16 нейтронов), следовательно, фосфор-30 — искусственный изотоп. Причина, по которой этот изотоп не встречается в природе, очевидна: период полураспада фосфора-31 составляет всего 14 дней. Излучение именно этого изотопа и наблюдали супруги Жолио-Кюри.

Супруги Жолио-Кюри первыми открыли явление *искусственной радиоактивности*. К настоящему времени получено более тысячи радиоактивных изотопов, не встречающихся в природе. У каждого элемента имеется один или несколько радиоактивных изотопов. Один радиоактивный изотоп имеется даже у водорода; период полураспада водорода-3, называемого также *тритием*, составляет 12 лет.

В 1940 г. американский химик Мартин Д. Камен (род. в 1913 г.) открыл необычный радиоактивный изотоп углерода — углерод-14. Некоторое количество этого изотопа образуется в атмосфере в результате бомбардировки азота космическими лучами. Это означает, что все живые существа, в том числе и мы, постоянно вдыхаем некоторое количество углерода-14, который потом попадает в ткани. Американский химик Уиллард Фрэнк Либби (род. в 1908 г.) предложил определять

возраст археологических находок, исходя из содержания углерода-14. Аналогичный метод используется при определении возраста земной коры: его определяют, исходя из содержания урана и свинца. Таким образом, химия пришла на помощь историкам и археологам.

Осуществляя синтез химических веществ, можно часть обычных изотопов заменить на редкие стабильные изотопы. Например, водород-1 можно заменить на водород-2, углерод-12 — на углерод-13, азот-14 — на азот-15, а кислород-16 — на кислород-18. С помощью таких *меченых соединений* можно изучать механизмы реакций, происходящих в живых тканях. Новатором в такого рода работе был американский биохимик Рудольф Шонхеймер (1898—1941), который, используя водород-2 и азот-15, провел важные исследования жиров и белков. После окончания второй мировой войны такие изотопы стали более доступны, что позволило провести более тщательное изучение механизмов реакций. Примером того, какую роль могут сыграть изотопы, служит работа американского биохимика Мелвина Келвина (род. в 1911 г.). В 50-х годах XX в. он применил углерод-14 для изучения механизма реакций фотосинтеза. Работу эту Келвин про-

делал с такой обстоятельностью, которая всего лишь двадцать лет назад считалась совершенно невозможной.

Вслед за искусственными изотопами физикам удалось получить и искусственные элементы. В 1937 г. изобретатель циклотрона Лоуренс провел бомбардировку образца молибдена (порядковый номер 42) дейтронами (ядра водорода-2), после чего отправил этот образец Сегре в Рим (Позднее Сегре переехал в США и уже там открыл антипротон.) Сегре тщательно изучил образец и обнаружил, что он содержит следы нового радиоактивного вещества — как впоследствии выяснилось, элемента с порядковым номером 43. К этому времени элемент еще не был открыт в природе (несмотря на несколько не подтвердившихся известий), и поэтому его назвали *технецием* (от греческого — искусственный).

Со временем были заполнены три оставшихся в периодической таблице пробела (см. гл. 8). В 1939 и 1940 гг. были открыты элементы номер 87 (*франций*) и номер 85 (*астат*), а в 1947 г.— элемент номер 61 (*прометий*). Все эти элементы радиоактивны.

Астат и франций образуются из урана в очень малых количествах; по-видимому, именно по

этой причине их не удалось открыть раньше. Технеций и прометий образуются в еще меньших количествах. Это единственные элементы с порядковыми номерами меньше 84, не имеющие стабильных изотопов.

Трансурановые элементы

Вначале бомбардировка атомных ядер велась положительно заряженными частицами: протонами, дейтронами и альфа-частицами. Поскольку одноименно заряженные частицы отталкиваются, то положительно заряженные ядра атомов отталкивают положительно заряженные частицы, и заставить движущиеся с большей скоростью частицы преодолеть отталкивание и столкнуться с ядром, весьма сложно, так что ядерные реакции трудно осуществимы.

С открытием нейтрона (см. гл. 12) у химиков появились новые возможности. Нейтроны представляют собой незаряженные частицы, и атомные ядра их не отталкивают. Направив нейтрон в нужном направлении, его легко можно заставить столкнуться с ядром.

Итальянский физик Энрико Ферми (1901—1954) первым обстоятельно изучил бомбардировку нейтронами. Свою работу он начал почти сразу же, как только узнал об открытии нейтрона. Он обнаружил, что пучок нейтронов инициирует ядерные реакции особенно эффективно, если он проходит через воду или парафин. Легкие атомы

этих веществ при каждом столкновении поглощают некоторое количество энергии нейтронов, но самих нейтронов при этом не поглощают. Следовательно, нейтроны замедляются настолько, что в конечном итоге движутся со скоростью обычных молекул, находящихся при комнатной температуре. Такие *тепловые нейтроны* находятся вблизи отдельных ядер в течение секунды или немногим более, следовательно, вероятность того, что ядро поглотит нейтрон, в этом случае выше, чем при бомбардировке быстрыми нейтронами.

Когда атомное ядро поглощает нейтрон, оно необязательно становится новым элементом; при этом может образоваться просто более тяжелый изотоп. Так, если кислород-16 приобретает нейтрон (массовое число 1), то он становится кислородом-17. Однако, присоединяя нейтрон, элемент может превратиться в радиоактивный изотоп. В этом случае элемент обычно распадается с излучением бета-частицы, а согласно правилу Содди, это означает, что он становится элементом, занимающим более высокое место в периодической таблице. Таким образом, если кислород-18 получает нейтрон, то он превращается в радиоактивный кислород-19. Этот изотоп

излучает бета-частицу и становится стабильным фтором-19. Таким образом, бомбардируя кислород нейтронами, его можно превратить во фтор.

В 1934 г. Ферми занялся бомбардировкой урана нейтронами с тем, чтобы узнать, нельзя ли получить атомы с большей массой, чем уран (*трансурановые элементы*) [131]. В то время у урана был наибольший порядковый номер в периодической таблице, но возможно, что у элементов с большими порядковыми номерами слишком короткий период полураспада.

Сначала Ферми действительно подумал, что он синтезировал элемент о номером 93, но результаты эксперимента оказались очень запутанными и привели к еще более драматическому повороту, что будет описано чуть позднее. Именно эти разработки отвлекли на несколько лет внимание ученых от изучения возможностей получения трансурановых элементов.

В 1940 г. американский физик Эдвин Маттисон Макмиллан (род. в 1907 г.) и его коллега химик Филипп Ходж Эйблсон (род. в 1913 г.), проводя нейтронную бомбардировку урана, действительно обнаружили новый тип атома — атом с

[131] notes: ~ _edn131 ~

[131] См.: Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы.— М.: Атомиздат, 1969, 271 с.

порядковым номером 93, который они назвали *нептунием*. Период полураспада даже наиболее долгоживущего изотопа нептуния-237 составляет немногим более двух миллионов лет, т. е. содержавшийся когда-то в земной коре нептуний должен уже давно распасться. Нептуний-237 — первый элемент четвертого радиоактивного ряда.

Затем, в 1941 г., Макмиллан и американский физик Гленн Теодор Сиборг (род. в 1912 г.) получили и идентифицировали *плутоний* — элемент с порядковым номером 94. Группа ученых Калифорнийского университета, возглавляемая Сиборгом, на протяжении последующих десяти лет выделила более полудюжины элементов, в том числе *америций* (номер 95), *кюрий* (номер 96), *берклий* (номер 97), *калифорний* (номер 98), *эйнштейний* (номер 99) и *фермий* (номер 100).

Однако получать каждый следующий элемент становилось все труднее и труднее, и выделить его удавалось все в меньших и меньших количествах. Более того, период полураспада каждого последующего элемента оказывался короче, чем у предыдущего, так что каждый новый элемент после получения все быстрее и быстрее распадался. Несмотря на это в 1955 г. был получен *менделевий*

(номер 101), в 1957 г. — *нобелий* (номер 102), в 1961 г. — лоуренсий (номер 103). В 1964 г. советские физики сообщили о получении (микроколичеств) элемента с порядковым номером 104 [132].

Сиборг и его группа установили, что трансурановые элементы похожи друг на друга, как похожи друг на друга редкоземельные элементы (см. гл. 8). Объясняется это сходство теми же самыми причинами: новые электроны размещаются на внутренних электронных оболочках, а внешняя электронная оболочка с тремя электронами остается неизменной. Первый ряд элементов, начинающийся с лантана (порядковый номер 57), получил название ряда *лантаноидов*, а более новый, начинающийся с актиния (порядковый номер 89) — рядом *актиноидов*.

С открытием лоуренсия были получены все актиноиды. Предполагалось, что элемент с порядковым номером 104 будет значительно отличаться по химическим свойствам от актиноидов.

---

[132] notes: ~ _edn132 ~

[132] Имеется в виду курчатовий, названный в честь советского физика Игоря Васильевича Курчатова (1902—1960) — выдающегося ученого и организатора атомной промышленности в нашей стране.— Прим. перев.

Ядерная бомба

Вернемся теперь к работе Ферми по бомбардировке урана нейтронами. Предположение о том, что в результате бомбардировки получен элемент с порядковым номером 93, в то время подтвердить не удалось, так как попытки выделить этот элемент успехом не увенчались.

Среди ученых, занимавшихся изучением результатов такой бомбардировки, были Ган и Мейтнер, открывшие двадцать лет назад протактиний (см. гл. 13). Эти исследователи обработали барием бомбардированный уран, в результате в осадок выпала какая-то фракция сильно радиоактивного вещества. Эта реакция заставила Гана и Мейтнер усомниться в том, что одним из продуктов бомбардировки был радий: элемент по своим химическим свойствам очень был похож на барий, и можно было ожидать, что радий сопровождает барий в любых химических превращениях. И тем не менее из этих барийсодержащих фракций получить радий не удалось.

Примерно в 1938 г. Ган предположил, что полученная фракция может быть радиоактивным изотопом самого бария, образовавшимся из урана.

Такой радиоактивный барий может соединиться с обычным барием, и разделить их обычными химическими способами невозможно. Однако образование такого соединения представлялось весьма сомнительным. Все ядерные реакции, известные к 1938 г., приводили к изменению порядковых номеров элементов только на 1 и 2 единицы. Переход от урана к барию означал, что порядковый номер элемента уменьшился на 36 единиц. Это могло произойти только в том случае, если бы атом урана разделился примерно пополам (*расщепление ядра атома урана*). Ган не решался — по крайней мере публично — даже обсуждать возможность такого расщепления.

В 1938 г. нацистская Германия вторглась в Австрию и аннексировала ее. Австрийская гражданка Лизе Мейтнер вынуждена была эмигрировать в Швецию. В свете пережитого последствия возможной научной ошибки представлялись ей столь малозначащими, что она опубликовала теорию Гана о том, что атомные ядра урана при бомбардировке нейтронами подвергаются расщеплению.

Эта статья вызвала большой переполох, так как ученые сразу поняли, к каким ужасным последствиям может привести это явление. Если

атом урана после поглощения нейтрона распадается на два меньших атома, в ядрах которых меньше нейтронов, чем в ядре атома урана [133], то избыточные нейтроны должны излучаться, и если их поглотят другие атомы урана, то они в свою очередь также разделятся, что приведет к излучению еще большего числа нейтронов.

Расщепление одного атома урана приведет к расщеплению нескольких атомов. Результат *цепной ядерной реакции* окажется подобен результату обычной химической цепной реакции, например реакции водорода и хлора (см. гл. 9). Однако поскольку ядерные реакции связаны с обменом гораздо большими энергиями, чем химические реакции, то результаты ядерной цепной реакции окажутся несравнимо более мощными.

Мир стоял на пороге второй мировой войны. Правительство США, понимая, что смертоносная энергия атомных ядер может быть использована нацистами, приступило к реализации исследовательской программы создания цепной ядерной

---

[133] notes: ~ _edn133 ~

[133] Строго говоря, атом с большей массой имеет большее число нейтронов по отношению к его массовому числу. Таким образом, кальций-40 содержит 20 нейтронов, что составляет 0.5 от его массового числа, а уран-238 содержит 146 нейтронов, что составляет 0.65 его массового числа.

реакции и получения ядерного оружия.

Трудностей оказалось очень много. Прежде всего выяснилось, что цепная ядерная реакция возможна лишь при наличии некоторой довольно большой массы урана — так называемой *критической массы*. К моменту же начала работ ученые располагали незначительным количеством урана, так как до 1940 г. уран как таковой почти не применялся. Кроме того, нейтроны необходимо было замедлять с тем, чтобы вероятность их поглощения ураном увеличилась. В качестве таких *замедлителей*, как выяснилось, можно использовать блоки графита или тяжелую воду (воду, в которой водород заменен на дейтерий).

Другая трудность заключалась в том, что не каждый атом урана, поглотивший нейтрон, претерпевает ядерное расщепление. Ядерному расщеплению подвергается довольно редкий изотоп — уран-235. Поэтому необходимо было разработать способы отделения и накопления данного изотопа. Это была беспрецедентная задача: разделение изотопов в таких больших масштабах никогда ранее не проводилось. Исследования показали, что в этих целях можно использовать гексафторид урана, поэтому одновременно требовалось отрабатывать методику

работы с соединениями фтора. После открытия плутония, который, как выяснилось, также подвергается ядерному расщеплению, было налажено производство его в больших количествах.

Возглавлял всю эту работу Ферми, который в 1938 г. покинул Италию и поселился в США. Второго декабря 1942 г. *атомный реактор*, работавший на уране, оксиде урана и графите, был приведен в «критическое состояние». В нем поддерживалась цепная реакция, и в результате деления атомного ядра урана была получена энергия.

К 1945 г. были изготовлены устройства, в которых при подрыве небольшого заряда взрывчатого вещества, происходило сближение двух порций урана. Суммарная масса этих двух порций урана превышала критическую. Благодаря воздействию космических лучей в атмосфере всегда имеются случайные нейтроны, так что в критической массе урана сразу же начиналась цепная ядерная реакция, которая сопровождалась взрывом неведомой до тех пор силы.

Первая такая «А-бомба», или «атомная бомба» (или правильнее *бомба расщепления*) была взорвана в июле 1945 г. в Аламогордо, шт. Нью-Мехико. К следующему месяцу были изготовлены еще две бомбы, которые в конце второй мировой

войны были сброшены на японские города Хиросима и Нагасаки.

Однако деление ядра атома урана применяется не только о целью разрушения. Когда процесс получения энергии поддерживается на постоянном безопасном уровне, расщепление ядра можно использовать и в целях созидания. В пятидесятых — шестидесятых годах было построено большое число *ядерных реакторов*, предназначенных для получения электрической энергии [134].

Выделением большого количества энергии сопровождается не только деление тяжелых атомов, но и объединение двух легких ядер в одно более тяжелое (*термоядерный синтез*). Колоссальное количество энергии выделяется, например, при соединении ядер водорода, приводящем к образованию гелия.

Для того чтобы заставить объединиться атомы водорода, необходимо преодолеть заслон из электронного облака, что требует огромной энергии. Такие реакции происходят в глубинах Солнца

---

[134] notes: ~ _edn134 ~

[134] СССР был первым государством, начавшим использовать атомную энергию В мирных целях. 27 июня 1954 г. в г. Обнинске была пущена первая в мире атомная электростанция мощностью в 5 МВт. 5 декабря 1957г. в СССР было спущено на воду первое в мире судно гражданского назначения с ядерной силовой установкой — атомный ледокол «Ленин».

и других звезд. Солнечная энергия (количество которой не уменьшается в течение миллиардов лет) является энергией ядерного синтеза.

В 50-х годах XX в. был разработан способ получения энергии, необходимой для ядерного синтеза. В качестве источника энергии была использована бомба расщепления, и в результате была получена ядерная бомба еще большей разрушительной силы, которую называют по-разному: «водородная бомба», «Н-бомба», «термоядерная бомба», но более правильное название — *бомба термоядерного синтеза*.

Разработаны и испытаны бомбы термоядерного синтеза с потенциалом разрушения в тысячи раз большим, чем у первых бомб расщепления. Одна большая бомба термоядерного синтеза может полностью разрушить самый крупный город мира, а если взорвать все имеющиеся сейчас бомбы термоядерного синтеза, то взрывная волна, пожары и *радиоактивные осадки* уничтожат все живое на земле.

Однако термоядерный синтез можно (и должно!) использовать не для разрушения. Одной из наиболее важных экспериментальных работ, проводимых в настоящее время, является попытка получить чрезвычайно высокие температуры,

в сотни миллионов градусов, управляемым способом (а не в центре взрывающейся бомбы расщепления) и поддерживать эти температуры достаточно долго, с тем чтобы началась реакция термоядерного синтеза [135].

Управляя скоростью такой реакции, можно создать фантастические запасы энергии. В качестве топлива пригоден дейтерий, или тяжелый водород, который в огромных количествах (вполне достаточных на миллионы лет) имеется в воде океанов.

Никогда раньше человечеству не грозило так реально полное уничтожение, но и никогда раньше человечество не могло рассчитывать на то процветание, которое возможно в случае отказа от применения термоядерного оружия. Но судьба человечества не может зависеть от прогресса только одной из областей науки.

Мы приобретаем знания. Эти знания дает нам наука.

Теперь мы должны быть еще и мудрыми!

---

[135] notes: ~ _edn135 ~

[135] В СССР ведутся широкие исследования по созданию установок по управляемому термоядерному синтезу.