

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

**С. Г. Сибриков**

# **ИСТОРИЯ ХИМИИ**

*Учебное пособие*

*Рекомендовано  
Научно-методическим советом университета  
для студентов, обучающихся по направлениям  
Прикладная информатика и Химия*

Ярославль 2012

УДК 54(091)(075.8)  
ББК Г. г.я73  
С34

*Рекомендовано  
Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного издания. План 2012 года*

Рецензенты:

Сапожникова Н. Г., кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры биологической и общей химии ЯГМА;  
кафедра общей и физической химии ЯГТУ

**Сибриков, С. Г. История химии: учебное пособие**  
С 34 / С. Г. Сибриков; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. – Ярославль: ЯрГУ, 2012. – 128 с.

ISBN 978-5-8397-0862-4

Учебное пособие содержит материал, соответствующий указанным направлениям и новым образовательным стандартам (ФГОС-3). Оно иллюстрировано формулами, уравнениями реакций, таблицами, которые помогут студентам наиболее полно усвоить изложенный материал; содержит вопросы к экзамену (зачету) по данному предмету. Рассматриваемые воззрения излагаются автором, как правило, в окончательно сформировавшемся виде.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 230700.62 Прикладная информатика и 020100.62 Химия (дисциплина «История химии», цикл Б1), очной формы обучения.

УДК 54(091)(075.8)  
ББК Г. г.я73

**ISBN 978-5-8397-0862-4**

© Ярославский государственный  
университет им. П. Г. Демидова,  
2012

Светлой памяти  
профессора Алексинского  
Владимира Николаевича  
посвящается

## Введение

Прежде чем достигнуть современного состояния, химия прошла сложный, многовековой путь развития. С течением времени круг известных химикам веществ, методов их получения и изучения постоянно расширялся. Одновременно расширялись и совершенствовались теоретические представления о составе и строении вещества, о химических явлениях и процессах.

На протяжении своей длительной истории развития химия решала две взаимосвязанные проблемы: получение веществ с полезными свойствами и объяснение причин происхождения данных свойств веществ.

В истории химии известны периоды практической и ремесленной химии, алхимии, иатрохимии (ятрохимии), теории флогистона, аналитической, пневматической химии, химической революции, формирования атомно-молекулярного учения, зарождения и развития органической химии, физической химии.

Химия развивалась во взаимодействии с практикой и со смежными науками, такими как физика, минералогия, биология, медицина и др. Это объясняется тем, что развитие науки проходило в определенных социально-экономических условиях: во взаимодействии с различными общественными явлениями и процессами.

В истории химии можно выделить следующие основные периоды:

- 1. Зарождение и развитие химического искусства (с древнейших времен до XVII в.);**
- 2. Становление химии как науки (со второй половины XVII до конца XVIII в.);**

**3. Обособление и развитие химической науки на основе кислородной теории и атомно-молекулярного учения (конец XVIII – середина XIX в.);**

**4. Преобразование химии из описательной науки, изучающей причинную связь между составом, структурой и свойствами веществ, в науку, которая изучает механизмы превращения веществ (с конца XIX в. по настоящее время).**

Для первых двух этапов характерно главным образом описание фактического материала, создание первых классификаций веществ по составу и свойствам. Следующие два периода отражают переход от накопления материала и его систематизации к глубокому изучению природы вещества на основе атомно-молекулярного учения, к выяснению зависимости между свойствами веществ и их составом и строением. К концу XIX в. приобретают большое значение исследования, посвященные изучению причин химических превращений.

Исторический процесс развития науки имеет несколько особенностей.

**1. Первая особенность заключается в том, что развитие химии проходило в определенных социально-экономических условиях, во взаимодействии с различными общественными явлениями и процессами.**

**2. Вторая – в неравномерности процесса протекания развития науки. В истории химии известны периоды почти полного застоя и бурного скачкообразного развития. В конце XVIII в. во Франции произошла буржуазная революция и почти одновременно с ней – химическая революция как результат крушения теории флогистона и возникновения кислородной теории горения. В начале XIX в. центр химических исследований переместился в Англию, где возникла химическая атомистика и были сделаны крупные открытия, связанные с промышленной революцией.**

Помимо **внешних факторов**, проявились тенденции, обусловленные потребностями самой науки: необходимость теоретических обобщений добытого экспериментально материала, или, наоборот, экспериментальной проверки вновь выдвигаемых теорий и гипотез.

Помимо внешних факторов развития науки, проявляются **факторы внутренние**, которые обусловлены потребностями самой науки химии. Это – необходимость теоретических обобщений добытого экспериментального материала; необходимость практической проверки новых гипотез и теорий; наличие хорошо подготовленных научных кадров, присутствия у них организаторских и других личных качеств; рациональная направленность и интенсивность развития отдельных областей науки.

Ученые, в определенной степени, являются «продуктами» своей эпохи, как по мировоззрению, так и по характеру исследовательских задач. При этом нельзя отрицать большого значения индивидуальных качеств и интеллекта ученых, что сказывается в постановке и решении научных задач. Вследствие этого, научно-биографический материал составляет неотъемлемую часть истории науки.

Потребности производства необходимы, но недостаточны для решения любых научно-технических задач. Одновременно необходимы и соответствующие материальные условия и технические возможности для практической реализации поставленных задач.

Важнейшей задачей истории химии является исторический анализ состояния химических знаний в различные эпохи, установление причин и предпосылок крупнейших открытий и направлений исследований. Особое значение приобретает объективная оценка и критика теорий и экспериментальных исследований ученых прошлого [1].

## **1. Химические знания в древности и средние века**

### ***1.1. Возникновение химического искусства***

Химическое искусство возникло в глубокой древности, и в самом начале развития его трудно было отделить от производства. Название науки уходит своими корнями в металлургическую и химическую практику человека. Слово «**химия**» (**chimeia**) связано с древними понятиями, обозначающими процессы – «наливание», «настаивание». Термин «химейя» греки производили от слова

«хюмо́с» – сок, «хюма́» – литье, поток. Термин «химевсис» – от слова «смешивание». Древнекитайское слово «ким» означало золото. Чаще всего слово «химия» связывают с древним названием Египта – «Хемí» – чернозем. Название «химия», обозначающее искусство превращать неблагородные металлы в золото и серебро, встречается в указе римского императора **Диоклетиана** (296 г. н. э.) и в рукописи греческого ученого **Зосимы** (300 г. н. э.). Современное название науки произошло от позднелатинского названия **chímia** и является интернациональным.

Письменных источников, по которым можно было судить об уровне древней ремесленной химии, сохранилось мало. Во время раскопок в **Месопотамии** археологи обнаружили печи для выплавки металлов (**XIV–XI вв. до н. э.**). В них при сжигании каменного угля можно было достичь высокой температуры (порядка 1100–1200°C). Это позволяло выплавлять и очищать металлы, варить стекло из поташа и соды, обжигать керамику.

Технология и металлургия достигли высокого уровня в **Древней Индии**. Многочисленные рецепты изготовления мазей, лекарств, красок (изложенные в папирусах) показывали высокий уровень развития ремесленной химии, косметики и фармации в середине **XI в. до н. э.** Кроме этого, широкое распространение в древности получили рецепты изготовления пищевых продуктов, обработки и окраски кожи и меха. В то время были хорошо развиты технологии дубления, крашения, парфюмерное дело, изготовление моющих средств.

В **Древнем Египте (XVI в. до н. э.)** изготавливали фармацевтические препараты. Сохранились данные, описывающие способы извлечения из растений различных соков и масел с применением методов выпаривания, настаивания, выжимания, сбраживания, фильтрации. Широко применялись также методы возгонки, перегонки, экстракции.

Древние специалисты – плавильщики, стеклодувы, красильщики, мыловары – были людьми чистой практики. Для них «теория» значила очень мало или практически не значила ничего. Опыт работы обычно устно передавался от поколения к поколению. Никто этот опыт не описывал и не обобщал. Если сохраня-

лись какие-либо рецепты, то в них было собрано далеко не все, что умели мастера. А мастера могли делать немало. Было развито производство разноцветной глазури, для которой использовались оксиды металлов: меди (II), кобальта (II), железа (II), свинца (II). Кроме этого производства, было развито производство стекла (**Древний Египет, III в. до н. э.**), а также изготовление булатной стали (**Индия, Персия, Сирия, IV–III вв. до н. э.**). Было развито также производство бумаги (**Китай, I в. н. э.**).

В **Древнем Египте** был разработан способ получения золота (путем очистки), серебра, железа, олова, ртути, меди, свинца. Установлено, что медь была открыта еще за 7 тысяч лет до н. э.; свинец – за 6,5 тысяч лет. В Египте изделия из свинца появились не раньше, чем за 3 тысячи лет до н. э. Свинцовый глет ( $PbO$ ) начал использоваться в 3 тысячелетии до н. э., сурик ( $Pb_3O_4$ ) – в VIII веке до н. э. В первые столетия н. э. в Риме стали изготавливать из свинца водопроводные и канализационные трубы.

Свинец играл важную роль в металлургической промышленности как элемент, легирующий медь. Ртуть была найдена в **Древнем Египте в XVI–XV вв. до н. э.**

В 3 тысячелетии до н. э. были известны различные металлические сплавы. В **Древнем Египте**, например, изготавливали «азём» – сплав серебра и золота. Путем обжига медных и оловянных руд в **Египте** и **Месопотамии** в 3 тысячелетии до н. э. и **Древнем Китае** в то же время получали бронзовые сплавы, в **Древней Индии** использовали медно-мышьяковые сплавы.

Усовершенствование процесса получения бронзы и других сплавов вызвало рождение технологии тепловой обработки чистых металлов и их сплавов. Впервые были получены бронза и латунь (примерно в середине I в. н. э.). Эти сплавы стали незаменимыми при производстве режущих инструментов и других изделий. В это же время основным вопросом металлургии становится вопрос о зависимости физических свойств сплава от его состава.

Впервые один из физико-химических методов анализа – определение плотности сплава золото-серебро был использован **Архимедом в 240 г. до н. э.** Он разрешил задачу, поставленную ему **Сиракузским царем Гиероном Младшим.** Задача состояла

в том, чтобы определить количество серебра в золотой царской короне. Сравнив плотности чистых веществ: золота и серебра – с плотностью короны (объем короны Архимед определил при погружении ее в воду – по количеству вытесненной жидкости), ученый пришел к выводу, что в состав сплава входит серебро.

Метод определения состава тела по плотности был усовершенствован арабскими учеными **Омаром Хайамом** и **ал-Бируни**.

Во второй половине первого столетия н. э. в Риме появилось энциклопедическое сочинение **Кая Плиния Секунда (Второго) «Естественная история»**. В книгах 32–37 он описал свойства металлов: золота, серебра, меди, железа, олова, свинца, ртути и их соединений. Он описал также свойства таких веществ, как купоросы различного состава, киновари, свинцовые белила, сурик, сурьма, квасцы, и др. неорганических веществ. Кроме этого он описал свойства органических веществ. Среди них большое место занимают различные смолы, нефть, клей, крахмал, сахарá, воски, растительные краски, бальзамы, масла, душистые вещества и многие другие органические соединения.

Главное завоевание на данном этапе развития науки – это желание понять внутреннюю природу вещей, от которой зависят их внешние признаки: окраска, запах, плотность, способность к горению и другие свойства [1–4].

## **1.2. Натурфилософские учения о первопричинах образования вещества**

**Натурфилософия – философия природы, особенностью которой является ее умозрительное истолкование, причем природа рассматривается в целостности. В древности натурфилософия практически сливалась с естествознанием.**

В самых ранних философских учениях нашло отражение дуалистическое (двойственное) мировоззрение о существовании противоположных мировых начал, при взаимодействии которых возникают все остальные вещи.

В **Древнем Китае в III в. до н. э.** возникло учение о двух противоположностях. Китайские философы предполагали, что первичная материя (при своем вращении или движении) делится

на две части – **Ин** и **Ян**. Ян отождествляли с Солнцем, Ин – с Лунной. Их взаимодействие порождало пять элементов: воду, огонь, дерево, землю, металл. Каждый из полученных пяти элементов также отождествляли с планетой. Элемент, связанный с Ян, обладал положительными свойствами, а элемент, связанный с Ин, – отрицательными. В процессе развития китайской философии Ин и Ян все более символизировали взаимодействие крайних противоположностей, например света и тьмы; дня и ночи; жары и холода; положительного и отрицательного. Согласно взглядам о пассивном и активном началах, в основе всех вещей лежат независимые от самих вещей свойства, способные переходить из одного тела в другое.

Новое направление о первичной материи возникло в **Древней Греции**. Греческие философы впервые выработали понятие об элементе, атоме и химическом соединении. **Фалес Милетский** (625–547 гг. до н. э.) ввел в науку понятие о воде как первоначале всех веществ. **Анаксимандр** (611–545 гг. до н. э.) отказался признать воду за первоначало. Он высказал мысль о существовании «**апейрона**» – **единого, первичного неопределенного первоначала**. **Анаксимен** (585–525 гг. до н. э.) не согласился с мнением двух вышеназванных ученых. Он принимал воздух за первичное вещество и считал, что при его охлаждении и сгущении образуется вода. Согласно **Эмпедоклу** (490–430 гг. до н. э.), существует четыре элемента: огонь, воздух, вода и земля. При их смешивании и разделении образуется все разнообразие природных объектов. Эмпедокл наделил свои элементы силами притяжения и отталкивания. Эти две противоположности приводят материю в движение.

**Анаксагор** (500–428 гг. до н. э.), в отличие от Эмпедокла, не признавал соединения противоположностей, сопровождаемого переходом количества в новое качество. В основе изменения материи он видел сочетание однородных частиц – «**гомеомерий**». Он отрицал возможность появления новых качеств в результате сочетания различных элементов, так как свойства материи или вещества существуют вечно. Каждое вещество содержит некоторую долю всех «гомеомерий». Качества вещества обусловлены

количественным преобразованием в нем частиц определенного рода. «Гомеомерии» Анаксагора еще далеки от атомов, так как он признавал делимость материи до бесконечности, но этот шаг уже был шагом к атомам Демокрита и Эпикура [1–4].

### ***1.3. Атомистическая теория Демокрита и Эпикура***

Способность материи к бесконечному делению была отвергнута **Демокритом** (469–370 гг. до н. э.). Отсюда и происходит название термина **«атом»**, то есть **неделимый и очень прочный, а следовательно, вечный и изначальный**. Весь мир образован в результате соединения и разъединения атомов, вечно движущихся в бесконечной пустоте.

Вещества отличаются друг от друга формой атомов и их размерами. Форма атомов является основной характеристикой. При образовании вещества проявляются качества, зависящие от формы атомов и их положения в пространстве. Благодаря особенностям размеров и формы, частицы материи могут сцепляться друг с другом и давать соединения с новыми качествами. Атомы в этих соединениях сохраняют свою индивидуальность и могут быть выделены.

С критикой взглядов Демокрита выступил **Эпикур** (341–270 гг. до н. э.). Он не признавал бесконечного разнообразия форм атомов, а предполагал их большое, но конечное число. Эти атомы абсолютно плотны и имеют строго определенные размеры. В атоме существуют «мельчайшие частицы», которые неотделимы от него. Эпикур высказал гипотезу о соединении атомов, чтобы объяснить образование сложного тела. Но основа соединения атомов не является простой суммой свойств, составляющих его компонентов. Подобно тому, как слово – не простая сумма букв, так и здесь – объединение атомов – не простая сумма их числа.

В середине I в. до н. э. поэт Тит Лукреций Кар из Рима в поэме о «Природе вещей» изложил атомистическое учение Эпикура. Учение об атомном строении вещества – плод научной абстракции. Породив атомы своей мыслью, философы сочли их затем объективно существующими. Обыденные наблюдения подтверждали это: испарение жидкости, распространение запаха

в помещении и др. Если бы не существовали атомы, то все вещества разрушились бы под воздействием времени – таково заключение, которое сделали Эпикур и Лукреций [1, 2].

### 1.4. Учение Аристотеля

**Аристотель** (384–322 гг. до н. э.) в течение двадцати лет был учеником знаменитого философа и математика Платона. В возрасте 37 лет он покинул стены платоновской школы, чтобы стать впоследствии учителем Александра Македонского. В 355 г. до н. э. он основал в Афинах сою философскую школу – Ликей.

Аристотель создал первую картину Мира. Он был уверен, что первоосновой всего существующего является «единая перво-материя». Она находится в различных состояниях, появляющихся при комбинации четырех стихий или элементов: земли, воды, воздуха и огня. Он присоединил к ним пятый нематериальный элемент – начало движения или **quinta essentia**. Он предполагал существование первичной материи, признаки которой могут изменяться. Характерными свойствами первичной материи он считал теплоту, холод, сухость, влажность. Свойства теплоты и сухости определяются элементом – огнем; а холода и влажности – водой. Земля была холодной и сухой; воздух – теплым и сырым. Соединение элементов с противоположными свойствами невозможно: теплота не может соединяться с холодом, влага – с сухостью. Он представлял первичную материю в следующем виде:

$$\text{Первичная материя} \left\{ \begin{array}{l} + \text{теплота и сухость} = \text{огонь}; \\ + \text{холод и сухость} = \text{земля}; \\ + \text{теплота и влажность} = \text{воздух}; \\ + \text{холод и влажность} = \text{вода.} \end{array} \right.$$

**Элементами Аристотель называл последние составные части в пределах данного тела, которые больше уже не делятся.** Элементы могут превращаться друг в друга. В результате их соединения возможно образование сложных тел. Аристотель различал смеси механические и совершенные. В первом случае компоненты

существуют самостоятельно, во втором – превращаются в сложные однородные вещества, в которых даже вооруженным глазом нельзя увидеть отдельные части. В последнем случае образуется новое вещество, в котором нет уже исходных составных частей.

В качественном отношении химическое соединение – однородное гомогенное целое. Подобно тому, что слово есть нечто большее и качественно отличное от простой суммы букв, так и сложное тело есть нечто новое по сравнению с элементами или их простой суммой [1, 2].

### **1.5. Алхимия**

Идея Аристотеля о том, что элементы могут превращаться друг в друга, составила «теоретическую программу» более чем тысячелетнего поиска трансмутации металлов, а изучение металлов и их свойств породило «экспериментальные» истоки алхимии.

Возникла алхимия во II в. в Академии г. Александрии. Одной из существенных причин, породивших представление о превращении «элементов» друг в друга, явилось изучение ртути и ее соединений. Еще в XV в. до н. э. в Египте, Месопотамии, Китае ремесленники получали ртуть из киновари (HgS). Затем было сделано замечательное открытие – способность ртути образовывать амальгаму с металлами: золотом, серебром, медью и другими. Изучение процесса амальгирования, помимо практического значения (извлечение золота из руд), содействовало утверждению мысли, что ртуть, подобно «всесильному эликсиру», способна превращать одни металлы в другие. Изменение цвета и плотности исходного вещества при взаимодействии его с ртутью принималось за доказательство превращения вещества (в данном случае – металлов).

Алхимики утверждали, что если все известные металлы растворяются в ртути, то она служит первичным материалом всех металлов.

Понятие «алхимия» было введено арабами, которые прибавили к греко-египетскому слову «химия» арабскую приставку «ал-». Алхимия была связана со всеми областями химических ремесел. Многие алхимики в течение более тысячи лет с порази-

тельным упорством пытались получить золото или серебро из неблагородных металлов с помощью «философского камня» – гипотетического вещества, либо с помощью «алкагеста» – также гипотетического растворителя. Занимались алхимики поисками «эликсира жизни» или «эликсира бессмертия», которые должны дать людям «вечную молодость».

Обычно алхимию делят на две части – по месту её зарождения и развития.

**1. Арабская алхимия.** В VII–XII вв. в Дамаске на Ближнем Востоке, в Кордове в Испании возникли «научные центры», в которых работали многие арабские алхимики.

В IX в. **Джабир ибн Гайан**, известный под именем **Гебер** (721–815), разработал на основе учения Аристотеля серно-ртутную «теорию» происхождения металлов. Он утверждал, что от сухого испарения в недрах земли образуется сера, а от влажного испарения – ртуть. Затем при взаимодействии серы с ртутью образуются различные металлы. В этой теории серу и ртуть не рассматривали как «элементы» в современном смысле, а считали их «философскими» понятиями, придающие металлам различные качества. «Философская ртуть» обуславливает такие качества, как твердость, блеск, способность к плавлению, тягучесть. «Философская сера» придает изменчивость, горючесть. Это учение Гебера переходило без особых изменений от одного трактата по алхимии к другому.

Учение алхимиков об «элементах» (сера, ртуть) позволило классифицировать вещества по их сходным свойствам, хотя эти попытки классификации не всегда отражали действительность.

Арабский алхимик ал-Бируни считал ртуть не металлом, а даже «матерью металлов». В своем труде **«Минералогия»** (1048 г.) в группе металлов он поставил ртуть впереди золота.

Большую известность получили сочинения арабского ученого **ар-Рази** (865–925). Он соединил атомистическую теорию с учением Аристотеля о первичной материи. В своих сочинениях ученый отмечал, что все вещества состоят из **неделимых атомов** и пространства между ними. Свойства вещества зависят от размеров атомов и расстояния между ними.

Арабские и среднеазиатские ученые внесли усовершенствования в приборы физических измерений. Они усовершенствовали равноплечие коромысловые весы, которые применяли еще египтяне и греки. Точность взвешивания достигала 5,0 мг. Весы использовали для определения массы, а затем плотности различных веществ. Данные по плотности металлов, полученные таким образом, отличаются от современных измерений лишь во втором знаке после запятой.

**2. Европейская алхимия.** Идея о существовании первичной материи, способной приобретать определенные качества и менять их, получила у европейских алхимиков новый смысл. Абстрактные начала Аристотеля они заменили «**принципами**» (ртуть, сера), несущими в себе определенный элемент вещественных начал. Производя различные манипуляции с веществами, они произвольно начали изучать зависимость свойств веществ от их состава. К концу XVI в. хорошо были отработаны такие операции, как растворение, перегонка, выпаривание, сублимация, осаждение, кристаллизация, обжиг, настаивание и возгонка.

Все известные в то время операции подробно описал немецкий химик и врач **Андрей Либавий** (1540–1616) в учебнике «**Алхимия**» (1597 г.). Им был впервые получен «спирт сулемы» (тетрахлорид олова) перегонкой амальгамы олова с сулемой ( $\text{HgCl}_2$ ). Впоследствии хлорид олова (IV) долго называли дымящим **спиртом Либавия**.

Химики в XI–XII вв. использовали в химических исследованиях перегонные «кубы» (аппараты). Это позволило им получать этанол. Открытие этанола в Европе относится к периоду 1050–1150 гг. (Южная Италия). Этанол использовался в медицинской практике, а также для экстракции различных веществ.

В XV–XVI вв. в Европе существовали крупные промышленные предприятия для производства веществ: селитры, квасцов, железного и медного купороса.

Азотную кислоту ученые знали с XII–XIII вв. Они получали ее при нагревании смеси селитры и квасцов. В XV в. азотную кислоту применяли в Италии для очистки металлов от примесей.

Серную кислоту в XIV–XVI вв. получали путем нагревания железного купороса или серы с селитрой. Соляную кислоту по-

лучали из серной кислоты и поваренной соли, а также путем нагревания смеси поваренной соли и железного купороса.

В 1270 г. итальянский монах-францисканец, философ, алхимик и кардинал **Джованни Фиданци** (Бонавентура, 1221–1247 гг.) описал способ приготовления «царской водки» действием азотной кислоты на раствор нашатыря. Это было открытием, имевшим практическое и теоретическое значение. Оказалось, что «царь» металлов – золото – подобно неблагородным металлам может растворяться.

Открытие и получение кислот имело большое значение для химии и минералогии. Их применение позволило детально изучить химический состав минералов и руд. Исследование взаимодействия кислот и щелочей привело к открытию реакции получения солей.

В 1654–1660 гг. немецкому химику и врачу **Рудольфу Глауберу** (1604–1670) удалось выделить различные соли в кристаллическом виде. Нагревая смесь хлорида натрия и селитры с серной кислотой, он получил концентрированные кислоты: азотную и соляную. При этом образовалась также соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , которая имела большое значения в медицине и затем называлась глауберовой солью.

В XVI–XVII вв. большое значение имели работы химиков-ремесленников. В 1540 г. вышла книга итальянского ученого и инженера **В. Бирингуччо** (1480–1535) «Пиротехния». В ней обобщены разнообразны сведения по технической химии, горному делу, металлургии. Большую известность приобрели работы немецкого ученого и врача **Г. Агриколы** (1494–1555). Его труд «**О горном деле и металлургии**» (1556 г.) служил долгое время руководством по технике горного дела, металлургии и пробирному искусству.

В общую историю химии период алхимии вписывается как закономерное звено. Положительное значение этого периода состоит во введении в лабораторную практику простейших видов химической посуды и аппаратуры, в описании обычных химических операций. В теоретическом отношении алхимики не внесли в химию чего-либо существенного, что могло бы оказать влияние

на дальнейшее развитие науки. Но в эпоху расцвета алхимии в европейских городах происходило значительное развитие ремесленных производств. Химики-ремесленники добились больших успехов в расширении ассортимента химикатов и материалов, в совершенствовании аппаратуры и приемов производства. В эпоху алхимии в практику введен порох и огнестрельное оружие, изобретено гравёрное искусство [1–4].

### ***1.6. Иатрохимия***

В первой половине XVI в. **Парацельс** (1493–1541) заложил основы медицинского искусства, основанного на знании химии. Он был реформатором алхимии и медицины, основоположником нового направления в алхимии – иатрохимии (ятрохимии). Он называл себя Парацельсом, то есть «превосходящим Цельса». Новое направление ставило своей целью широкое использование химических веществ для лечения болезней. Он впервые начал применять в качестве лекарств соединения меди, мышьяка, серебра, свинца, ртути, цинка и железа при строгом их дозировании. Он считал, что назначение химии не в изготовлении золота, а в добыче и приготовлении лекарств. **Иатрохимия** выступает как целительная, или лекарственная, химия.

Парацельс был величайшим и наиболее просвещённым среди людей своей эпохи, характерным представителем своего направления. Его настоящее имя **Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм**. Он родился в 1493 г. недалеко от Цюриха. Его отец, Вильгельм Бомбаст, представитель старинного рода, был известен как врач. В ранней юности Парацельса обучал наукам отец. Он преподавал ему основы алхимии, терапии, хирургии. Затем Парацельс обучался в монастыре, а в шестнадцать лет поступил в университет в Базеле. После университета его обучал наукам Иоганн Тритемий, настоятель монастыря святого Иакова в Вюрцбурге. Под его руководством Парацельс изучал основы магии, алхимии, астрономии. Парацельс много путешествовал. Он писал о себе: «Я изучал науку врачевания в университетах, искал разгадку в книгах и, не найдя ее, отправился в путь по странам». Он побывал в Германии, Италии, Франции, Нидерландах,

Дании, Швеции, России. С 1513 по 1521 гг. был в плену у татар, посетил Константинополь, служил военным хирургом в итальянской имперской армии.

В странствиях Парацельс собрал много сведений не только от врачей, алхимиков и магов, но и от простых людей. Проведя в скитаниях около 10 лет, в возрасте 32 лет возвратился в Германию.

С 1525 по 1528 гг. проживал в Базеле, был профессором физики, медицины и хирургии, занимал должность главного городского врача. Его передовые взгляды, равное отношение к бедным и богатым навлекли на него преследование. К этому прибавилась еще и зависть коллег к его профессиональным успехам. Несмотря на «странность» взглядов, Парацельс помог очень многим людям того времени. В Базеле он спас известного издателя Иоганна Фробениуса от ампутации ноги, вылечил от подагры и болезни почек знаменитого писателя и философа Эразма Роттердамского. Однако ни тот ни другой не смогли спасти Парацельса от преследования властей.

В 1528 г. Парацельс покинул г. Базель и вернулся к бродячему образу жизни. В сентябре 1541 г. в Зальцбурге в возрасте 48 лет он умер после непродолжительной болезни.

Научные и философские взгляды Парацельса характерны для алхимика того времени. «Алхимию» как науку он определял следующим образом: «**алхимия**», считал он, это наука, посредством которой можно не только разложить и составить вновь вещи (как это делает химия), но можно изменить и возвысить суть их природы или трансмутировать одну из них в другую. Химия имеет дело с одной лишь мертвой материей, алхимия использует жизнь как движущую силу. Парацельс выдвинул идею, что существуют различные виды золота: нематериальное «духовное» золото, «эфирное астральное» золото и плотное «материальное» золото. Существуют также два аспекта алхимии. В своем высшем аспекте она учит возрождению духовного человека, очищению психики, мыслей и воли. В своем низшем аспекте она имеет дело с физическими субстанциями, обращается к мертвой материи, низводится до современной химии.

**«Элемент» – это основной, невидимый принцип всех субстанций, которые могут находиться в твердом, газообразном**

или эфирном состоянии. Твердое состояние – земля, жидкое – вода, эфирное – огонь. Указанный «элемент» не относится к телам и элементам химии, но к невидимым основным субстанциям, из которых те сформулированы». Основные элементы: огонь, вода, воздух, земля. Их можно назвать также стихиями. Они возникли из абстрактной идеи, или «Мирового Разума», но не материальным путем, а путем трансформации.

Парацельс считал, что в живом организме действуют специфические нематериальные силы – **«археи»**, которые регулируют физиологические процессы и приводят вещества в движение. Здоровье есть правильное сочетание количества и качества трех субстанций: «серы», «ртути» и «соли». На них воздействуют «археи». Отклонение от правильного соотношения приводит к болезни. Есть сотни различных видов «серы», «ртути» и «соли» во Вселенной и в человеческом организме.

Большое внимание в своей практике Парацельс уделял изучению действия экстрактов лекарственных растений, различных химических элементов и их соединений на организм человека.

Парацельс отделил химию от алхимии и последнюю стали преподавать в университетах в качестве раздела медицины. Наследие Парацельса огромно. Он создал 50 трудов по медицине, 7 по алхимии, 9 по естественной истории и философии, 26 по магии и еще 14 различных сочинений. При жизни его напечатано было всего 7 трудов.

Среди последователей Парацельса широкую известность приобрел **Андрей Либавий** (1540–1616). Он был врачом и преподавал химию в Германии. В 1597 г. он выпустил обширный курс химии, названный им **«Алхимия»**, – первый в истории учебник химии. В первой части курса описана техника лабораторных работ, во второй рассмотрены различные вещества, способы их получения и применения.

Крупный представитель иатрохимического направления – голландский ученый **Иоганн Баптист Ван Гельмонт** (1577–1664). В его трудах сочеталось химическое новаторство с самыми фантастическими верованиями в нелепые утверждения алхимиков и мистиков. Он отвергал стихии Аристотеля и три начала

алхимиков. По его мнению, только те тела могут быть простыми, которые получаются в результате разложения сложных тел. Ван Гельмонт занимался изучением процесса брожения. Его теория ферментации была в дальнейшем развита его последователями и явилась исходным пунктом положения о катализе.

В развитии химии XVII в. прошел как век господства иатрохимических идей. Иатрохимические методы лечения болезней и связанные с ними поиски лекарств, создание рецептурных сборников и фармакопей – главные черты деятельности врачей и аптекарей этого периода [1–7].

## **2. Химия как самостоятельная область научного знания**

### ***2.1. Общая характеристика состояния науки в XVII в.***

В XV–XVII вв. во многих странах Европы в рамках феодального общества возникли и начали развиваться капиталистические производственные отношения. Выразилось это в росте городов, расширении торговли, были открыты новые источники полезных ископаемых, возникли также новые виды ремесел. Это было временем создания новой философии, науки, литературы, искусства. Наука начала выступать как одна из производительных сил в истории общества.

На промышленных предприятиях возникли коллективы мастеров, принадлежащих к одной специальности. Профессиональная тайна, которую хранили многие поколения мастеров одной отрасли, перестает существовать и превращается в объект торговли.

Ремесленники XVII в. умели не только экспериментировать, но и формулировать полученные результаты в виде правил и понятий. Ко времени зарождения химической науки ученые осознали истину, что все явления природы подчиняются определенным законам. Производственная практика требовала познания этих теоретических законов. Для этого необходимо было описать и обобщить накопленные знания.

В XVII в. Фрэнсис Бэкон выступил в качестве поборника экспериментального естествознания. Главное значение его работ состояло в утверждении эксперимента как решающего довода в научных спорах, а самое главное – в пропаганде новых принципов организации науки. Учение Ф. Бэкона о том, что познание основывается на научном опыте, приобретает особое значение. Только опыт превращает научную гипотезу в теорию, и только практика является критерием истинности знания.

В XVII в. сокрушилась геоцентрическая система Птолемея. Это повлекло за собой коренное изменение представления об элементах Аристотеля как основы учения о Вселенной.

В это время начинает быстро развиваться механика. Бурный ее рост отражается и на развитии других наук. Обнаруживается стремление ученых объяснить любое природное явление посредством механики, свести к законам этой науки. Согласно механистическому пониманию Мира, постигнуть процессы изменения вещества и причину их – значит понять эти причины как следствие движения материи (передвижения ее только в пространстве). Считали, что и химические изменения связаны только с движением и должны подчиняться законам механики.

В 1633 г. Рене Декарт (1596–1650) разработал космогоническую концепцию и включил в нее представления об атомах. Он отверг представления о различных «сущностях» и говорил о единстве всей материи. Он предполагал, что существуют три «элемента»: огонь, воздух и земля. Из них образуются все вещества. Частицы, из которых состоят вещества, имеют различные размеры и отличаются скоростью движения. «Атомы» огня, воздуха и земли взаимодействуют друг с другом и образуют «смешанные тела». В механистических представлениях Р. Декарта содержались идеи материального единства Мира и его развития.

Попытка применения атомистических теорий к химическим явлениям принадлежала также немецкому философу и профессору медицины Даниилу Зеннерту (1572–1637). В его трудах говорилось о простых атомах («элементах») и «элементах» второго порядка (прообразах молекул). Ученый подчеркивал, что атомы

металла, растворенного в кислоте, при сублимации сохраняют свою индивидуальность и могут быть выделены из соединений.

Понятия о молекулах содержатся в трудах французского философа **Пьера Гассенди** (1592–1655). В работах немецкого ученого **Иоахима Юнгия** (1587–1657) есть представления о том, что в химическом соединении должна существовать связь между атомами [2].

## **2.2. Роберт Бойль и его книга «Химик-скептик»**

Английский ученый **Роберт Бойль** (1627–1691) был одним из создателей науки нового времени, для которой было характерно стремление к большому количеству экспериментов и коллективным исследованиям.

**Р. Бойль родился в замке Лисмор. Он был тринадцатым ребенком в большой семье Ричарда Бойля – государственного секретаря Ирландии. Уже в детстве он изучал иностранные языки; в возрасте восьми лет свободно владел французским языком и латынью. В 1647 г. он переехал в Оксфорд. Там он провел 14 самых плодотворных лет своей жизни. В Оксфорде он организовал химическую лабораторию. Ученый совершал много поездок по Англии, изучал минералы и руды, собрал богатую их коллекцию. В 1661–1677 гг. возглавлял Ост-Индскую компанию. В 1660 г. принял участие в организации Лондонского королевского научного общества. Опубликовал 10 монографий и около 20 статей. Р. Бойль сконструировал многие физические приборы: вакуумный насос, манометр, ареометр и многие другие.**

В хорошо оснащенной лаборатории Р. Бойль совместно со своими учениками (Роберт Гук – один из его талантливых учеников) выполнил многочисленные исследования. Р. Бойль сконструировал воздушный насос; установил зависимость изменения объема воздуха от давления; разработал вакуумный ртутный манометр; ареометр; одним из первых получил водород и описал его свойства; описал способ обезвоживания винного спирта.

После 10 лет экспериментов Р. Бойль опубликовал книгу «Химик-скептик». В ней он стремился доказать нереальность «элементов» Аристотеля и «начал» Парацельса, а также изложил

основы своей корпускулярной теории. Основную часть книги он посвятил обсуждению следующих вопросов:

**1. Является ли огонь «универсальным анализатором» всех тел?**

**2. Можно ли продукты прокаливания называть «элементами» или «началами»?**

**3. Может ли быть количество «элементов» или «начал» ограниченным, или это число бесконечно?**

**4. Действительно ли существуют такие элементы, как «соль», «сера», «ртуть»?**

**5. Существуют ли вообще реальные элементы или начала?**

Р. Бойль выделил признаки элементов: неразложимость, сохранение при химических реакциях, а также свойство элемента входить составной частью в другие вещества. Первые два признака ученый отверг, поскольку ему были известны практически неразложимые в то время тела (металлы, песок, известь). Но из этого факта их существования еще не следовало, что они элементарны. Третий признак он принял как наиболее вероятный. Ученый придерживался мнения, что «элементы – суть простые тела, которые входят в состав сложных тел и которые обнаруживаются естественным или искусственным путем при разложении сложных тел».

Р. Бойль считал, что продукты «анализа огнем» первоначально считать нельзя. При обжиге минерала и сухой перегонке дерева получают различные «начала». Некоторые из них могут разлагаться далее, другие – нет. На основе опытов по растворению металлов в кислотах ученый пришел к выводу о невозможности превратить одни элементы в другие.

Основная заслуга Роберта Бойля состоит в развитии учения об элементах. Он переключил внимание химиков от **четырёх «начал» Аристотеля и трёх «начал» алхимиков** к изучению реальных химических элементов в их материальном, а не идеальном (философском) смысле. Но во времена Р. Бойля экспериментаторы еще не могли сказать, какие вещества являются элементарными, а какие – нет. Необходимо было точно определить, в каком случае происходит химическое соединение, а в каком – разложение [1, 2, 7].

### 3. Теория флогистона

#### 3.1. Условия развития естествознания во второй половине XVII в.

В течение длительного времени (XIV–XVI вв.) развитие горного дела и металлургии побуждало ученых и практиков уделять большое внимание процессам окисления и восстановления металлов. В конце XVII – начале XVIII в. проблемы, связанные с выплавкой металлов из руд, становятся актуальными. Приобретает значение последующая термическая обработка изделий. Большие потери металла, превращающегося в окалину (оксид), заметно сказываются на экономике. Наблюдающееся при нагревании металла увеличение его массы требует разумного научного объяснения.

В этот период времени большие успехи были достигнуты в области механики, математики, астрономии, физики.

**Галилео Галилей** (1564–1642) разработал основы механики. Его ученик **Э. Торричелли** (1608–1647) доказал существование атмосферного давления. **Христофор Гюйгенс** (1629–1695) создал волновую теорию света. Крупнейший вклад в механику и астрономию внес **Исаак Ньютон** (1643–1727). В конце XVII в. **Г. В. Лейбницем** и **И. Ньютоном** было разработано дифференциальное исчисление. Возникли академии наук во многих странах и городах: в Италии, Германии, в 1662 г. основано Королевское общество в Лондоне, в 1666 г. – в Париже. Затем были организованы академии: Прусская (1711 г.); Германская академия в г. Галле (1652 г.); Петербургская (1724 г.); Стокгольмская (1724 г.).

В XVII в. возродилась античная атомистика. Как и вся наука того времени, она носила механистический характер (типичный пример – корпускулярная теория).

**Г. В. Лейбниц** разработал теорию монад. Принимая существование первичных частиц материи (монад), он считал эти элементы одухотворенными, имеющими божественное происхождение, причем само божество является начальной Монадой – первоосновой всех вещей. Материя, по Лейбницу, – форма существования одухотворенных монад, способных к самодвижению [1–4].

### **3.2. Изучение причин изменения массы веществ при их обжиге**

В. Бирингуччо один из первых (1540 г.) обратил внимание на то, что масса свинца после его прокаливания увеличивается на 8,0–10,0%. Это показалось ему удивительным, так как он знал, что огонь сжигает и разлагает вещество. Чтобы объяснить данное явление, он предположил, что «удаление при нагревании абсолютно легких составных частей вещества увеличивает его массу». И когда из состава свинца, по его мнению, «удалены водяные и воздушные частицы, тогда тело увеличивается в весе». Эту точку зрения разделяли многие ученые XVI в.: **Дж. Кардано (1554 г.); Ю. Скалигер (1557 г.); Ж. Бодён (1596 г.)**.

Против подобных взглядов выступили известные физики Г. Галилей, Э. Торричелли. Они уверенно заявляли, что все тела, в том числе и воздух, обладают массой. К такому же заключению пришел французский химик и врач **Жан Рэй (1583–1645)**. Он писал: «Увеличение веса (массы) может происходить только путем прибавления материи, а уменьшение – только путем ее отнятия». Ученый считал, что при прокаливании металлов на его поверхности «сгущаются» частицы воздуха, он смешивается с металлической окалиной и «прилипает» к ней.

Такие же мысли высказывал **Р. Гук (1635–1702)** в 1665 г. По его мнению, «воздух» играет важную роль в процессе горения, ибо без него горение в замкнутом сосуде прекращается.

Дальнейший шаг в изучении процесса горения сделал современник Р. Гука – английский химик и врач **Джон Мэйю (1641–1679)**. На основании опытов он показал, что в воздухе содержится газ, поддерживающий горение и необходимый для дыхания. Частицы этого газа вступают в соединение с частицами металла при нагревании и увеличивают их массу. То, что остается после горения, есть нечто отличное от обычного воздуха. Оставшийся после горения газ не поддерживает новый процесс горения, а также не поддерживает процесс дыхания.

Взгляды Ж. Рэя, Р. Гука, Дж. Мэйю на процесс горения как на процесс соединения вещества с определенной частью воздуха не получили признания среди большинства ученых того вре-

мени. Основные причины этого: был неизвестен состав воздуха; большинство ученых не смогли преодолеть традиционного мнения о горении как о разложении вещества с выделением летучих продуктов; трудно было понять, как газообразный воздух соединяется с металлом и теряет при этом свою физическую (газообразную) форму.

Почти одновременно с Дж. Мэйоу вопросом об увеличении массы металлов занимался Р. Бойль. Сначала ученый нагревал олово в открытом сосуде. Затем он поместил олово в реторту, запаял ее и нагрел. Вследствие расширения воздуха, прибор взорвался. После этого Р. Бойль поместил олово в реторту, нагрел ее для вытеснения воздуха, запаял и снова нагрел. После охлаждения он открыл реторту и определил ее массу вместе с содержимым.

Неправильная первоначальная постановка опыта привела его к ошибочному заключению: увеличение массы металла является результатом воздействия огня на металл. Он считал, что огненные корпускулы проникают через стекло и поглощаются металлом. **Р. Бойль пришел к ошибочному выводу, что «огонь имеет вес» (или «массу»).**

В отличие от традиционной точки зрения, что процесс окисления есть процесс распада тел, Р. Бойль придерживался мнения, что процесс окисления есть процесс соединения (в принципе это было верное утверждение), но он считал, **что «присоединяется» к металлу огонь, а не какое-либо новое вещество.**

Последователями Р. Бойля в данном направлении были ученые: **Николя Лемери́** (1645–1715), И. Мейер, И. Гмелин, Т. Бёргман.

В середине XVIII в. М. В. Ломоносов провел серию опытов для проверки выводов Р. Бойля, касающихся реакции окисления. Он воспроизвел опыты Р. Бойля и пришел к заключению: **«...Так как восстановление проводится тем же, что и прокаливание, то есть огнем, то нельзя привести никакого основания, почему один и тот же огонь то внедряется в тела, то уходит из них».** М. В. Ломоносов отмечал, что в процессе обжига к телам присоединяется некоторая материя, но только не та, которая приписывается собственно огню. В 1756 г. в своей лаборатории

М. В. Ломоносов повторил опыты Р. Бойля, но получил другие результаты. Из его опытов и рассуждений следовал вывод, что увеличение массы металлов при обжиге нельзя объяснить «присоединением» к металлу частиц огня.

Учение о флогистоне как о материальном горючем начале появилось в работах **Иоганна Иоахима Бехера** (1635–1682), немецкого химика и врача. Его взгляды развил в своих работах его соотечественник **Георг Шталь** (1659–1734). Термин «**флогистон**» происходит от греческого слова флогидзо – «воспламенить», «гореть». Во второй половине XVII в. зародилось учение о флогистоне, которое затем получило распространение в XVIII в. и господствовало почти сто лет. Термин «флогистон» применял еще Аристотель в смысле «горючее вещество».

Георг Шталь считал, что флогистон является составной частью всех горючих тел. По его мнению, флогистон выделяется при горении или обжиге веществ и, соединяясь с воздухом, образует огонь. Из воздуха выделить флогистон химическим способом невозможно. Только растения могут извлекать его, а через употребление растений флогистон переходит в живые организмы. Чем больше флогистона в веществе, тем более оно способно к горению. По Г. Шталю, уголь состоит почти из чистого флогистона, но флогистон нельзя отождествлять с углеродом. Металлы являются сложными веществами, состоящими из «известей» и флогистона. Металлы, теряя флогистон, превращаются в «извести», из которых, добавляя флогистон, можно снова получить чистые металлы. М. В. Ломоносов, К. Шёеле, Г. Кавендиш, Дж. Пристли искали способа выделения флогистона.

В одном из своих опытов Г. Шталь расплавил олово, затем нагрел его до появления на его поверхности оксида. После этого он снял сосуд с огня, добавил свечного сала и перемешал. При этой операции порошкообразный оксид вновь перешел в первоначальное состояние, то есть в чистый металл. По мнению Г. Штала, при обжиге металлов из них уходит флогистон, и они рассыпаются в порошок, но к ним ничего при этом не присоединяется. Этот порошок (оксид металла) приводят в прежнее состояние добавлением угля или жирных веществ при перемешивании. Прока-

ливая оксид свинца с такими веществами, как уголь, сера, сахар, углеводороды и другие подобные вещества, он во всех случаях получал чистый металлический свинец.

Постоянство свойств образовавшегося металла Г. Шталь рассматривал как доказательство того, что во всех превращениях к оксидам присоединяется одно и то же вещество – флогистон.

Г. Шталь не разделял мнения Р. Бойля, что увеличение массы металлов при прокаливании обусловлено «присоединением огненных частиц». Он не был знаком с трудами Ж. Рэя и Дж. Мэйю о роли воздуха в процессах горения и дыхания, либо не считался с ними. Г. Шталь считал воздух всего лишь «растворителем для флогистона». Определенное количество воздуха может растворить строго фиксированное количество флогистона. Этим, как он считал, объясняется прекращение горения свечи под герметичным колпаком через какое-то время [1–4].

### ***3.3. Отношение ученых к теории флогистона***

Представление, что флогистон летуч и сообщает это свойство частицам вещества, с которыми он соединяется, было принято большинством химиков XVIII в. Эту гипотезу подтверждали такие факты, как осаждение сажи в дымоходах, осаждение серы в верхнем конце реторты при проведении реакции.

Эта теория находилась в согласии со многими укоренившимися воззрениями: о сложном составе металлов, о горении как процессе распада вещества.

В 30–70-е гг. XVIII в. учение было принято во многих странах, где издавались работы, излагавшие взгляды Георга Штала. Наибольший вклад в развитие и распространение теории флогистона внес французский химик **Пьер Жозеф Макёр** (1718–1784).

Начиная с 1770 г. в различных научных изданиях начали появляться статьи, авторы которых критиковали теорию флогистона. Для сторонников теории было очевидно, что при простом контакте оксида металла и вещества, насыщенного флогистоном, восстановления оксида не происходит. Но, каковы условия для начала реакции, ученые еще не знали. Если для этого требуется нагревание, то почему при прокаливании оксидов флогистон

не улетучивается, а присоединяется к оксиду (окалине). Перед сторонниками теории встал другой вопрос: может ли летучий флогистон снова возвращаться в нижние слои атмосферы, чтобы снова вступить в реакцию.

С теорией флогистона в то время были несогласны очень многие ученые-химики. В 1727 г. Г. Ф. Штабель опубликовал руководство, в котором он писал: **«Объяснение увеличения массы при нагревании металлов потерей флогистона ошибочно, поскольку потеря материи должна уменьшать массу, а прибавление материи – увеличивать ее».**

Тем не менее за теорией флогистона признаются две основные заслуги:

- 1. Металлы стали считать горючими веществами, а превращение их в оксиды стали считать процессом горения.**
- 2. Способность к горению может в определенных условиях передаваться от одного вещества к другому. Учение об обратимости процесса окисления – восстановления есть основа теории флогистона [2].**

## **4. Развитие аналитической и пневматической химии**

### **4.1. Аналитическая химия**

Развитие металлургического производства и горного дела зависело от методов контроля качества сырья и продукции. В связи с этим широко стали применяться методы пробирного анализа, разложения веществ «сухим» и «мокрым» методами.

В XVIII в. исследование состава различных руд, минералов, солей приобретает особую актуальность в связи с запросами промышленности. Естественно, что перед учеными встала задача разработки методов качественного и количественного анализа состава вещества. Все исследователи XVIII в., в первую очередь в промышленно развитых странах, в той или иной степени занимались химическим анализом. Они знали чувствительные индивидуальные и групповые реактивы для обнаружения в рудах определенных веществ (металлов, оксидов, солей и др.).

Применение групповых реактивов: кислот, щелочей, сероводорода и других – позволило разработать систематический ход анализа сложных смесей. В этот период широко использовались усовершенствованные весы, термометры, микроскопы, ареометры. Применение приборов позволило определить физические константы и специфические свойства, на основе которых можно было отделить одно вещество от другого. Химики XVIII в. принимали постоянство таких физических свойств, как плотность, температура кипения, температура замерзания, теплота растворения и другие.

Больших успехов в этой области достиг немецкий химик **Андреас Сигизмунд Маргграф** (1709–1782). Он предложил применять раствор желтой кровяной соли для обнаружения соединений железа, по окрашиванию пламени он различал соли калия и натрия. Он установил также различие между калиевой и натриевой щелочью. А. Маргграф предложил использовать их для получения силикатов. Одним из первых этот ученый применил микроскоп в химических исследованиях; описал способ извлечения сахара из свеклы; установил различие между муравьиной и уксусной кислотами; усовершенствовал способ получения фосфора и изучил его соединения (фосфорную кислоту и ее соли).

Важную роль в аналитической химии XVIII в. сыграл шведский химик **Тоберн Улоф Бергман** (1735–1784). Он детально разработал технику весового анализа (осаждение, промывание, прокаливание осадка, взвешивание и другие операции); подробно описал порядок исследования минералов и руд; определил последовательные этапы качественного анализа сложных смесей на основе применения групповых реагентов. Он указал на возможность вытеснения металлов друг другом в ряду:  $Zn - Fe - Pb - Cu - Ag$ . Его книга «Пробирное искусство» в 1801 г. была издана на русском языке. Современники ученого высоко ценили исследования Т. Бергмана по химическому средству.

Среди химиков-аналитиков XVIII в. широко известен шведский химик **Карл Вильгельм Шееле** (1742–1768). Ему принадлежит разработка многочисленных методов качественного и количественного химического анализа природных материалов. Ему уда-

лось получить многие неорганические и органические вещества: фторид кремния, фтористоводородную кислоту, оксид марганца (IV), оксид бария, хлор, соединения мышьяка, синильной кислоты. Он получил винную, мочевую, щавелевую, молочную, лимонную, яблочную и другие органические кислоты. Карл Вильгельм Шёеле уже в 32 года был удостоен звания члена Стокгольмской академии наук и по своим знаниям, приобретенным путем самообразования, превосходил многих академиков того времени. По национальности Шёеле был немец, родился в г. Штральзунде. В 1757 г. покинул Родину и поступил учеником аптекаря в г. Гетеборг (Швеция). Он трудился в разных аптеках городов этой страны. Хотя неоднократно он получал предложения занять профессорскую должность по химии в различных университетах страны, но предпочел остаться аптекарем. К. Шёеле открыл семь новых элементов: кислород, хлор, фтор, марганец, молибден, барий и вольфрам.

Ученик Т. Бергмана и К. Шёеле **Ю. Г. Ганн** (1745–1818) выполнил многочисленные опыты с минералами. Для анализа минералов и руд он внес значительные усовершенствования в методы работы с паяльной трубкой, которые позже были описаны Я. Берцелиусом в руководстве «Об употреблении паяльной трубки при химических и минералогических исследованиях».

Высоким мастерством отличались аналитические работы немецкого химика **Мартина Генриха Клёпрота** (1743–1817). В 1795 г. он решил исследовать состав драгоценного камня, известного под названием «красный венгерский шерл». Клёпрот обнаружил, что камень является оксидом неизвестного тогда элемента, которому он дал имя «титан», в честь Титании – царицы эльфов и духов природы. Он открыл также элементы стронций и теллур и некоторые другие.

В России важные исследования по аналитической химии выполнил **Тобий Егорович Лёвиц** (1757–1804), сын академика-астронома Г. М. Лёвица. Он начал свою деятельность в качестве ученика аптекаря. По окончании академической гимназии и двухлетней заграничной командировки он был избран адъюнктом Петербургской академии наук, а в 1793 г. – ее действительным членом по кафедре химии. Т. Е. Лёвиц установил, что

соляные налеты, полученные путем выпаривания растворов различных солей, дают очень характерные рисунки на стекле. Он предложил метод микрокристаллоскопии. Им разработан метод разделения солей бария, стронция и кальция, основанный на различной их растворимости в этаноле. Он указал на различие между карбонатом и гидрокарбонатом калия, провел многочисленные анализы минералов и руд.

В конце XVIII в. аналитическая химия располагала новыми методами исследования, приборами, химической посудой. В 1784 г. немецкий химик **Ф. К. Ахард** (1753–1821) изготовил платиновый тигель, что позволило анализировать малорастворимые минералы. С 1795 г. в практику аналитических исследований вошел метод объемного анализа. Разработан был метод французским химиком **Франсуа Антуаном Декрузи́лем** (1715–1825). Он изобрел измерительный инструмент – алкалиметр, который применялся при кислотно-основном титровании. Данный метод получил широкое распространение после работ немецкого химика К. Ф. Мора.

Качественный и количественный методы анализа позволили установить сходство между различными солями. Было обнаружено сходство гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) с другими сернокислыми солями; одно и то же «основание» – натр – было найдено в буре ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), соде ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), поваренной соли, глауберовой соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), едком натре ( $\text{NaOH}$ ).

Была определена связь между различными «купоросами», мягкими щелочами (поташ, сода, магнезия, известняк). Это помогло систематизировать и классифицировать сходные по составу и свойствам вещества. Из этого становится очевидным, что в середине XVIII в. начался интенсивный процесс накопления экспериментального материала, прежде всего, в области изучения состава солей, минералов и руд. Во второй половине XVIII в. было издано несколько руководств и учебных пособий по химии, научно-популярных изданий, а также монографий по вопросам химического анализа [1, 2].

## 4.2. Пневматическая, или газовая, химия

Пневматической химии предшествовал длительный период пневматической алхимии. До XVIII в. химия не располагала никакими сведениями о составе атмосферного воздуха, который считался в те времена элементарным веществом. При изучении веществ в XV–XVII вв. **основное внимание уделяли таким свойствам** вещества, как вес (масса), твердость, цвет, запах, вкус и некоторые другие. Приемы, которые применяли для исследования твердых и жидких веществ, оказались непригодными для исследования газов. Вплоть до XVIII в. химики не умели собирать газы в закрытые сосуды. Сама мысль, что воздух является смесью газов, казалась им нереальной.

Г. Галилей в 1637 г. установил, что воздух в 400 раз легче воды. Затем Роберт Бойль определил относительные плотности воздуха и воды (он получил значения 938:1; 650:1; 1228:1). Роберт Бойль совместно с Робертом Гуком, используя воздушный насос, определили массу и упругость воздуха. Они описали методы перегонки газов при пониженном давлении. Р. Бойль, так же, как и Дж. Мэйоу, наблюдал, что в отсутствие воздуха не могут существовать животные и гаснет свеча, накрытая непроницаемым колпаком.

Голландский доктор медицины, алхимик и теолог **И. Б. Ван Гельмонт** (1579–1644) в 1620 г. впервые ввел в науку понятие «газ». Он считал, что существуют газы, отличающиеся друг от друга и от воздуха, они содержатся в различных твердых телах и могут быть выделены из них.

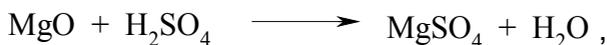
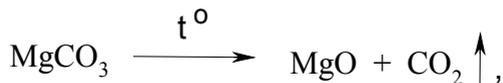
Первым собрал газ методом вытеснения жидкости Р. Бойль в 1660 г. Таким способом он собрал водород, выделяющийся при действии соляной кислоты на железо. Он также собрал оксид азота (II), полученный им при действии разбавленной азотной кислоты на тот же металл – железо.

Мысль, что газы принимают участие во многих химических реакциях, приобретает реальный смысл только в начале XVIII в. Применяя кислоты и щелочи при обработке различных руд, минералов и солей стало появляться новое направление, которое привело к развитию химии газов.

В 1724 г. английский священник и ботаник **Стефан Гейлс** (1677–1761) изобрел пневматическую ванну, с помощью которой ему удалось собирать чистые газы. В качестве «реактора» и одновременно газоотводной трубки он использовал изогнутый и закрытый с одного конца ствол ружья. Закрытый конец ствола с веществом нагревался, а открытый был помещен в ванну с водой. Над выходным отверстием ружья висела колба, заполненная водой, горло которой было погружено в воду. Газы, выделяющиеся при нагревании веществ в изогнутом стволе ружья, собирались в наполненной водой колбе, вытесняя при этом воду из нее [1].

#### 4.2.1. Открытие углекислого газа («связанного воздуха»)

В 1756 г. вышла работа **Дж. Блэка** (1728–1799), английского химика и врача, профессора в университетах в г. Глазго и г. Эдинбурге. Называлась она «Эксперименты над белой магнезией негашеной известью и некоторыми другими щелочными веществами». Он впервые установил, что «мягкие щелочи» являются карбонатами металлов. Прокаливая навеску белой магнезии до постоянной массы, ученый получил остаток (MgO), который растворил в серной кислоте, а затем добавил раствор поташа (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). В результате реакции образовался осадок, который обладал свойствами белой магнезии (исходного вещества). Его масса оказалась почти такой же, как у взятой соли. Пользуясь современными формулами, эти операции можно выразить следующим образом:



Дж. Блэк писал: «Магнезия растворяется в кислотах с выделением определенного газа и получает все свои свойства, которые потеряла при прокаливании. Масса возрастает ровно на столько, сколько ее было потеряно при прокаливании. Поскольку

растворение в кислоте проходит с выделением газа, то часть массы общей навески обязательно принадлежит этому газу».

Это был пример первого исследования, когда газ участвует в реакции как составная часть химического процесса. И без учета этой части нельзя было составить материальный баланс всей реакции.

Дж. Блэк назвал выделяющийся газ (углекислый газ) «связанным воздухом». Он установил, что «связанный воздух» отличается от обыкновенного воздуха тем, что он тяжелее его и не поддерживает ни горения, ни дыхания. Ученый показал, что «связанный воздух» выделяется в процессе горения, дыхания, брожения и взаимодействует с известковой водой, приводя к ее помутнению.

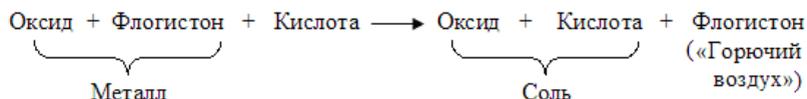
Аналогичные опыты ученый проводил и с мелом. При этом он показал, что при обжиге мела происходит потеря около 44% массы первоначально взятой навески вещества. Говоря современным языком, при обжиге 100 частей мела происходит потеря массы, равная 44 частям. То есть можно примерно представить, что выделяющийся газ имел такую массу, а это может быть только углекислый газ [1, 2].

#### **4.2.2. Открытие водорода («горючего воздуха»)**

После работ Дж. Блэка многие химики в лабораториях Англии, Швеции, Франции, Германии занялись изучением газов. Больших успехов в этом достиг английский физик и химик **Генри Кавендиш** (1731–1810). В первой его работе по химии газов (1766 г.) описаны свойства и получение водорода. Водород или «горючий воздух», был известен и раньше ученым: Р. Бойлю, Н. Лемери́, М. В. Ломоносову, – но выделить этот газ и изучить его свойства никто до Г. Кавендиша не пытался.

В трактате «Три работы, содержащие опыты с искусственными видами воздуха» (1766 г.) он показал, что существуют газы, отличные от обычного воздуха. Г. Кавендиш получал водород действием разбавленных кислот на металлы. При действии различных кислот (соляной, серной) на различные металлы (цинк, железо) подучается один и тот же газ (водород). Это окончательно убедило Г. Кавендиша, что все металлы содержат «флогистон». Причем «флогистон» выделяется при окислении металлов. Он принимал водород за чистый «флогистон», поскольку тот горит,

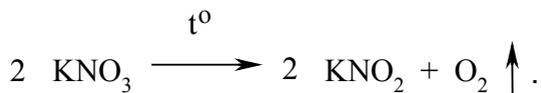
не оставляя остатка, и оксиды металлов, обрабатываемые этим газом, восстанавливаются в соответствующие металлы. Г. Кавендиш считал, что водород не вытесняется металлом из кислоты, а выделяется в результате разложения «сложного» металла. Эту реакцию он представлял так:



По мнению ученого, «горючий воздух» «изгоняется» кислотами из металлов, подобно тому, как выделяется «связанный воздух» при действии кислоты на известняк или магнезию. Г. Кавендиш описал свойства водорода. Газ не растворяется в воде, образует с воздухом взрывоопасную смесь, плотность его в 11 раз меньше, чем у воздуха (по современным данным, плотность его меньше в 14,4 раза, чем у воздуха) [1–3].

#### 4.2.3. Открытие кислорода («огненного воздуха»)

С кислородом химики сталкивались давно, но установить природу газа им не удавалось. Первым кислород получил голландский алхимик и технолог **Корнелиус Якобсон Дреббел** (1572–1663) путем нагревания нитрата калия:



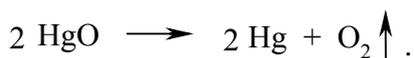
В 1772 г. **Карл Вильгельм Шéeле** (1742–1768) выделил кислород, используя реакцию взаимодействия оксида марганца (IV) с серной кислотой:



Полученный газ К. Шéeле назвал «огненным воздухом».

В 1774 г. **Джозеф Пристли** (1733–1804) обнаружил выделение неизвестного газа при нагревании оксида ртути (HgO) и оксида свинца (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Он изучил его свойства и обнаружил, что газ

поддерживает горение. Реакция разложения оксида ртути протекала по уравнению:



Почти одновременно с Дж. Пристли в этой области работал и Карл Шёеле. Он несколько ранее (в 1770–1773 гг.) получил кислород и описал его свойства, поскольку почти ничего не знал о работах Дж. Пристли. Дж. Пристли, открывший кислород, не имел ясного представления о его природе и присвоил ему название «дефлогистированный воздух», то есть лишенный флогистона. Термин «огненный воздух» принадлежит К. Шёеле. Приоритет в открытии газа закреплен за двумя учеными – К. Шёеле и Дж. Пристли.

К. Шёеле получал кислород нагреванием селитры или нитрата магния, а также перегонкой смеси селитры и серной кислоты. Он обнаружил, что этот газ поддерживает дыхание и горение. К. Шёеле писал: «Этот газ состоит из кислой тонкой материи, соединенной с флогистоном; все кислоты берут свое начало от «огненного воздуха».

В 1774 г. А. Лавуазье, проводя опыты с нагреванием оксида ртути и горением фосфора, пришел к выводу, что в воздухе находится газ, поддерживающий горение. Он дал ему название «оксиген». Последнее определение постепенно трансформировалось в России в слово «кислород» [1, 2].

#### **4.2.4. Открытие азота («мефитического воздуха»)**

Дж. Пристли, хотя и получил кислород, но не понял его роли в процессах окисления металлов. Как сторонник теории флогистона, он ошибался, принимая кислород за воздух, от которого оксид ртути (II) отнял флогистон, превратившись в металл.

Но при этом процессе не весь «воздух» лишался флогистона, часть его оставалась в соединении. Эта часть «флогистированного воздуха» (азот), прочно удерживающая флогистон, также была известна Дж. Пристли. В 1772 г. он провел серию опытов, которые завершились открытием азота. Кислород, по Дж. Пристли, – это дефлогистированный, то есть обыкновенный, воздух минус

флогистон, а азот – флогистированный воздух, то есть обыкновенный воздух плюс флогистон.

В 1772 г. Г. Кавендиш провел следующий опыт. Он пропустил обычный воздух над раскаленным углем и поглотил с помощью раствора щелочи углекислый газ. В остатке он получил «вид воздуха», который был несколько легче обычного и не поддерживал горения. Он назвал его «мефитическим» (или испорченным, вредным воздухом). Азот был получен также Дж. Пристли. Он назвал его «флогистированным» воздухом.

В 1778 г. Г. Кавендиш опубликовал последнюю работу по химии газов, в которой рассмотрел природу азота. При пропускании электрического разряда (в эвдиометре) через смесь воздуха и кислорода образовался оксид азота (IV), и он поглощался раствором щелочи. После поглощения избытка кислорода в опыте от взятого воздуха осталась 1/120 часть от всего первоначального объема.

Только через 110 лет Д. Рэлей и В. Рамзай обнаружили в этой части воздуха инертные газы.

Таким образом, благодаря работам Дж. Блэка, К. Шёеле, Дж. Пристли и Г. Кавендиша, к концу XVIII в. в химии прочно установилось положение: без учета массы газа нельзя составить баланс химической реакции. За 20 последующих лет удалось выделить около двадцати различных газов, изучить их свойства, установить качественный и количественный состав атмосферного воздуха [1, 2].

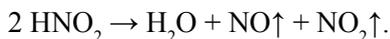
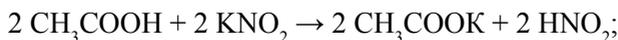
#### **4.2.5. Открытие других газообразных веществ**

Химия газов существенно пополнилась после исследований английского ученого Джозефа Пристли. Ученый, действуя разбавленной азотной кислотой на медь, получил в 1772 г. «селитряный воздух» (NO), а затем обнаружил, что на воздухе этот газ меняет цвет, становится бурым, превращаясь в оксид азота (IV) или NO<sub>2</sub>. При термическом разложении дымящей азотной кислоты он получил смесь газов: оксида азота (IV) и кислорода O<sub>2</sub>.

В 1772 г. Дж. Пристли заменил в пневматической ванне воду на ртуть, что позволило ему впервые получить газы, растворимые в воде: «солянокислый воздух» (HCl), «летучий щелочной воздух» (NH<sub>3</sub>). Аммиак был получен по уравнению:



Оксиды азота Дж. Пристли получал при действии уксусной кислоты на нитрит калия:



Действуя оксидом азота (IV) на железные опилки, Дж. Пристли в 1774 г. выделил бесцветный газ, в котором свеча горела ярким пламенем. Он назвал этот газ «дефлогистированным селитряным газом». В 1800 г. Гемфри Дэви показал, что это был оксид азота (I), то есть  $\text{N}_2\text{O}$ .

В 1775 г. Дж. Пристли получил оксид серы  $\text{SO}_2$  или оксид серы (IV), а в 1796 г. – угарный газ  $\text{CO}$  или оксид углерода (II), который он вначале принял за чистый флогистон.

В 1783 г. в статье «О новом эвдиометре» Г. Кавендиш привел данные по составу атмосферного воздуха. Он исследовал атмосферный воздух в различных районах Англии. На основании опытов и вычислений он нашел, что воздух по объему содержит 20,83 % «горючего воздуха» (то есть кислорода) и 79,17 % «флогистированного воздуха» (азота).

После работ Дж. Блэка, К. Шéeле, Дж. Пристли и Г. Кавендиша выяснилось, что газы разнообразны по природе. Их выделение или поглощение при химических реакциях послужило основой для объяснения многих превращений веществ. К концу XVIII в. прочно утвердилось положение, что без учета массы газа нельзя составить баланс любой химической реакции. За двадцать лет удалось выделить около двух десятков газов, изучить их физико-химические свойства, установить качественный и количественный состав атмосферного воздуха [1–3].

## 5. Кислородная теория

### 5.1. Создание кислородной теории

К 70–80-м гг. XVIII в. быстро нарастающее количество новых химических открытий не укладывалось в рамки теории учений о «флогистоне». Химические, металлургические, текстильные и военные производства нуждались в новых теориях, которые правильно объясняли бы процессы горения, окисления и восстановления.

С 1761 г. во Франции начала выходить техническая энциклопедия под общей редакцией Д. Дидро «Описание искусств и ремесел». В одном из томов этой энциклопедии **А.-Л. Лавуазье** (1743–1794) писал: «Индустрия – это жизнь цивилизованного государства. Нельзя рассчитывать на успех индустрии, если не совершенствовать непрерывно математические, физические и химические науки...».

Эти проблемы нашли свое решение в его трудах. Антуан Лоран Лавуазье родился в Париже в 1743 г., закончил юридический факультет Парижского университета, в 1768 г. избран адъюнктом, а в 1772 г. – действительным членом Парижской академии наук. Отец А. Лавуазье был прокурором Верховного Суда в Париже, а мать – дочерью богатого адвоката. В 1768 г. молодой ученый вступил в «Генеральный откуп» – компанию финансистов. Данная компания арендовала у правительства Франции право монопольной торговли солью, табаком, вином, а также могла брать пошлины при ввозе товаров.

На А. Лавуазье было возложено управление сбором пошлин со всех товаров, ввозимых в Париж. Он был предприимчивым финансистом, занимал различные должности: был комиссаром Национальной Казны, администратором ссудной кассы, секретарем Короля, казначеем Академии наук. Он нажил огромное состояние, размер которого исчислялся 5 миллионами ливров.

После революции Конвент издал приказ об аресте всех «откупщиков». Квартира и лаборатория ученого были опечатаны, имущество конфисковано. Ни одно из обвинений Конвента (злоупотребление, взяточничество, хищение и др.) не было доказано, тем не менее А.-Л. Лавуазье был казнен. После падения власти

Робеспьера в 1796 г. А. Лавуазье и все «откупщики» были по-смертно реабилитированы. Вдове А. Лавуазье было возвращено имущество и рукописи ее мужа.

Свои химические исследования А.-Л. Лавуазье начал в конце 60-х гг. XVIII в. **В своих первых работах он выступал как сторонник теории «флогистона».** Учителем его был французский химик **Гийом Франсуа Руэль (1703–1770).**

Одна из актуальных проблем того времени состояла в проблеме горения (или окисления – восстановления). Она привлекла внимание А. Лавуазье. При изучении химических реакций он уделял основное внимание количественным измерениям, в частности точному взвешиванию веществ до и после реакции. **Постепенно в процессе работы у него сложилось мнение, что «теория флогистона» ошибочна. В процессах горения и окисления он попытался увидеть не процесс выделения «флогистона», а процесс соединения вещества с кислородом.**

В 1774 г. А. Лавуазье выпустил книгу «Небольшие опыты по физике и химии». Эта книга содержала обзор достижений в области химии газов и изложение новых представлений о процессе горения, а также выводы о том, что увеличение массы олова и свинца при их обжиге происходит в результате присоединения к ним части атмосферного воздуха (кислород был тогда еще неизвестен А. Лавуазье).

В октябре 1774 г. А. Лавуазье встретился с Дж. Пристли, который приехал в Париж. Они обсудили вместе результаты своих исследований. Повторяя опыты Дж. Пристли, А. Лавуазье нагрел ртуть (Hg) в закрытом сосуде. Он заметил, что объем воздуха уменьшился при этом на  $1/6$  часть. Ученый определил массу образовавшегося оксида ртути (HgO) и убедился, что часть воздуха соединилась с ртутью. Далее он установил, что оставшиеся после реакции  $5/6$  объема газа не поддерживают горение и дыхание. После этого А. Лавуазье приступил к обратному опыту. Он нагрел оксид ртути HgO и выделил  $1/6$  часть газа, который смешал с  $5/6$  частями из первого опыта. В результате он получил смесь, которая ничем не отличалась от первоначально взятого воздуха.

Результаты своих исследований ученый изложил в докладе Академии наук в 1775 г. Он впервые показал, что воздух состоит из газа, способного поддерживать горение и дыхание, и газа, не обладающего данными свойствами. Название «кислород» и «азот» были даны им позднее.

**В 1777 г. А.-Л. Лавуазье сформулировал основные положения новой теории горения. Они следующие:**

**1. Тела горят только в «чистом воздухе».**

**2. «Чистый воздух» поглощается при горении; увеличение массы сгоревшего тела равно уменьшению массы воздуха.**

**3. Металлы при прокаливании превращаются в «земли»; горящие сера и фосфор, соединяясь с «чистым воздухом» (и водой), превращаются в кислоты.**

Так было установлено очень важное положение: увеличение массы обжигаемого вещества (металла) происходит вследствие присоединения к нему определенной составной части воздуха.

Количественный состав углекислого газа А.-Л. Лавуазье определил в 1781 г. Состав углекислого газа был таков: 28% углерода и 72% кислорода. По современным данным количественный состав  $\text{CO}_2$ : 27,27% углерода и 72,73% кислорода [1–6, 7].

## ***5.2. Изучение состава воды***

Изучение состава воды имело огромное значение для утверждения кислородной теории и развития всего естествознания. В 1775–1777 гг. были проведены опыты П. Макэ и Дж. Пристли по сжиганию водорода в закрытом сосуде. При этом наблюдалось появление капель воды после охлаждения сосуда.

В 1781 г. аналогичные опыты провел Г. Кавендиш. Как сторонник теории флогистона, он неправильно истолковал результаты опытов и даже не понял, что в состав воды входят водород и кислород. Он рассматривал воду как элементарное вещество.

Первым, кто высказал мысль о сложном составе воды, был английский ученый и изобретатель **Джеймс Уайт** (1736–1819).

Экспериментально доказал это А. Лавуазье в 1783 г. Он произвел анализ и синтез воды. Основной вывод его работы был таков: «Вода отнюдь не является простым веществом, она пол-

ным своим весом состоит из "горючего воздуха" (водорода) и "живительного воздуха" (кислорода)». Ученый установил, что на 12 объемов кислорода приходится 22,9 объема водорода. Если пересчитать эти результаты на массу, то получится, что вода содержит 15% водорода и 85% кислорода (по современным данным, 11,1 и 88,9% соответственно). Эти результаты были получены А. Лавуазье совместно с Ж. Менье и опубликованы в статье «О синтезе и анализе воды», изданной в 1785 г.

В 1787 г. по предложению **Луи Бернара Гитона де Морво** (1737–1816) для «горючего воздуха» было предложено новое название – «водород» (hydrogene – рождающий воду).

После установления состава воды А. Лавуазье окончательно выяснил главенствующую роль кислорода в своей системе и решительно выступил против теории флогистона в работе «**Размышления о флогистоне**» (1786 г.).

В 1789 г. А.-Л. Лавуазье завершил разработку кислородной теории и в том же году опубликовал «**Начальный учебник химии**». В нем он четко сформулировал закон сохранения вещества и закон сохранения элементов при химических реакциях. Он писал: «Во всякой операции количество материи одинаково до и после опыта, качество и количество начал (элементов) остаются теми же самыми, происходит лишь видоизменение веществ. На этом принципе основано все искусство экспериментирования в химии». В учебнике А.-Л. Лавуазье описал определение состава воздуха; изложил кислородную теорию горения; привел основные положения своего учения о солях и других химических соединениях. Кроме этих данных, он привел названия большинства кислот. Эти названия применяются в химической номенклатуре и сейчас. Он заменил понятие «зёмли» на новое понятие «оксиды» (в основном это относилось к оксидам металлов); разобрал анализ и синтез воды, свойства водорода; дал определение металлам как простым веществам.

А.-Л. Лавуазье дал определение химического элемента: «**Элементы – простые тела, которые далее не разлагаются**». Ученый дал определение основным классам неорганических соединений, которые применяются и сейчас.

«Начальный учебник химии» А.-Л. Лавуазье состоял из трех частей:

1. **Образование и разложение газов, горение простых тел и получение кислот.** Здесь описано определение состава воздуха; опыты по взаимодействию серы, фосфора, углерода с кислородом; изложена кислородная теория горения.

2. **Соединение кислот с основаниями и образование средних солей.** Здесь приведены состав и названия неорганических кислот и других классов неорганических соединений.

3. **Дано описание химических приборов и практических приемов работы** [1–6].

### *5.3. Утверждение кислородной теории*

Вся жизнь А.-Л. Лавуазье прошла в борьбе за утверждение новых идей, и только незадолго до своей трагической смерти он увидел начало их признания.

Во Франции идеи А.-Л. Лавуазье, прежде всего, поддержали математики и физики: П. Лаплас, Г. Монж, А. Кузен. Первым химиком, признавшим теорию, был К. Л. Бертолле, который заявил об этом на заседании Парижской академии наук в 1785 г. Затем теорию признали **А. Ф. Фуркруа** (1755–1809) и Гитон де Морво. А. Ф. Фуркруа прочитал курс лекций по новой системе и написал учебник «Химическая философия». С 1789 г. по инициативе А.-Л. Лавуазье начал издаваться журнал «Анналы химии», на страницах которого авторы пропагандировали кислородную теорию.

В Англии в Оксфорде в 1789 г. вышла книга **В. Хиггинса** (1763–1825) «Сравнительное обозрение флогистической и антифлогистической теории с выводами». В ней автор поддержал идеи А.-Л. Лавуазье. Эта поддержка содействовала тому, что большинство английских химиков смогли перейти от старой теории «флогистона» к более прогрессивной – «кислородной» теории. Теорию признали правильной такие ученые, как Р. Кирван и Дж. Блэк. Но упорным противником ее оставался еще Дж. Пристли.

Распространение идей А.-Л. Лавуазье в Швеции (на родине убежденных сторонников учения о флогистоне Т. Бергмана и К. Шееле) началось с 1795 г., когда была переведена на швед-

ский язык «Химическая философия» А. Ф. Фуркруа, написанная на основе взглядов А.-Л. Лавуазье. Одним из первых последователей новой теории в Швеции был Якоб Берцелиус. Он дал высокую оценку работам А. Лавуазье.

В Германии, на родине Г. Штала, где была признана его система, идеи А. Лавуазье распространялись более медленно. Признание его теории задержалось здесь примерно на десять лет по сравнению с Францией. Первыми из немецких химиков теорию приняли С. Ф. Гермбштедт, Х. Гиртаннер, М. Кляпрот.

В Венгрии первым сторонником теории А. Лавуазье стал профессор Горной академии **А. Руппрехт** (1750–1802).

Польский ученый, профессор Вильенского университета **А. Снядецкий** (1768–1838) в своих лекциях излагал кислородную теорию А. Лавуазье. На ее основе он построил первый курс химии на польском языке «Начала химии» в двух томах (1800 г.).

В России первые сведения о работах А.-Л. Лавуазье появились в конце 70-х гг. XVIII в. Рефераты его статей, составленные академиком В. Л. Крафтом, печатались в 1779–1781 гг. в журнале «Академические известия». Первым антифлогистическим курсом на русском языке был перевод книги И. Ф. Жакена «Начальные основания всеобщей и врачебной химии». Перевод был сделан в 1795 г. студентами медицинского факультета Московского университета Иваном Вонсовичем и Николаем Дьяковым. В 1799 г. во Владимире вышла книга А. Фуркруа «Химическая философия», переведенная на русский язык Иваном Книгиным и Иваном Каменским. В 1812 г. книга была переиздана в Москве.

В утверждении теории А.-Л. Лавуазье среди русских ученых важную роль сыграло руководство академика **Василия Михайловича Севергина** (1765–1826) «Пробирное искусство...». В пропаганде новой научной теории большое значение имели работы **Якова Дмитриевича Захарова** (1765–1836) и **Василия Владимировича Петрова** (1761–1834), академиков Петербургской академии наук.

К началу XIX в. учение А.-Л. Лавуазье получило мировое признание. Революционные изменения в химии в 1770–1780 гг. произошли не только в результате создания новой теории, но и в

результате разработки новой техники физико-химических методов анализа.

В результате работ А.-Л. Лавуазье и его последователей была доказана невозможность превращения химических элементов друг в друга при всех известных тогда реакциях и процессах. Был экспериментально обоснован закон сохранения массы вещества; в науке утвердился количественный метод исследования с применением физических приборов (весы, ареометр, калориметр, термометр и другие); ученые начали изучать химизм реакций биологического окисления и процессов дыхания с правильных позиций [1–4].

## **6. Стехиометрические законы и закон постоянства состава**

### ***6.1. Открытие стехиометрических законов***

В XVIII в. перед учеными-химиками встали вопросы: почему именно так, а не иначе протекает химическая реакция? как измерить силы химического сродства различных веществ друг к другу? Путь решения этих вопросов был найден при изучении количественных отношений веществ, подвергающихся химическому превращению.

В 1656 г. И. Р. Глаубер знал, что серная кислота вытесняет азотную и соляную кислоты. Азотная кислота вытесняет из солей металлы в следующем порядке: Ag, Hg, Cu, Fe, Sn, Sb.

Георг Шталь в 1720 г. установил, что серебро из раствора его солей вытесняется медью, медь – свинцом, а свинец – соответственно цинком.

Другой путь измерения силы сродства основывался на расчете точного количества вещества, необходимого для насыщения определенного количества кислоты или щелочи. При этом ученые чаще использовали раствор поташа ( $K_2CO_3$ ), насыщая его кислотами, а затем выпаривая воду и определяя массу полученной соли. Зная количество взятого для опыта поташа, определяли увеличение массы для каждой кислоты (по отношению к 100 г поташа).

Этот метод позволил найти взаимно эквивалентные части соляной, азотной, серной и уксусной кислот, необходимые для об-

разования нейтральной соли. Метод открыл путь к определению состава солей. К данному направлению относились работы ученых Р. Кирвана (в Ирландии), Л. Гитона де Морво и К. Бертолле (во Франции), Т. Бергмана (в Швеции).

Больших успехов при изучении этого вопроса достиг **Карл Фридрих Венцель** (1740–1793). Главной целью его работ было количественное определение эквивалентов в солях. Термин «**эквивалент**» введен Генри Кавендишем в 1767 г.

В 1791 г. немецкий химик **Иеремия Беньямин Рихтер** (1762–1807) издал трехтомный труд под общим заглавием «Начальные основания стехиометрии...». Он ввел термин «**стехиометрия**» в химию. Под «стехиометрией» он понимал измерение стихий или основных начал всех веществ. Это был первый капитальный труд в данной области. И. Рихтер открыл принцип сохранения нейтральности при двойном разложении солей: **«Две средние соли сохраняют свою нейтральность при взаимном растворении, то есть кислота одной соли соединяется с основанием другой соли, а основание первой – с кислотой второй соли».**

Он установил, что если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух или большего числа оснований, то количества последних эквивалентны и нейтрализуются одним и тем же количеством другой кислоты.

В 1797–1798 гг. И. Рихтер обнаружил: **«Если один металл вытесняет из средней кислоты другой металл и при этом нейтральность раствора сохраняется, то металлы, входящие в состав соли, соединены в ней с одинаковым количеством кислорода».**

Исследования И. Рихтера дали для химии понятие о неизменности количественного состава оксидов и средних солей и представление о законе эквивалентных отношений, хотя автор не сформулировал этот закон в общей форме (табл. 6.1.) [1, 3, 4].

После создания кислородной теории А.-Л. Лавуазье главная задача химических исследований стала состоять в решении вопросов: имеет ли химическое соединение постоянный состав или нет? могут ли химические соединения соединяться между собой в любом количестве или обладают ограниченной способностью к образованию химических соединений?

Таблица 6.1

*Таблица эквивалентных весов некоторых оснований и кислот  
И. Б. Рихтера (эквивалентные веса отнесены  
к 1000 частям серной кислоты)*

<i>Основание</i>	<i>Эквивалент</i>	<i>Кислота</i>	<i>Эквивалент</i>
Глинозем	526	Плавиковая	427
Магнезия	615	Угольная	577
Аммиак	672	Соляная	712
Известь	793	Щавéлевая	755
Натр	895	Фосфорная	979
Оксид стронция	1329	Муравьиная	988
Кали	1606	Серная	1000
Оксид бария	2222	Янтарная	1209
		Азотная	1404
		Уксусная	1480
		Лимонная	1683
		Виннокаменная	1694

## ***6.2. Закон постоянства состава химических соединений***

Исследования Кла́прота, Воклёна, К. Шéеле, Т. Бергмана и других химиков-аналитиков XVIII в. могли служить доказательством того, что химические соединения характеризуются постоянством весовых отношений своих составных частей. Окончательно этот вопрос был решен в результате научной дискуссии между учеными Ж. Прустом и К. Бертолле.

Французский химий **Жозéф Луи Бертолле** (1754–1826) был ярким представителем классического аналитического направления. В 1794 г. он установил, что существуют два оксида железа, содержащие 27% и 48% кислорода. Эти данные послужили основанием для открытия закона постоянства состава вещества. В 1799 г. Ж. Пруст опубликовал результаты опытов с кислородными соединениями меди. Точный весовой анализ природных веществ, приготовленных в лаборатории, показал, что медь, соединяясь с кислородом, образует оксид постоянного состава  $\text{CuO}$ . В 1801 г. Ж. Пруст в своей статье «Некоторые металличе-

ские соединения серы» сообщил результаты анализа некоторых сульфидных руд. Он обнаружил, что железо и сера образуют два различных по массовому составу соединения (современным языком – по элементному составу). Каждое из них независимо от способа получения имеет свой постоянный состав.

Иного мнения придерживался К. Бертолле. Свою точку зрения он изложил в докладе «Исследование законов сродства», где выступил как сторонник нового физико-химического направления, где доминирующей идеей была мысль о причинах взаимодействия веществ, о силах, порождающих химические явления. Он высказал принципиально новый взгляд на химическую реакцию как на подвижное равновесие, возникающее в результате двух реакций, одновременно протекающих в противоположных направлениях.

К. Бертолле считал, что атомы или «корпускулы» различных веществ под влиянием химических сил сродства соединяются друг с другом, образуя при этом непрерывный ряд химических соединений. Свои выводы он опубликовал в книге «Опыт химической статики» (1893 г.). Для химических соединений имеются в качестве внешних границ максимум и минимум. За пределами этих границ соединение невозможно. Внутри же возможны соединения в различных пропорциях. При окислении свинца и олова идет постоянное присоединение кислорода. В результате этого образуется соединение, состав которого изменяется непрерывно.

Выводы, сделанные К. Бертолле, и его данные подверглись критике в статьях Ж. А. Пруста, опубликованных в 1804–1806 гг. Он экспериментально доказал, что в составе оксида  $Cu_2O$  содержится 86,2% меди и 13,8% кислорода. В другом оксиде  $CuO$  – соответственно 80%  $Cu$  и 20%  $O$ .

Аналогично был определен состав оксидов  $SnO$  и  $SnO_2$ . При переходе закиси металла в окись содержание кислорода возрастает не непрерывно, а скачком. Никаких промежуточных соединений при этом не найдено. В случае соединений свинца Ж. Пруст доказал существование только трех соединений, содержащих 7,1; 9,3 и 13,3% кислорода. Эти данные позволили ученому сделать вывод, что природа в силу каких-то причин избрала среди мно-

жества возможных соединений свинца и кислорода только три соединения и как бы «позволяет» свинцу и кислороду образовывать между собой соединения только при определенных весовых соотношениях.

Вскрыть природу этого явления Ж. Пруст не смог.

**Ж. А. Пруст четко сформулировал закон постоянства состава химических элементов, согласно которому состав соединений не зависел от внешних факторов: массы исходных продуктов, температуры, давления и других факторов. К 1810 г. закон Пруста был признан законом природы.**

Представления К. Бертолле не могли стать рабочей программой химиков того времени. Прежде чем изучать химический процесс и его закономерности, необходимо было знать состав соединений.

Для изучения соединений переменного состава научная почва того времени не была еще подготовлена. Поэтому идеи К. Бертолле отступили временно на второй план [1, 3].

## **7. Создание атомно-молекулярного учения**

### ***7.1. Предпосылки атомистической теории***

Теория **Джона Дальтона** не возникла на пустом месте, у нее были свои истоки и различные предпосылки. Уже в XVIII в. корпускулярные представления получили развитие, захватив различные области физики и химии. В тот период атомистические воззрения сводились преимущественно к тому, чтобы дать наглядную картину химических явлений посредством образов, заимствованных из области механики.

**1. Р. Бойль и Н. Лемери́** считали, что атомы обладают самыми различными формами: их наделяли зубцами, крючками, петлями в соответствии с разнообразием химических явлений. Эти модели были наглядными и, казалось, позволяли проникнуть в механизм действия микрочастиц. Щелочи, по мнению Н. Лемери́, содержали на своей поверхности поры такой формы, что в каждую из них могло входить острие какой-либо кислоты. Для реакции нейтрализации было необходимо, чтобы была соблюдена пропорция между размерами пор и размерами острия. Щелочи, по мнению Р. Бойля

и Н. Лемери́, отличались друг от друга размерами своих пор. Разница в их размерах объясняла, почему данная щелочь взаимодействует с одной кислотой, а не реагирует с другой.

Эти модели не позволяли предвидеть новые свойства, они представляли только «перевод» химических опытов на язык гипотетических образов.

## **2. Атомистические представления Исаака Ньютона.**

В начале XVIII в. учение об атомах обогатилось новой идеей – И. Ньютон наделил их силами, приводящими к взаимодействию.

Атомы соединялись в молекулы не крючками и петлями, а особого рода притяжением, распространяющимся на очень малое расстояние. Взаимодействие между частицами материи подчиняется законам более сложным, чем законы тяготения. На очень близком расстоянии начинают действовать силы отталкивания. Соединяясь между собой, частицы образуют группы различной степени сложности, которые И. Ньютон называл «частицами первого порядка, частицами второго порядка, частицами третьего порядка и т. д. до частиц, которые образуют обычные вещества». Он не пользовался термином «атом», а применял понятие «**minima**» – первоначальная частица. Между частицами имеются абсолютно пустые поры.

**3. Атомно-корпускулярное учение М. В. Ломоносова.** В сочинении «Элементы математической химии» (1741 г.). М. Ломоносов дал определение основных понятий, которые применяются в химии. «**Элемент**» – это часть тела, не состоящая из каких-либо других меньших и отличающихся от него тел. «**Начало**» – это тело, состоящее из однородных корпускул, «**смешанное тело**» есть то, которое состоит из двух или нескольких различных «начал». «**Корпускула**» есть собрание элементов, образующее одну малую массу. «**Корпускулы однородны**», если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом. В этом случае они образуют «**простые вещества**».

М. В. Ломоносов отождествлял такие понятия: «**атом**» и «**элемент**», «**молекула**» и «**корпускула**». Признаки сложных тел М. В. Ломоносов характеризовал так: «**корпускулы**» разнородны, когда «**элементы**» их различны и соединены различным

образом или в различном числе; от этого зависит бесконечное разнообразие тел. М. В. Ломоносову принадлежит заслуга в разработке механистической теории теплоты: «теплота состоит во внутреннем движении материи».

**4. Атомистические представления Р. Бошкóвича, Б. Хиггинса, В. Хиггинса.** В середине XVIII в. хорватский ученый Ружер Бошкóвич выдвинул гипотезу, согласно которой первые элементы материи однородны, неделимы и непротяженны. Между этими материальными точками (элементами материи) действуют силы притяжения и отталкивания. Эти силы зависят от расстояния. Ружер Бошкóвич жил и работал в Италии, Франции. С 1760 г. почетный член Петербургской академии наук.

**Б. Хиггинс и В. Хиггинс** – последователи учения И. Ньютона в Англии (1775–1795 гг.). Б. Хиггинс в своих трудах высказал следующие положения:

- все атомы элементов тверды и в точности или приблизительно имеют шарообразную форму;
- атомы взаимно притягиваются силами, зависящими от расстояния;
- силы притяжения обратно пропорциональны квадрату расстояния между ними;
- частицы газов окружены отталкивающими теплородными атмосферами, и, чтобы соединение осуществилось, нужно прорвать или рассеять эти атмосферы.

В. Хиггинс в 1789 г. выдвинул тезис, что «простые» атомы должны соединяться в «сложный» по два или по три. Промежуточные соединения образоваться при этом не могут, поскольку это означало бы деление атома. Он утверждал, что реакции протекают при участии определенного количества атомов. В. Хиггинс попытался найти численные значения для выражения сродства между атомами, он близко подошел к установлению постоянства состава вещества и к установлению закона кратных отношений [1–4, 6].

## 7.2. Атомистическая теория Джона Дальтона

Исследуя атмосферу, химики-пневматики XVIII в. создали необходимые предпосылки для более глубокого изучения газового состояния вещества. Не случайно поэтому в начале XIX в. многие ученые занялись анализом физических свойств газовых смесей, механизма их взаимодействия и явления диффузии.

В то время неясен был вопрос, каким образом и почему газы диффундируют друг в друга, образуя однородную смесь. Этот вопрос заинтересовал английского химика и физика **Джона Дальтона** (1766–1844).

Дж. Дальтон родился в семье бедного ткача в одной из деревень Англии. До 11 лет он учился в местной школе, а с 12 лет сам стал в ней учителем. Дж. Дальтон работал учителем начальных школ в различных городах Англии, а с 1793 г. и до конца жизни преподавал в одном из колледжей г. Манчестера. В 1810 г. он не смог вступить в Лондонское Королевское Общество, поскольку не мог оплатить взносы за выдвижение его в члены Общества и участие в его работе. Только в 1833 г. (в возрасте 67 лет) правительство назначило ему скромную годовую пенсию. Он почти ничего не читал, жил только наукой, не имел семьи. У него была одна всепоглощающая страсть – метеорология. Он исходил пешком всю северную часть Англии, собирая сведения о погоде. Он является автором атомной теории строения вещества, трех законов химии; был президентом Литературно-философского общества; был членом Лондонского Королевского Общества с 1822 г.; членом-корреспондентом Парижской академии наук с 1806 г.

Исходя из того, что размеры частиц различных газов могут быть различны, Дж. Дальтон стал объяснять механизм смешения газов (диффузии) как процесс проникновения мелких атомов в промежутки между крупными атомами. Чтобы проверить эту гипотезу, необходимо было найти способ определения размеров частиц газов. Тогда Дж. Дальтон решил исходить не из абсолютной массы атома, а из его относительной массы. За стандарт он принял массу атома водорода и относительно его определил массы других атомов (табл. 7.1.).

Атомную массу кислорода Дж. Дальтон определил на основе данных анализа воды (85% кислорода и 15% водорода). Данные эти были получены А. Лавуазье. Относительная масса атома кислорода будет равна  $85/15 = 5,66$ . Атомная масса азота установлена из данных анализа аммиака (80% азота и 20% водорода). Из этих данных получается (если формулу аммиака принимать NH),  $20/80 = 4,0$ . Аналогично установлены относительные атомные массы других частиц (на тот момент таких частиц было 14).

Таблица 7.1

*Относительный вес (масса) первичных частиц*

<i>Первичный атом</i>	<i>Относительный вес</i>
водород	1,0
кислород	5,66
азот	4,0
углерод	4,5
сера	17,0

Результаты анализа химических соединений обычно выражали в процентах (Ж. Пруст). Такое выражение исключало возможность обнаружить зависимость между полученными цифровыми данными. Опираясь на положение, что атомы различных элементов имеют различную массу, Дж. Дальтон высказал мысль, что количественное соотношение элементов в соединении можно определить, если, например, вычислить количество кислорода в оксидах углерода CO и CO<sub>2</sub>, взятое по отношению к одному и тому же количеству углерода. Ученый показал, что в оксиде углерода (II) на 44 части углерода приходится 56 частей кислорода, в оксиде углерода (IV) – 112,6 частей, то есть вдвое больше. На примере оксидов азота Дж. Дальтон показал, что весовые количества кислорода, соединенные с одним количеством азота, относятся друг к другу как простые целые числа, то есть 1:1; 1:2; 1:3 и т. д. Так был открыт Дж. Дальтоном **закон кратных отношений**. Он позволил с помощью представлений об атомах объяснить причину определенных соотношений элементов в соединениях.

В 1810 г. Дж. Дальтон прочитал в г. Манчестере лекции, в которых раскрыл основное содержание своей теории. Он высказал

идею, что атомы различных химических элементов неодинаковы по качеству и массе, а атомы одного и того же элемента совершенно одинаковы. Это положение подтвердилось **законом постоянства состава (Ж. Пруст)**.

Дж. Дальтон ввел новое понятие химической массы, выразив ее в атомной массе химического элемента. Он считал, что химическое соединение образуется только тогда, когда атомы различных элементов располагаются друг возле друга и образуют атом сложного тела, масса которого равняется сумме масс элементарных атомов, его образующих.

Эта теория хорошо согласовывалась со всеми экспериментальными данными, полученными при количественном изучении состава вещества [1, 3, 4, 7].

### ***7.3. Утверждение и развитие теории Джона Дальтона***

Атомистическая теория после появления ее в печати нашла признание в Англии и других странах. Во Франции идеи Дж. Дальтона поддержал К. Бертолле, идеи получили развитие в трудах ученых: Ж. Гей-Люссака, Ж. Дюма, Ш. Жерара.

Шведский ученый **Якоб Берцелиус** (1779–1848) считал теорию Дж. Дальтона величайшим шагом вперед. Я. Берцелиус рассчитал и в 1814 г. опубликовал свою таблицу атомных масс 41 элемента; в 1818 г. определил атомные массы 45 элементов, проанализировал и рассчитал процентный состав 2000 соединений.

При определении атомных масс Я. Берцелиус использовал за единицу сравнения кислород ( $A_r(\text{O}) = 100$ ). Только много лет спустя кислород был признан официально как эталон для сравнения ( $A_r(\text{O}) = 16$ ).

В 1819 г. французские ученые **Пьер Луи Дюлонг** (1785–1838) и **Алексис Терез Пти** (1791–1820) определили теплоемкости большого числа простых веществ и обнаружили, что произведение атомной массы элемента на удельную теплоемкость образуемого им простого тела в твердом состоянии есть величина постоянная. Они составили таблицу для иллюстрации закона атомных теплоемкостей.

**Закон Дюлонга и Пти** утверждал постоянную величину произведения удельной теплоемкости ( $C$ ) и атомной массы ( $A_r$ ) элемента:  $C \cdot A_r \approx 6,4$ . На основании данного закона ученые правильно определили формулы оксидов:  $FeO$ ;  $Fe_2O_3$ ;  $Cu_2O$ ;  $CuO$ .

Якоб Берцелиус был первым, кто применил закон Дюлонга и Пти для установления атомных масс. Он также использовал **явление изоморфизма**, открытое в 1819 г. **Эйльхардом Митчерлихом** (1794–1863). В результате исследований Э. Митчерлих пришел к выводу, что равное число атомов, соединенных одинаковым образом, приводит к одинаковым кристаллическим формам. Эти формы не зависят от природы атомов, а только от их числа и способа соединения. Из **закона (или явления) изоморфизма** Якоб Берцелиус вывел правило: если одно вещество изоморфно другому, в котором число атомов известно, то можно узнать число атомов в другом веществе, так как изоморфизм есть лишь следствие одинакового атомного состава.

Используя закон Дюлонга и Пти и явление изоморфизма, Якоб Берцелиус в 1826 г. разработал новую систему атомных масс элементов. В этой системе атомные массы большинства элементов оказались близкими к современным числовым значениям. Из 54-х элементов, известных к концу жизни Якоба Берцелиуса, неправильно числовые значения атомных масс были подсчитаны лишь для серебра, бора, бериллия, кремния, висмута, циркония, урана, церия, иттрия и тория. Многие числовые значения атомных масс данных элементов были исправлены только после открытия Периодического закона.

В России основные положения теории Джона Дальтона впервые были изложены в 1813–1817 гг. в учебнике **Фердинанда Ивановича Гизе** (1781–1821) «Всеобщая химия для учащих и учащихся». В 1827 г. было напечатано руководство **Александра Алексеевича Ибвского** (1796–1857) «Химические уравнения...», написанное с позиций учения Дж. Дальтона. В 1831 г. в Петербурге **Герман Иванович Гесс** (1802–1850) опубликовал учебник «Основания чистой химии». Он изложил учение Дж. Дальтона; для записи реакций использовал химические уравнения, что было большим нововведением для того времени.

Учебник Г. И. Гесса выдержал семь изданий и до выхода учебника Д. И. Менделеева «Основы химии» был принят в России в качестве основного учебного пособия по химии [1, 3, 4].

#### **7.4. Молекулярная теория**

Успехи химии газов и изобретение эвдиометра для измерения объемов взаимодействующих газов создали предпосылки для быстрого развития анализа газообразных веществ. Открытие газовых законов сыграло важную роль в молекулярной теории.

К. Шéeле был одним из первых, кто провел объемный анализ и синтез атмосферного воздуха. Затем А. Лавуазье и Ж. Менье осуществили синтез воды и определили соотношение газов, необходимое для реакции. В 1795 г. К. Бертолле определил состав аммиака: объемы азота и водорода относятся друг к другу «приблизительно как 11:29». В 1805 г. немецкий ученый **Александр Фридрих Гумбольдт** (1769–1859) и французский химик **Жозéф Луи Гей-Люссак** (1778–1850) установили состав атмосферного воздуха. Они изучали процесс взаимодействия водорода и кислорода при различном объемном соотношении данных газов. **В результате исследований они определили, что оптимальное объемное соотношение газов кислород: водород = 1:2.**

В 1808 г. Ж. Гей-Люссак сделал сообщение об открытии им **закона объемных отношений**, согласно которому **«взаимодействие газообразных веществ происходит всегда в наиболее простых отношениях, так что с одним объемом газообразного вещества всегда соединяется такой же объем, либо двойной, либо тройной объем другого газообразного вещества».**

Дж. Дальтон отнесся к открытию Ж. Гей-Люссака скептически. Он писал: «Представление Гей-Люссака об объемах аналогично моему представлению об атомах. Если можно было бы доказать, что все газы имеют в одинаковых объемах равное число атомов или их числа, кратны одному, двум, трем, то обе гипотезы стали бы одной». Но именно одинаковое число атомов в равных объемах газов и отвергал Дж. Дальтон, поскольку частицы газов неодинаковы по размерам. Из опытов Ж. Гей-Люссака следова-

ло, что некоторые частицы газов в процессе реакции делятся, что противоречило постулату о неделимости атомов.

Того обстоятельства, что **реагируют молекулы, а не атомы**, Дж. Дальтон не учитывал. **В те годы такие понятия, как «молекула» и «атом», ученые часто употребляли как синонимы.** В конце XVIII – начале XIX в. французские химики предел делимости вещества называли **molécule**, а английские ученые – **atom**. К. Бертолле для обозначения неделимых атомов применял термин **«составляющие молекулы»** или элементарные частицы; для сложной частицы – **«составные молекулы»** или молекулы. Дж. Дальтон называл молекулы **«сложными атомами»**. Во взглядах Дж. Дальтона и Ж. Гей-Люссака обнаружилось противоречие в результате путаницы понятий.

В 1811 г. итальянский химик и физик **Амедео Авогадро** (1776–1856) показал, что между учением Дж. Дальтона и открытием Ж. Гей-Люссака нет противоречий.

Амедео Авогадро родился в 1776 г. в Турине. Его полное имя Лоренцо-Романо-Амедео-Карло Авогадро ди Кваренья и ди Черето. Он был сыном служащего. В двадцать лет, после окончания юридического факультета Туринского университета, стал доктором церковного законоведения. В 1823 г. Авогадро, физик-самоучка, получил звание профессора «высшей физики» в Туринском университете, его также назначили старшим аудитором-контролером государственных расходов. В 1850 г. он стал директором отделения физики и математики Туринской академии наук. Он презирал роскошь и был безразличен к собственным заслугам и известности. Большую часть дня он работал в своем уединенном кабинете в дальнем конце дома.

В статье «Изложение способа для определения относительных масс элементарных молекул веществ и пропорций, в которых они вступают в соединения» А. Авогадро высказал два основных положения **молекулярной теории:**

**1. Как сложные, так и простые вещества образованы интегральными молекулами, которые состоят из двух или большего числа элементарных атомов.**

**2. Существуют весьма простые отношения между объемами газообразных веществ и числом простых или сложных молекул, из которых они состоят. Число составных молекул у любых газов является всегда одинаковым в равных объемах или всегда пропорционально объемам.**

Отсюда вытекало следствие: если равные объемы газов содержат равное число молекул, то плотности газов должны представлять относительные молекулярные массы.

«Составляющие молекулы образованы из некоторого числа атомов и при реакции с другим газом должны делиться на две или большее количество частей», – писал А. Авогадро.

На основе учения о молекуле простых веществ А. Авогадро дал новый объемный метод определения атомных и молекулярных масс. Для простых (элементарных) газообразных веществ атомные массы рассчитывали как половины молекулярных масс, относительные размеры которых получались из соотношения плотностей газов.

Ученый впервые установил правильные формулы для таких веществ, как углекислый газ, угарный газ, этилен, метан, пероксид водорода, оксиды кремния, оксиды фосфора, мышьяка, азота, хлора.

Трудности восприятия теории А. Авогадро заключались в том, что химики начала XIX в. только что стали осваивать понятие «**атом**» вместо понятия «**корпускула**». В этой ситуации принять еще одно новое понятие «**молекула**» было нелегко. Кроме того, гипотеза А. Авогадро не могла быть подтверждена в те времена опытным путем. Объяснив объемные соотношения газообразных соединений, теория не установила никаких связей с другими свойствами веществ. Тем не менее она имела огромное значение для развития химии и утверждения атомно-молекулярной теории [1–4, 7].

## 8. Атомно-молекулярное учение в органической химии

### *8.1. Возникновение и развитие теоретических представлений в органической химии*

В начальный период своего развития органическая химия в теоретической и практической областях была тесно связана с неорганической. Первые методы обработки органических веществ не имели специфических особенностей – это были действие щелочей, кислот, сильных окислителей, нагревание и т. д.

До XIX в. органическими веществами растительного и животного происхождения интересовалась в основном медицина. Ассортимент полученных органических веществ был невелик.

В первые десятилетия XIX в. потребности текстильной, окрасочной и других отраслей промышленности стимулировали исследования органических веществ, природа которых оставалась еще неизвестной. В 1784 г. А. Лавуазье, сжигая винный спирт, оливковое масло и воск, определил массу продуктов горения. Это были вода и углекислый газ. Он впервые установил количественный состав изученных веществ, но результаты его исследований были неточными: он не обнаружил в некоторых веществах кислорода.

Впоследствии было установлено, что в состав органических веществ, кроме углерода и водорода, входят также такие элементы, как кислород, азот, фосфор.

Аналитические исследования органических веществ продолжили ученые: Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар, Я. Берцелиус, Ю. Либих.

Я. Берцелиус в 1813–1814 гг. определил состав и формулы некоторых органических кислот: лимонной, винной, янтарной, уксусной. Он также установил состав тростникового и молочного сахаров, картофельного крахмала. В процессе своих исследований он пришел к заключению о правомерности перенесения **закона кратных отношений** на органические соединения. Согласно Я. Берцелиусу, органические вещества состоят из радикалов, которые функционируют подобно элементам в неорганических соединениях.

Применение органического анализа позволило выяснить состав веществ. Числовые отношения атомов элементов выражали эмпирическими формулами, которые указывали только на состав, но не отражали структуры соединения. Решить вопрос о распределении атомов в молекуле можно было при использовании атомистической теории в органической химии [1–4].

### 8.1.1. Теория сложных радикалов

Я. Берцелиус подтвердил вывод А. Лавуазье, что органические вещества содержат три основных элемента: углерод, кислород и водород. Согласно Я. Берцелиусу, органические вещества состоят из радикалов, которые функционируют подобно элементам в неорганических соединениях. В результате соединения углерода, водорода и кислорода образуется **«сложный атом СНО»**. Под **«сложным радикалом»** Я. Берцелиус понимал атомную группу, не содержащую кислорода, способную переходить из одного вещества в другое без изменения и соединяться с различными элементами в одно целое. Органическим соединениям, как и неорганическим, приписывалось полярное строение: кислород считался электроотрицательной частью молекулы, радикал – электроположительной частью. Таким образом, в основу строения органических соединений был положен дуализм свойств.

В 1832 г. немецкие химики **Юстус Либих** (1803–1873) и **Фридрих Вёлер** (1800–1882) опубликовали работу «О радикале бензойной кислоты». Они обнаружили, что при различных превращениях производных бензойной кислоты ее радикал, содержащий углерод, водород и кислород, остается неизменными.

Ю. Либих старался среди большого количества известных веществ выделить такие соединения, в основе которых лежали бы одни и те же радикалы. Им он приписывал важную роль, систематизируя на их основе органические соединения по группам.

Вслед за бензоилом были открыты радикалы: метил-, этил-, амил- и многие другие. Но работа осложнялась тем, что радикалы не могли получить в свободном состоянии. Я. Берцелиус писал по этому поводу: «Причина не в том, что радикалы не существуют, а в том, что они слишком быстро соединяются друг с другом» [1–4, 8].

### 8.1.2. Открытие явления металепсии

В 1834 г. французский химик **Жан Батист Андре Дюма** (1800–1884) при действии хлора на этанол ( $C_2H_5OH$ ) получил хлораль ( $C_2H_3Cl_3O$ ) или альдегид трихлоруксусной кислоты. Он обратил внимание на общность реакции замещения водорода галогенами в органических соединениях и предложил назвать это явление **металепсией** (производное от греческого – замена, обмен).

Это открытие не было признано сразу. Большинство химиков, следуя взглядам Я. Берцелиуса, считали, что замещение атома водорода на атом хлора невозможно. Они не могли допустить, чтобы водород и хлор – элементы, удаленные в электрохимическом ряду, могли замещать один другой, а тем более образовывать соединение, сходное по химическим свойствам. Через некоторое время была получена трихлоруксусная кислота, обладающая свойствами, подобными уксусной кислоте. Таким образом, хлор, замещая водород в органическом соединении, играет практически ту же роль. После того как из трихлоруксусной кислоты была получена уксусная (**Л. Мельзене, 1842 г.**), химики пришли к общему заключению, что взаимное замещение элементов в органических соединениях должно рассматриваться как действительный закон природы [1–4, 8].

### 8.1.3. Теория многоосновных кислот

В 30-х гг. XIX в. кислоты рассматривали как оксиды неметаллов, основания – как оксиды металлов, соли – как соединения кислот и оснований. Участию воды в образовании кислот и оснований, а также ее выделению при реакции большого значения не придавали.

В 1838 г. вышла статья Ю. Либиха «О конституции органических кислот». Изучая соли таких кислот, как яблочная, фумаровая и других, он пришел к выводу, что кислоты могут быть одно-, двух- и трехосновными. Он отмечал, что водородная теория кислот в противовес кислородной теории объединяет все кислоты в класс веществ со сходными свойствами. Ученый писал: «Кислотами называются водородные соединения, атом водорода в которых мо-

жет быть замещен металлом. Нейтральные соли – это соединения, в которых водород замещен эквивалентом какого-либо металла».

Работы Ю. Либиха в этом направлении продолжил французский химик **Шарль Жерар** (1816–1856). Он последовательно применил водородную теорию ко всем кислотам. Ученый показал, что серная, хромовая и угольная кислоты двухосновны. Он предложил называть ангидридами вещества, содержащие кислород или серу и способные соединяться с водой с образованием кислот [1–4, 8].

#### 8.1.4. Открытие явления изомерии

На основе многочисленных анализов состава органических веществ складывалось мнение о зависимости свойств веществ от их состава. Считали, что если свойства двух соединений различны, значит, они отличаются по составу. Но с 1817 г. стали появляться факты, которые противоречили этому выводу.

Анализируя соли гремучей кислоты ( $\text{HCNO}$ ) и циановой ( $\text{HNCO}$ ), **Я. Берцелиус** показал, что эти кислоты имеют одинаковый состав, но обладают различными свойствами. В 1830 г. Я. Берцелиус синтезировал виноградную кислоту и определил, что она имеет тот же состав, что и виннокаменная. Но эти кислоты различаются по свойствам. Исходя из этого, он сделал заключение, что одни и те же атомы элементов в одинаковом количестве, но соединенные различным образом дают соединения с различными физическими и химическими свойствами. Такие соединения Я. Берцелиус предложил называть **изомерами**, то есть составленными из одинаковых частей.

Вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но различную молекулярную массу, названы были им **полимерными** (или полимерами), а само явление – полимерией.

Значение открытия явления изомерии в том, что оно поставило на повестку дня вопрос о строении органических соединений и указывало, что химические и физические свойства вещества зависят не только от количества атомов, но и от порядка их соединения друг с другом [1–4, 8].

### 8.1.5. Учение о гомологии

В 1842 г. немецкий химик Я. Шиль показал, что спирты образуют закономерный ряд, в котором состав соединений изменяется на некоторую постоянную величину. Сравнив точки кипения спиртов, он установил, что с присоединением гомологической разности температура кипения спирта возрастает на  $18^{\circ}\text{C}$ . Ученый предположил, что существуют гомологические ряды не только для спиртов, но и для других классов соединений.

В 1844–1845 гг. Шарль Жерар установил гомологию как общую закономерность органических соединений. Он сформулировал понятие о гомологии: «Существуют углеродистые соединения, выполняющие те же химические функции, следующие тем же законам метаморфоз и содержащие то же количество элементов: водорода, кислорода, углерода, азота и т. д., увеличенных или уменьшенных на величину  $\text{CH}_2$ . Я называю их гомологическими телами».

Установление гомологических рядов помогло Шарлю Жерару разработать классификацию органических веществ по естественным семействам: спирты, кислоты, альдегиды и т. д. С помощью этих рядов удалось сгруппировать гомологи того или иного соединения и предвидеть существование еще неизвестных веществ.

В 1858 г. А. Кекуле вывел математический закон гомологических рядов: если связывается более двух атомов углерода, валентность углеродной группы повышается на две единицы с каждым добавленным атомом углерода. Число атомов водорода, связанных с  $n$  атомами углерода, будет равно:  $2n + 2$ .

При переходе от одного члена ряда к следующему закономерно изменяются физические и химические свойства [1–4, 8].

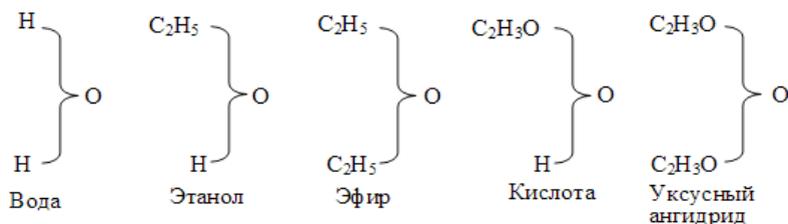
### 8.1.6. Теория типов Шарля Жерара

В основу своей теории ученый положил аналогии в реакциях и происхождение органических и некоторых неорганических соединений, принятых в качестве типов.

Основные положения теории Ш. Жерар изложил в статье «Об ангидридах органических кислот» (1852 г.). Органические соединения могут быть сведены к трем или четырем типам, каж-

дый из которых способен давать свой гомологический ряд. Этими типами являются: вода, хлороводород, аммиак. Обменивая свой атом водорода на определенные группы, эти типы дают начало кислотам, спиртам, эфирам, органическим хлоридам, аминам и другим соединениям.

Обменивая типический водород на радикалы, Ш. Жерар получил от «типа воды» ( $H_2O$ ) следующие соединения:



В 1854 г. по аналогии с типом воды А. Кёкуле ввел тип сероводорода; в 1855 г. – тип метана; в 1857–1858 гг. ввел различие между главными и побочными типами:

**главные типы:**  $HH$ ;  $OH_2$ ;  $NH_3$ ;

**побочные типы:**  $HCl$ ;  $SH_2$ ;  $PH_3$ .

Теория химических типов рассматривала радикал не как постоянную группу, а как остаток молекулы, который образуется при отщеплении от какого-либо ее элемента и который с остатком другой молекулы дает новое соединение. Согласно правилу типических реакций Ш. Жерара, способность атомов молекулы вступать в те или другие реакции зависит от типа его «связей», то есть от его окружения.

Система Ш. Жерара имела противоречия. Он считал, что химические формулы не предназначены представлять истинное расположение атомов в молекуле, а имеют целью выявить лишь отношения, которые связывают тела между собой, и их превращения. Это привело его к заключению, что вообще нельзя выразить истинное расположение атомов в молекуле.

Я. Берцелиус, напротив, допускал возможность выяснения строения органических соединений.

Ш. Жерар утверждал, что реакции разложения и образования органических соединений не дают возможности сделать вывод о расположении атомов в молекуле. Он ошибался, полагая, что только изучение физических свойств веществ может позволить выяснить это расположение [1–4, 8].

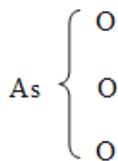
### **8.1.7. Возникновение учения о валентности**

Из атомистической теории Дж. Дальтона и закона кратных отношений вытекал вывод, что атомы одного элемента способны соединяться с определенным числом атомов других элементов. В 1821 г. А. Авогадро, сопоставляя формулы соединений кислорода и галогенов с фосфором, мышьяком, сурьмой, пришел к выводу, что два атома галогена эквивалентны одному атому кислорода, а один атом кислорода – одному атому серы.

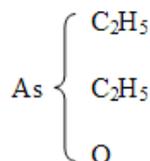
Из теории замещения Огюст Лоран и Жорж Дюма сделали вывод, что органическое соединение содержит количество хлора, эквивалентное количеству потерянного им водорода. Изучение реакций замещения показало, что в органических соединениях замещается только водород, кислород, хлор, а атом углерода не замещается никогда.

В 1849 г. английский химик **Эдуард Франкланд** (1825–1899) открыл органические соединения цинка и других металлов. Его работы привели к представлению о способности атомов одного элемента «насыщаться» определенным числом атомов другого элемента. При рассмотрении формул других соединений ученый обнаружил «соединительную силу» азота, фосфора, сурьмы, мышьяка образовывать три или пять эквивалентов других элементов. При этих отношениях достигается наиболее полное насыщение химического сродства.

На примере металлоорганических соединений ученый показал, что они являются производными неорганических веществ, получающихся путем замещения эквивалентов кислорода радикалами углеводородов:

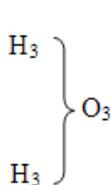


Неорганический тип

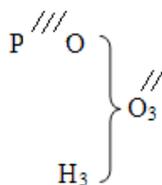


Металлоорганическое  
соединение

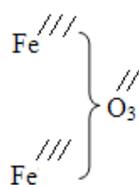
В 1855 г. Э. Франкланд и У. Одлинг, используя трехкратный тип воды, предложили изображать формулы солей, кислот, оксидов металлов следующим образом:



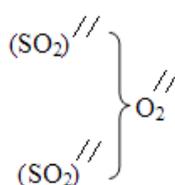
Вода



Фосфорная  
кислота



Оксид  
железа (III)



Серный  
ангидрид

У. Одлинг отмечал, что есть элементы, имеющие **переменную валентность**. Он впервые в 1855 г. стал отображать валентность элементов количеством штрихов справа и сверху от символа элемента.

В 1857 г. А. Кéкуле сформулировал правило: число атомов одного элемента или радикала, связанное с атомом другого элемента, зависит от основности, или величины сродства составных частей. Элементы распределяются в этом отношении на три главные группы:

1. **Одноосновные, или одноатомные (I):** H; Cl; Br; K.
2. **Двухосновные, или двухатомные (II):** O; S.
3. **Трехосновные, или трехатомные (III):** N; P; As.

Формулы угольного ангидрида, метана и других соединений углерода позволили А. Кéкуле и **Герману Кольбé** (1818–1884) в 1857 г. установить, что валентность атома углерода равна четырем (IV). Отстаивая неизменность валентности углерода (равной IV) и основываясь на экспериментальных данных о сохранении углеродного скелета в реакциях замещения, высказали идею о том, что **атомы углерода способны связываться друг с другом в цепочки**, затрачивая при этом часть своего «средства». При этом из восьми единиц средства двух углеродных атомов две единицы удерживают вместе оба атома углерода, а оставшиеся шесть единиц могут быть заняты атомами других элементов.

Соединение атомов углерода в цепочки объяснило возможность существования большого числа органических соединений. А. Кéкуле объяснил смысл общей формулы гомологического ряда насыщенных углеводородов:  $C_nH_{2n+2}$ . Согласно формуле,  $n$  атомов углерода связывают  $2n + 2$  атомов водорода или такое же число «единиц средства» атомов других элементов. Механизм образования химической связи, согласно А. Кéкуле, состоит во взаимном насыщении единиц средства, число которых постоянно для каждого элемента.

Одновременно с А. Кéкуле в 1858 г. шотландский химик **Арчибальд Скотт Купер** (1831–1892) выступил в печати со статьей «О новой химической теории», в которой он рассматривал валентность элемента как важнейшее его свойство. Это свойство определяет весь его химический характер. **В отличие от А. Кéкуле, А. Купер пришел к выводу, что некоторые элементы в своих соединениях способны проявлять переменную валентность. К таким элементам он относил и углерод.** По мнению А. Купера, элемент углерод характеризуется «двумя степенями средства» к кислороду: низшей – как в оксиде углерода (II) или угарном газе CO, а также высшей, предельной, – как в оксиде углерода (IV) или углекислом газе CO<sub>2</sub> [8].

## 8.2. Утверждение атомно-молекулярного учения в органической химии

В середине XIX в. существовало различие определений и понятий «атом», «молекула», «эквивалент». Исследователи пользовались одинаковыми терминами, но вкладывали в них различный смысл. Для водородных кислот и их солей Я. Берцелиус принимал удвоенные формулы:  $H_2Cl_2$ ;  $K_2Cl_2$ . Было также неясно, что понимать под атомами водорода или хлора: H или  $H_2$ ; Cl или  $Cl_2$ . Я. Берцелиус утверждал, что атомы  $H_2$ ,  $Cl_2$  или  $N_2$  входят нераздельными в состав химического соединения. Закон атомных теплостей (закон Дюлонга и Пти), явление изоморфизма не могли ответить на вопрос, какова формула хлорида натрия: NaCl или  $Na_2Cl_2$ .

Одним из первых, кто ясно понял необходимость разграничения понятий «атом» и «молекула», был французский химик **Марк Антуан Годэн** (1804–1880). Он считал, что если молекула простых газов делится (что происходило при реакциях  $H_2$  и  $Cl_2$ ), следовательно, она не может быть атомом. Он ввел в науку представление об одно-, двух- и многоатомных молекулах простых соединений.

После А. Авогадро, М. Годэна, Ш. Жерара в 1845–1846 гг. Огюст Лоран указал на то, что **простые и сложные соединения в равных объемах при прочих одинаковых условиях содержат равное число молекул**. Исходя из химических данных, он пришел к выводу, что такие понятия, как «эквивалент», «атом», «молекула», «объем газа», не являются синонимами и необходимо их четкое разграничение.

С 1842 г. Ш. Жерар развивал идеи, аналогичные идеям А. Авогадро (**иногда закон Авогадро называют законом Авогадро – Жерара**).

К концу 1850-х гг. основные законы атомно-молекулярного учения были открыты и сформулированы. Оставалось доказать теоретическую и практическую ценность системы взглядов А. Авогадро, то, что его учение правомерно и необходимо, а также то, что понятия «атом» и «молекула» можно распространять на органические и неорганические вещества.

Станислао Канниццаро писал, что настал момент принять теорию А. Авогадро в качестве надежного руководства для определения понятия «молекулы», нахождения точных атомных и молекулярных масс веществ. Он предложил унифицировать атомные массы и внести поправки в систему Ш. Жерара, что позволило бы распространить ее на неорганические соединения.

В 1858 г. **Станислао Канниццаро** (1826–1910) предложил метод для вычисления молекулярной массы по удвоенной плотности водорода. Итальянский ученый не был знаком с трудами Д. И. Менделеева, который за два года (1856 г.) до этого вывел ту же формулу, что и С. Канниццаро:  $M = 2 \cdot D_H$ . Данную формулу стали применять многие ученые, и она содействовала утверждению молекулярной теории А. Авогадро.

Широкое признание закона А. Авогадро пришло после Международного конгресса химиков, собравшихся в г. Карлсруэ в 1860 г. Большой успех на конгрессе имел доклад С. Канниццаро, выступившего в защиту закона А. Авогадро и системы Ш. Жерара. Он ясно изложил правильную систему определения атомных и молекулярных масс на основании измерений плотности пара и определения состава соединений того или иного элемента. Ученый указал на то, что единая система атомных масс даст возможность правильно выражать состав соединений и широко использовать уравнения химических реакций; закон А. Авогадро поможет в определении правильных формул химических соединений, что утвердит в науке понятие о молекуле.

На конгрессе было предложено принять различие понятий о молекуле и атоме, об эквиваленте. **Молекулой** считали наименьшее количество тела, вступающее в реакции и определяющее физические свойства. **Атомом** было принято считать наименьшее количество тела, заключенного в молекуле. **Эквивалентом** было предложено считать понятие эмпирического характера, не зависящее от понятий об атомах и молекулах. Приняв различие атома и молекулы, химики всех стран приняли начало унитарной системы [8].

## 9. Структурная органическая химия

### 9.1. Теория химического строения

После работ Ш. Жерáра и О. Лорана утвердилось мнение, что радикалы – это не последние составные части органических соединений. Их можно «разбить» на атомы. Одной из первых работ в этом направлении была статья А. Купера «О новой химической теории». Взамен теории Ш. Жерáра автор предлагал изучать «простые элементы», то есть атомы со всеми их свойствами и силами. В статье А. Купера проводилась идея, что в органических соединениях имеется связь углерод – углерод. Поэтому атомы углерода могут образовывать цепочки. Он предполагал, что когда все силы и свойства индивидуальных элементов будут известны, тогда появится возможность уяснить структуру соединений. Исходя из валентных представлений, он впервые мог распределить межатомные связи в сложных органических соединениях: пропанол, уксусная кислота, этиленгликоль, глицерин и другие соединения.

Против А. Купера выступили последователи теории типов Ш. Жерáра. В 1861 г. на съезде немецких естествоиспытателей А. Кéкуле заявил о своем отказе от типических формул и о переходе к эмпирическим, которые устанавливают только состав соединений, но не их структуру. Он придерживался мнения, что рациональные формулы – это формулы превращений, они не отражают положения атомов в соединении.

Основные предпосылки, подготовившие возникновение новой теории, были следующие:

- учение о валентности и химической связи;
- представление о соединении атомов четырехвалентного углерода в виде цепочки;
- разграничение понятий «атом» и «молекула»;
- разработка методов определения атомных и молекулярных масс.

Установление понятия о молекуле А. М. Бутлеров считал самым существенным успехом химии.

В 1859–1861 гг. в химической лаборатории Казанского университета **Александр Михайлович Бутлеров** (1828–1886) выполнил ряд

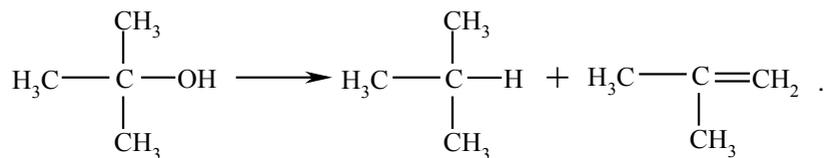
первоклассных экспериментальных исследований. Он открыл полимер формальдегида, из которого затем получили уротропин; он впервые синтезировал вещество, относящееся к классу сахаров, – метиленилан. Размышления о строении, распределении связи между атомами в молекуле привели его к идеям теории химического строения.

В 1861 г. на съезде немецких врачей и натуралистов в г. Шпейере А. М. Бутлеров выступил с докладом «О химическом строении веществ». В нем он высказал основное положение, что «химическая натура сложной частицы определяется натурой ее элементарных составных частей, их количеством и химическим строением. Каждый атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании последнего и действует определенным количеством химического средства. Химическое строение – это распределение действия этого средства, вследствие которого атомы непосредственно или опосредованно влияют друг на друга».

Основной вывод, вытекающий из теории, – это новое понятие о химическом строении органических соединений как о порядке и распределении атомов в молекуле. Этот порядок можно установить путем изучения химических свойств вещества, то есть реакции его образования, окисления, изомеризации, замещения и других.

В теории А. М. Бутлерова содержалась конкретная программа исследований, которые должны были подтвердить ее основные положения.

В 1864 г. А. М. Бутлеров получил третичный бутиловый спирт, а из него – смесь изобутана и изобутена:



Это был первый случай, в котором явления изомерии объяснены различием в химическом строении молекул, заранее предвиденным теорией. А. М. Бутлеров и его ученики выполнили многочисленные работы, посвященные изучению явления изомерии для различных классов органических соединений.

Дальнейшее развитие теория строения получила в работах **Владимира Васильевича Марковникова** (1838–1904), ученика А. М. Бутлерова. В. В. Марковников изучал взаимное влияние атомов в молекуле. **Взаимное влияние атомов**, писал он, «**есть не что иное, как один из видов проявления силы химического сродства, это добавочные, неполновалентные взаимодействия, которые ослабляют или усиливают основные межатомные связи**».

В 1869 г. **В. В. Марковников высказал положение о затухании взаимного влияния атомов вдоль цепи химического взаимодействия.**

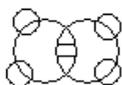
Учение о взаимном влиянии атомов и вытекающие из него представления о различной прочности химических связей приобрели конкретную формулировку в правилах, которые были сформулированы учениками и последователями А. М. Бутлерова.

В 1869 г. **Александр Никифорович Попов** (1840–1881) сформулировал правило окисления кетонов: «**Во всех случаях, когда углеводородные радикалы кетона различны по своему составу, при распадении таких кетонов группа  $C = O$  (карбонильная) всегда остается с более простым первичным радикалом**».

В 1875 г. **Александр Михайлович Зайцев** (1841–1910) сформулировал правило: «**При условии соседства с атомом углерода, связанным с йодом, нескольких различно галогенизированных углеродов будет наиболее способен терять свой атом водорода наименее галогенизированный углерод**».

В этом же году **Флавиан Михайлович Флавицкий** (1848–1917) пришел к выводу, что радикал «метил- представляет в жирных соединениях наиболее прочную форму соединения углерода и водорода и многие перегруппировки происходят в сторону образования бóльшего числа метильных групп».

В 1860-х гг. на основе исследований этилена и ацетилена сложилось представление о существовании группы «ненасыщенных» органических веществ. Об их строении были высказаны различные предположения. В 1858 г. А. Кéкуле предложил использовать для этих соединений термин «более плотное прилегание углерода». В 1861 г. И. Лошмидт предложил их графическое изображение:



Этилен



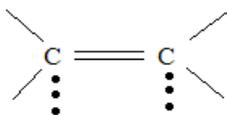
Ацетилен

В 1862 г. немецкий химик **Эмиль Эрленмейер** (1825–1909), основываясь на том, что атом углерода четырехвалентен, пришел к идее о существовании двойной связи в молекуле этилена и тройной – в молекуле ацетилена. Экспериментальное подтверждение гипотеза получила в работах А. М. Бутлерова и В. В. Марковникова. А. М. Бутлеров экспериментально показал, что этилен имеет симметричное строение и превращается при окислении последовательно в этиленгликоль, а затем в щавелевую кислоту.

В. В. Марковников изучал несимметричные непредельные соединения и в 1869 г. сформулировал свое правило: **«Галоген присоединяется к наименее гидрированному атому углерода».**

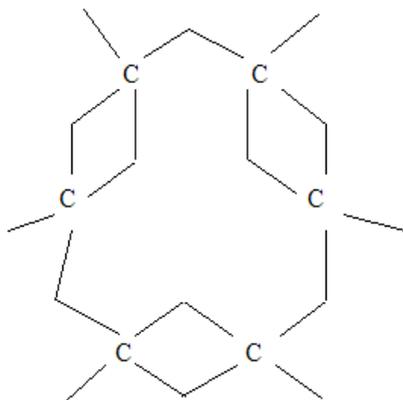
Для установления строения непредельных соединений большое значение имело **правило Попова – Кéкуле: «При окислении расщепление молекулы проходит всегда по месту кратной связи».** Алексей Евграфович Фаворский (1860–1945) изучил закономерности реакции расщепления и обнаружил, что расщепление по месту кратной связи проходит легче, чем по месту одинарной связи. Хотя, казалось бы, реакция должна проходить наоборот: чем выше кратность связи, тем она прочнее.

К концу XIX в. учеными было высказано немало гипотез, призванных объяснить природу непредельных соединений. Одной из наиболее удачных оказалась гипотеза немецкого химика **Фридриха Карла Иоганна Тилé** (1865–1915). Он высказал идею, что одна из кратных связей между атомами углерода насыщена полностью, а другая – только частично и у каждого атома имеется остаток свободной валентности. Это выражается схемой:

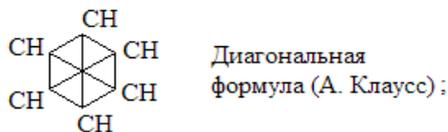


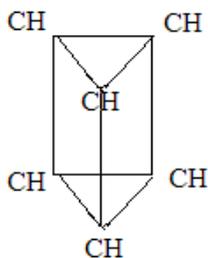
Остаточные валентности называются парциальными. Исходя из этого, И. Тилé объяснил способность сопряженных систем к 1,4-присоединению.

В 40–60-х гг. XIX в. было выполнено много исследований, связанных с бензолом. В 1883 г. Э. Митчерлих получил нитробензол; в 1834 г. Ф. Рунге обнаружил анилин в каменноугольной смоле и в 1845 г. выделил из нее бензол. Хорошо была изучена бензойная кислота и ее производные. Изучение строения молекулы бензола связано с именем А. Кéкуле. В 1864 г. он работал над учебником по органической химии и поставил перед собой задачу определить, каким образом шесть атомов углерода могут быть связаны друг с другом и с шестью одновалентными атомами водорода. Единственное решение проблемы – надо было представить молекулу бензола в виде замкнутого кольца. В 1866 г. А. Кекуле предложил формулу бензола:

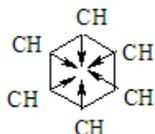


Многие химики, наряду с А. Кекуле, предложили свои варианты формул бензола:





Призматическая формула  
(А. Ладенбург)



Центрическая формула  
(Г. Армстронг)

Все эти формулы имели свои недостатки, поэтому проблема строения бензола в конце XIX – начале XX в. оставалась главной проблемой для химии ароматических соединений.

Изучение реакции гидрирования бензола и измерение теплоты гидрирования показали, что в его молекуле проявляется качественно особый характер между связями атомов углерода.

Теория строения ароматических соединений А. Кéкуле содержала ряд гипотетических постулатов: наличие трех двойных связей; циклическое строение ядра; равноценность атомов водорода. Это требовало экспериментальных доказательств. Ароматический характер бензола и его производных, выражающийся в проявлении свойств насыщенных соединений неопредельной формулы, оставался долгое время загадкой. Решение этой проблемы было найдено в XX в. на базе развития квантовой химии.

Создание теории химического строения коренным образом изменило ситуацию в органической химии. На смену эмпиризму пришло активное отношение к синтезу нового соединения, согласно плану, разработанному на основе теории. Утвердился принцип, что строение молекулы определяет ее реакционные свойства и реакционную способность ее структурных элементов. Ни одно из последующих открытий не опровергло основных положений теории А. М. Бутлерова, а дополняло и углубляло ее [1, 7, 8].

## 9.2. Стереохимия

К концу 1870-х гг. накопились факты, которые не находили объяснения в рамках теории химического строения. Исследование явления изомерии выявило случаи существования значительно бóльшего числа изомеров, чем это допускала теория химического строения.

В 1815–1817 гг. появились работы французского физика **Жана Батиста Био́** (1774–1862), посвященные изучению оптической активности органических веществ. Он высказал мысль, что оптическая активность обусловлена строением молекул изучаемых веществ. Ж. Био́ отметил, что оптическая активность проявляется в растворе или парообразном состоянии вещества, значит, она зависит не от кристаллического строения вещества, а от асимметрии самой молекулы.

В 1848 г. французский микробиолог **Луи Пастёр** (1822–1895) открыл две кристаллические, зеркально противоположные d- и l-формы винной кислоты. Причину существования этих форм он объяснил также асимметрией молекул.

Большую роль в последующем развитии стереохимии сыграли методы получения оптически активных веществ, разработанные Луи Пастёром:

**1. Первый, наиболее доступный, метод – идентификация и механическое разделение различных кристаллических форм.** Так он поступил при разделении аммонийной соли виноградной кислоты на оптические изомеры.

**2. Второй (биохимический) метод разделения основан на избирательной способности некоторых микроорганизмов ассимилировать предпочтительно один из антиподов.**

**3. Третий метод Луи Пастёра основывался на различном отношении кислот с вращательной способностью к оптически активным основаниям.** При добавлении к раствору виноградной кислоты цинхонина и при упаривании данного раствора прежде всего выделяется левый антипод виннокислого цинхонина.

Загадку оптической изомерии на примере молочной кислоты решил голландский физико-химик **Якоб Генрих Вант-Гофф** (1852–1911). Он сопоставил два понятия: явление опти-

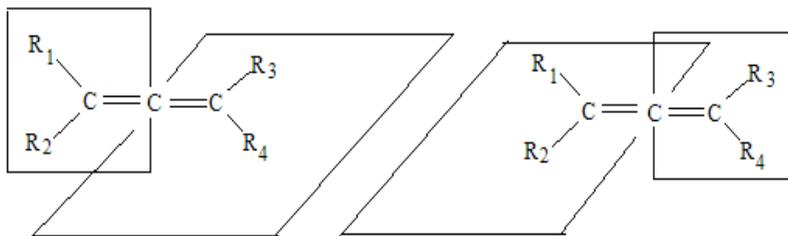
ческой активности с представлением о тетраэдрическом строении углеродного атома. Толчком к этому послужила работа И. Вислицёнуса «О строении молочных кислот» (1873 г.). Он пришел к выводу, что все оптически неактивные соединения, содержащие асимметрический атом углерода, должны расщепляться на оптические антиподы.

В работе «О структурных формулах в пространстве» Я. Вант-Гофф сформулировал основные положения своей теории:

**1. «Всякое углеродистое соединение, которое вызывает в растворе отклонение плоскости поляризации, обладает асимметрическим атомом углерода.»**

**2. Производные оптически активных соединений теряют вращательную способность, когда исчезает асимметрия у всех атомов углерода, в противном случае она часто сохраняется».**

В 1874 г. в ряде своих работ аналогичную точку зрения высказал французский химик **Жак Ашиль Ле Бель** (1847–1930). Исследования **Вант-Гоффа** он дополнил изучением соединений алленового ряда, содержащих кумулированные двойные связи. Ученый показал, что соединения этого ряда также обладают оптической активностью, хотя не имеют асимметрического атома углерода:



В конце 70-х гг. XIX в. теория Я. Вант-Гоффа и Ж. Ле Бёля была экспериментально подтверждена. Было обнаружено, что органические соединения, имеющие хотя бы один асимметрический атом углерода (соединенный с четырьмя разными группами), оптически активны; соединения, не содержащие такого атома, неактивны; кажущиеся исключения из этого правила объясняются либо тем, что происходит компенсация двух асимме-

трических атомов углерода, либо тем, что неактивное соединение – это рацемическая смесь.

В 1885 г. немецкий химик **Адольф Байер** (1835–1917) суммировал общие положения классической теории валентности и стереохимии. Эти положения сводились к следующему:

- 1. «Углеродный атом, как правило, четырехвалентен.**
- 2. Его четыре валентности равноценны между собой.**
- 3. Эти четыре валентности равномерно распределены в пространстве и соответствуют углам правильного тетраэдра, вписанного в шар.**
- 4. Атомы или группы, присоединенные с помощью этих четырех валентностей, не могут сами по себе обмениваться друг с другом местами.**
- 5. Углеродные атомы могут соединяться друг с другом, одной, двумя или тремя валентностями.**
- 6. Эти соединения образуют либо открытые, либо циклические замкнутые цепи.**
- 7. Четыре валентности углерода имеют угол между собой  $109^{\circ}28'$ . Это направление может испытывать отклонение, которое влечет за собой напряжение, возрастающее вместе с величиной отклонения».**

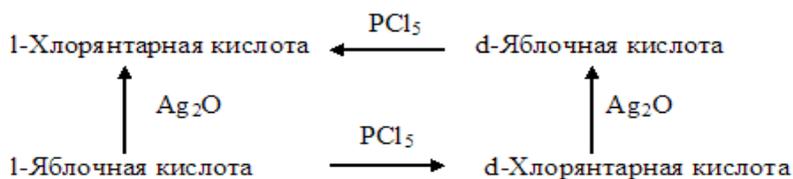
Вторая часть седьмого положения А. Байера составляет основу его теории напряжения. Согласно теории, пяти- и шестичленные циклы более устойчивы, чем трех- и четырехчленные, поскольку нормальный угол связи практически не нарушен. Неустойчивость двойных и тройных связей также объясняется изменением нормального угла. Теория напряжения А. Байера способствовала развитию представлений о пространственном строении циклических соединений.

В теории Вант-Гоффа допускалась возможность свободного вращения вокруг простой связи. И. Вислицэнус выдвинул важное положение, что различные заместители при двух атомах углерода, соединенных простой связью, могут препятствовать свободному вращению. Это может привести к образованию преимущественно одной конформации.

В 1890 г. немецкий химик **Карл Адам Бишоф** (1855–1908) указал на роль взаимного отталкивания атомов и групп в роли стабилизации определенной конформации. Он впервые поставил вопрос о существовании поворотной изомерии и применил способ обозначения поворотных изомеров.

В начале 90-х гг. XIX в. немецкий химик **Эмиль Фишер** (1852–1919) использовал стереохимическую теорию для объяснения изомерии сахаров и их производных. Он разработал методы синтеза оптически активных сахаров и приемы превращения одних изомеров в другие.

В 1896 г. немецкий химик **Пауль Вальдэн** (1863–1957) сообщил, что ему удалось осуществить превращение оптически активного соединения в его антипод, минуя рацемат. Он предложил следующее схематическое изображение открытого им перехода:



Данный процесс Э. Фишер назвал вальденовским обращением.

В 1890 г. появилась работа **Артура Рудольфа Ганча** (1857–1935) и **Альфреда Вёрнера** (1866–1919) «О пространственном расположении атомов в азотсодержащих молекулах». В ней они распространили идеи Вант-Гоффа на соединения азота. Затем английские химики В. Пóуп и С. Пич синтезировали соединения, содержащие асимметрический атом элементов серы, олова, селена, кремния. Таким образом, стереохимия углерода превратилась в универсальную теорию. К началу XX в. стереохимия начала играть важную роль не только в химии, но и в смежных науках: кристаллографии, геологии, биологии, медицине [1, 4, 8].

## 10. Периодический закон

### 10.1. Предпосылки открытия Периодического закона

Открытие новых химических элементов, определение их атомных масс побуждало ученых искать причины классификации элементов. В трудах А. Лавуазье и Я. Берцелиуса учение об элементах и их соединениях получило обоснование на материале неорганической химии.

Но с 30-х гг. XIX в. неорганическая химия начинает утрачивать свое ведущее положение, что было связано с отсутствием новых химических элементов и их соединений, а также обоснованных научных принципов систематизации большого многообразия неорганических веществ. После открытия Периодического закона Д. И. Менделеевым и создания им Периодической системы химических элементов неорганическая химия стала быстро догонять органическую химию.

Открытие закона было подготовлено всем предшествующим развитием химии. К концу 60-х гг. XIX в. возникли следующие предпосылки открытия Периодического закона:

- установлены близкие к современным значениям атомные массы многих химических элементов;
- установлены «естественные группы» сходных элементов;
- развито учение о валентности;
- открыто сходство кристаллических форм различных веществ;
- разработано учение о химическом соединении, основанное на атомных и молекулярных представлениях.

В качестве руководящего принципа с самого начала была взята коренная характеристика химического элемента – его атомная масса.

Немецкий химик **Иоганн Вольфганг Дёберайнер** (1780–1849) в 1829 г. предпринял попытку сгруппировать элементы по их аналогии. Он руководствовался идеей о зависимости физико-химических свойств элемента от его атомной массы. На основе сходства аналогичных элементов он составил ряды триад:

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

Атомная масса среднего члена триады близка к половине суммы атомных масс крайних элементов.

После И. Дёберайнера были предприняты другие попытки классификации и систематизации химических элементов.

В 1864 г. английский химик **Уильям Одлинг** (1829–1921) разместил элементы в виде таблицы. В основу таблицы легла идея И. Дёберайнера сгруппировать элементы в семейства по их химической аналогии.

В это же время появились попытки сопоставить между собой группы химически сходных элементов. Примером этому служат таблицы элементов, составленные английским химиком **Джоном Ньюлендсом** (1837–1898) и немецким химиком **Юлиусом Мейером** (1830–1895). В 1866 г. Дж. Ньюлендс выступил на заседании Лондонского химического общества с докладом «Закон октав и причины численных соотношений среди атомных весов». Он расположил известные в то время химические элементы (62) в таблицу. В основу таблицы были заложены два принципа:

**1. Расположение элементов по возрастающим их атомным массам от водорода (1) до тория (238);**

**2. Нумерация элементов от водорода (№ 1) до тория (№ 56).**

При этом элементы с одинаковой атомной массой имели одинаковые номера (например, Co и Ni; Pt и Ir). В таблице Дж. Ньюлендса «элементы, принадлежащие к одной группе, находились на одной горизонтальной линии; числа же аналогичных элементов отличались либо на 7, либо на число, кратное 7, то есть члены одной группы отстояли друг от друга в том же соотношении, что и окончание одной или более октав в музыке. Восьмой элемент, начиная от данного под № 1, являлся своего рода, повторением первого».

В таблице также имелись отступления от правила. Произвольное объединение химически несходных элементов в один ряд, отсутствие свободных мест для неизвестных еще элементов – это основной недостаток таблицы Дж. Ньюлендса.

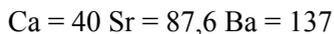
В таблице Ю. Мейера находились 44 химических элемента (из 62, известных в то время). Расположены они в шести столбцах в соответствии с их высшей валентностью по водороду. По словам Л. А. Чугаева, «Сущность Периодического закона, то есть чередование свойств элементов при расположении их в порядке возрастания атомных масс, оставалось чуждой Ю. Мейеру».

В 1858 г. Станислао Канницаро дал новую систему атомных масс химических элементов. Он использовал метод определения плотности газообразного вещества для установления его молекулярной массы, а также удельные теплоемкости и явление изоморфизма. Таблица С. Канницаро содержала 32 элемента и была далеко не полной. Никакой аналогии в свойствах элементов в таблице не прослеживалось [1–4].

## ***10.2. Открытие Периодического закона***

**Дмитрий Иванович Менделеев** (1834–1907) с самого начала своей научной деятельности придерживался мнения, что между атомной массой и химическими свойствами элементов должна существовать связь. Это выразилось в его ранних работах по изоморфизму.

В 1869 г. В работе «Основы химии» он описал свойства группы галогенов и группы щелочных металлов. Он сравнил несходные элементы Cl и K по валентности и величине атомной массы. Сопоставление галогенов и щелочных металлов показало, что их можно объединить в таблицу:



Это сопоставление легло в основу таблицы, которую Д. И. Менделеев стал составлять из 64 известных тогда элементов. Сопоставление разных элементов по значению их атомных масс привело его к открытию закона. Первая работа называлась

«Опыт системы элементов». В работе выявлена периодическая зависимость свойств элементов от величины их атомной массы (через 7 элементов повторяется та же последовательность).

Дмитрий Иванович Менделеев – русский ученый-энциклопедист, талантливый химик, открывший Периодический закон и разработавший Периодическую систему элементов. Он родился в г. Тобольске, был семнадцатым ребенком в семье директора гимназии города Тобольска И. П. Менделеева.

Два года, 1880 и 1881, были очень тяжелыми в жизни ученого. В Петербургской Академии состоялись выборы на вакансию академика по технологии и прикладной химии. Кандидатура Д. И. Менделеева была отклонена.

Именно в это время возник интерес у Д. И. Менделеева к **Анне Ивановне Поповой** (1860–1942), художнице, часто бывавшей в их доме со своей подругой, учительницей музыки дочери Д. И. Менделеева, Ольги. Жена Д. И. Менделеева на развод не соглашалась, а расторжение брака в то время было делом нелегким. В итоге все уладилось – у Дмитрия Ивановича и Анны Ивановны состоялась свадьба, а в мае 1881 г. родилась дочь Люба, которая через много лет вышла замуж за Александра Блока. Всего у Дмитрия Ивановича и Анны Ивановны было четверо детей.

В 1895 г. Д. И. Менделеев ослеп, но продолжал руководить Палатой мер и весов. Документы ему зачитывали вслух, а распоряжения он отдавал секретарям. Дома вслепую он продолжал клеить чемоданы. Это было его хобби. Профессор медицины И. В. Костенич за две операции удалил катаракту, и вскоре зрение вернулось.

Учеба Д. И. Менделееву давалась нелегко. На первом курсе он по всем предметам, кроме математики, получил неудовлетворительные оценки. На старших курсах его средний балл повысился до 4,5. В 1855 г. он окончил институт с золотой медалью, получив диплом старшего учителя.

В марте 1869 г. на заседании Русского химического общества Н. А. Меншуткин от имени Д. И. Менделеева сделал сообщение о соотношении свойств и атомной массы элементов. Основное содержание сообщения заключалось в следующем:

1. Элементы, расположенные по величине их атомной массы, представляют периодичность свойств.

2. Сходные по химическим свойствам элементы имеют или близкие атомные массы, или последовательно увеличивающиеся.

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомной массы соответствует их валентности.

4. Распространенные в природе элементы имеют малую атомную массу, а все элементы с малыми атомными массами характеризуются резко выраженными свойствами. Они являются типическими элементами.

5. Величина атомной массы определяет характер элемента.

6. Нужно ждать открытия еще многих неизвестных химических элементов с атомной массой от 65 до 75 (они по своим свойствам сходны с алюминием и кремнием).

7. Величина атомной массы химического элемента может быть исправлена, если знать аналоги данного элемента.

8. Некоторые аналоги элементов открываются по величине массы их атома.

В течение последних трех лет жизни Д. И. Менделеев теоретически и экспериментально разработал и обосновал открытый им закон и систему элементов.

В работе «О количестве кислорода в соляных окислах...» (1870 г.) он установил, что **высшая валентность элемента в солеобразующем оксиде также есть периодическая функция атомной массы.**

В 1870–1871 гг. он обосновал понятие о «месте элемента в системе» как узле, в котором сходятся и пересекаются **закономерные ряды изменения свойств элементов по вертикали и горизонтали.** Ученый был точно уверен, что место, которое должен был занять неизвестный элемент в системе, позволяет точно предсказать его свойства.

В 1871 г. Д. И. Менделеев закончил итоговую статью «Периодическая законность химических элементов». В ней рассмотрены следующие вопросы: сущность закона периодичности; применение закона к систематике элементов; применение зако-

на к определению атомных масс малоисследованных элементов; применение закона к исправлению атомных масс; применение закона к дополнению сведений о формах химических соединений.

В этой статье впервые дана формулировка закона: **«Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от атомного веса элементов».**

Д. И. Менделеев был настолько уверен в справедливости закона, что на его основе исправил атомные массы девяти элементов, которые нарушали периодичность в изменении свойств.

В 1870 г. на основе работ русского химика И. В. Авдеева он принял атомную массу бериллия равной 9,4 (вместо 14,0) и поместил его между  $Li = 7$  и  $B = 11,0$ .

В 1881 г. чешский химик **Богуслав Браунер** (1855–1935) экспериментально определил атомную массу бериллия. Она оказалась равной 9,1.

До 1870 г. атомная масса урана считалась равной 120,0. Д. И. Менделеев принял удвоенную атомную массу этого элемента ( $U = 240,0$ ). Это подтвердилось впоследствии исследованиями Г. Рёско и К. Циммермана.

Атомную массу индия Д. И. Менделеев изменил: вместо 75,6 он поставил в своей таблице 113,4; атомную массу церия вместо 92,0 сделал 140,0; у тория вместо 174,0 сделал 231,0; у иттрия вместо 92,0 – 88,0; у титана вместо 50,0 – 48,0. Впоследствии все эти расчеты подтвердились экспериментальными исследованиями.

В первой публикации об открытии Периодического закона Д. И. Менделеев предсказал четыре неизвестных элемента с атомными массами 45,0 (будущий скандий); 68,0 (будущий галлий); 70,0 (будущий германий); 180,0 (будущий гафний). В период с 1875 по 1886 гг. были открыты элементы галлий, скандий, германий, а в 1823 г. – гафний. Атомные массы, физические и химические свойства элементов и их соединений практически совпали с тем, что предполагал Д. И. Менделеев на основе своего закона [1–6, 7].

### 10.3. Инертные газы и Периодический закон

В течение короткого времени все предсказания русского исследователя исполнились. И тем поразительнее подействовало на химиков **открытие инертных газов**, которые на первый взгляд не допускали никакой связи с Периодической системой.

Аргон был открыт в 1892 г. при тщательном исследовании состава атмосферного азота. Английские химики **Вильям Рамзэй** (1852–1916) и **Д. Рэлей** обнаружили разницу в плотности атмосферного азота и азота, полученного в результате химической реакции. Они установили, что новый газ является **одноатомным, инертным**, его атомная масса равна 40,0, плотность 19,9 г/см<sup>3</sup>.

Открытие гелия связано с разработкой нового метода анализа – спектрального. В 1868 г. французский астроном П. Жансен и английский астрофизик Н. Локьер независимо друг от друга сделали наблюдения, которые привели их к открытию гелия на Солнце. Затем гелий был обнаружен при разложении минералов, содержащих уран и торий. Открытие этого «земного» гелия принадлежит В. Рамзаю.

Открытие инертных газов явилось испытанием для Периодического закона. Ситуация сложилась так, что для новых элементов не оказалось «свободных мест» в таблице. Нулевая валентность, наличие одного атома в молекуле вызывали затруднение в размещении инертных газов. В. Рамзэй и Д. Рэлей считали, что аргон можно поместить в VIII группу после хлора, так как его физические свойства достаточно хорошо отвечают тем, которые можно предсказать для элемента на данном месте. В 1895 г. В. Рамзэй сообщил Д. И. Менделееву об открытии аргона и написал: «Периодическая классификация совершенно отвечает атомной массе аргона, и этот газ дает новое доказательство закона периодичности».

В статье «Аргон и его спутники» (1900 г.) В. Рамзэй и М. Траверс определенно заявили, что инертные газы образуют группу между галогенами и щелочными металлами.

Подводя итог исследованиям природы инертных газов, Д. И. Менделеев писал в 1903 г.: «Если аналоги аргона вовсе не дают соединений, то их нельзя включить ни в одну из известных групп элементов. Для них нужно создать особую нулевую груп-

пу, чем сразу выразится их инертность». В 1903 г. вышло седьмое издание учебника «Основы химии» Д. И. Менделеева. В нем была помещена Периодическая система элементов, включающая нулевую группу инертных газов. После этого Периодическая система приобрела законченный вид.

Все дальнейшие изменения в Периодическую систему и формулировку Периодического закона были внесены в XX в. на основе и в результате развития учения о строении атома. Появились группы лантаноидов и актиноидов, хотя некоторые из этих элементов были известны Д. И. Менделееву (это редкоземельные элементы). Изучением и размещением редкоземельных элементов в Периодической системе Д. И. Менделеев занимался около 30 лет. Трудности с изучением этих элементов были связаны с тем, что все они оказались трехвалентными, близкими по химическим свойствам, причем при изменении атомной массы от 140,0 до 180,0 химические свойства менялись незначительно.

В 1815 г. В. Праут высказал гипотезу, согласно которой водород является первичной материей всех веществ и что многообразие элементов может быть объяснено различными сочетаниями атомов водорода. Выдвинув эту гипотезу, В. Праут уточнил, что эта идея не новая, в ней отразились представления древних ученых о существовании некоторой первичной материи. Эта гипотеза послужила толчком к определению точных атомных масс химических элементов.

В 60-е гг. XIX в. бельгийский химик **Жан Сервэ Стас** (1813–1891) поставил ряд опытов для определения точных атомных масс элементов. Он показал, что атомные массы не являются целыми числами, до и после реакции их величины отличаются на число, не превышающее 0,002 %. В 1860 г. он предложил перейти от водородного стандарта ( $H = 1,0$ ) к кислородному стандарту ( $O = 16,0$ ). В этой новой шкале для водорода принято значение атомной массы, равное 1,01.

Точные опыты Жана Сервэ Стаса, казалось, опровергали гипотезу В. Праута. Но в пользу этой гипотезы высказался швейцарский химик **Жан Мартиньяк** (1817–1894). Он считал, что если числа Ж. Стаса не вполне согласуются с числами В. Праута,

то они приближаются к ним до такой степени, что трудно счесть этот факт случайным. Этот вопрос разрешился в XX в., когда был изучен состав ядра и открыто явление существования изотопов.

К концу 90-х гг. XIX в. **Периодический закон** получил всеобщее признание. Он позволил предвидеть новые открытия и систематизировать экспериментальный материал. В свете Периодического закона многие понятия общей и неорганической химии приобрели более строгую форму. Сам Д. И. Менделеев отчетливо понимал, что «периодическая изменчивость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природа которого кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц» [1–4, 7].

## 11. Развитие физической химии

Процесс становления физической химии был длительным. Он начался в XVIII в., и дальнейшее развитие его детально описано в работах М. В. Ломоносова. В первой половине XVIII в. в области физической химии работали ученые: Дж. Дальтон, А. Авогадро, Я. Берцелиус, Гемфри Дэви, Т. Грётгус, Ж. Гей-Люссак, Г. Копп, В. Реньо, Герман Гесс и другие. Важнейшей чертой этого периода было изучение физических свойств, массы и объема веществ. Все это дало убедительный материал для экспериментального обоснования атомистической и молекулярной теорий.

Долгое время учение об электрических свойствах веществ и объектов развивалось независимо от химии. Постепенно накапливались факты, позволившие связать друг с другом эти направления. В трудах ученых все более отчетливо звучал тезис: движение материи обусловлено электрохимическим взаимодействием микрочастиц; физико-химический процесс – это процесс взаимодействия частиц с различным зарядом. Такой подход рассматривал с единой точки зрения процессы электролиза, кислотно-основные свойства веществ, реакции окисления и другие процессы.

В 50-е гг. XIX в. наметилось более тесное сближение физики и химии. Этому способствовали атомистические представления и кинетическая теория газов. После работ А. Сент-Клер Девиля по термической диссоциации соединений изучение процессов и способов их осуществления выдвинулось на первый план. Разви-

тие этого направления привело к созданию химической статики и проникновению в химию I и II начал термодинамики.

Во второй половине XIX в. в центре изучения оказался химический процесс – его скорость и тепловые явления [1–4].

### **11.1. Учение о растворах**

В 1730 г. Р. Реомюр наблюдал, что тепловое расширение спирта тем больше, чем выше его чистота. Он нашел, что температуры кипения воды и спирта постоянны; при смешении двух различных жидкостей происходит увеличение или уменьшение их объема (при смешении спирта и воды происходит сжатие смеси, максимальное, если взяты две части воды и одна часть спирта). Было отмечено (Э. Жоффруа, 1713 г.), что смешение спирта и воды сопровождается нагреванием раствора.

В XVIII в. исследование процессов растворения привело ученых к выводу, что это процесс химического взаимодействия растворителя и растворенного вещества. Этой точки зрения придерживался немецкий химик и врач **Фридрих Гофман** (1660–1742) и Г. Бургаве. К. Бертолле в начале XIX в. пришел к выводу, что любой вид растворения (независимо от растворителя и растворяемого вещества) – это «слабое соединение, при котором не исчезают характерные свойства растворившихся тел».

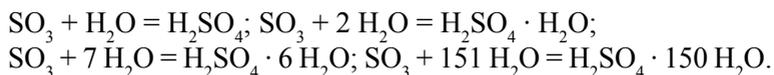
В 1765 г. была опубликована докторская диссертация Д. И. Менделеева «О соединении спирта с водою». Он, прежде всего, стремился усовершенствовать метод определения плотности растворов двух жидкостей (вода и спирт) – это имело важное практическое значение. Он установил, что при определенном соотношении компонентов (45,8% спирта и 54,2% воды) происходит заметное сжатие раствора. Причину этого он объяснил образованием соединения  $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ . На этом основании ученый пришел к выводу, что растворы получаются в результате взаимодействия компонентов – «химическая теория растворов». В результате взаимодействия образуются соединения – гидраты.

Д. И. Менделеев дал общую формулировку понятию **растворы**: «Растворы представляют жидкие диссоционные системы, образованные частицами растворителя, растворенного

**тела и тех определенно нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал».**

Д. И. Менделеев собрал и систематизировал большой фактический материал, который изложил в фундаментальной монографии «Исследование водных растворов по удельному весу» (1887 г.). Цель его труда – собрать и теоретически осмыслить данные, которые могли бы служить материалом к изучению зависимости удельного веса от состава.

Изучая двухкомпонентные системы, Д. И. Менделеев рассмотрел зависимость плотности от состава для 233 веществ. Для растворов серной кислоты он нашел определенные гидраты следующего состава:



С образованием каждого нового соединения в растворе меняется зависимость физико-химических свойств системы от состава – это один из важных выводов Д. И. Менделеева. Он не раз отмечал, что его теория растворов не является полной и законченной. «Образование растворов можно рассматривать с двух сторон: с химической стороны и физической», – писал Д. И. Менделеев.

Немецкий физиолог растений **Вильгельм Пфеллер** (1845–1920) в 1877 г. установил, что растворитель протекает через полупроницаемую перегородку до тех пор, пока между раствором и растворителем не устанавливается определенная разность давления (измеряемая манометром). Значение этой разности зависит от концентрации раствора и температуры.

В 1882 г. голландский ботаник **Гуго де Фриз** (1845–1935) показал, что в клетках растений также существует осмотическое давление, имеющее большое значение для жизни растений.

В наблюдениях и опытах В. Пфеллера и Гуго де Фриза Я. Вант-Гофф увидел ясный пример процессов, без которых не удавалось построить стройное здание учения о химическом равновесии (**осмотическая теория**). При большом разбавлении

к осмотическому давлению можно было применить основные законы газового состояния, а именно **закон Бойля для растворов: «Осмотическое давление пропорционально концентрации (при постоянной температуре)»; закон Гей-Люссака для растворов: «Осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре (при постоянной концентрации)»**. Следовательно, давление, производимое при определенной температуре газами, при условии что в данном объеме заключено постоянное число частиц, равно осмотическому давлению, которое производит большинство веществ при тех же условиях, когда они растворены в произвольно взятой жидкости. Я. Вант-Гофф показал действенность закона А. Авогадро для сильно разбавленных растворов ( $P \cdot V = R \cdot T$ ). Результаты своих исследований он изложил в статье «Роль осмотического давления в аналогии между раствором и газом» (1887 г.).

В 1878 г. французский химик **Франсуа Мари Рауль** (1830–1901) установил, что между понижением давления пара водных растворов, понижением их температуры замерзания и молярными массами растворенных веществ существует связь. В 1882 г. он произвел криоскопическое измерение 29 органических веществ в водных растворах. Он открыл закон, согласно которому в 1,0 л одного растворителя одно и то же количество (1,0 моль) взятых соединений понижает точки замерзания растворов на одну величину – 18,5°. Температура замерзания раствора не зависит от характера растворенного вещества, а лишь от отношения числа молекул последнего к числу молекул растворителя. **Закон Рауля** позволяет определять температуру замерзания раствора любого вещества при любой концентрации. Кроме того, он позволяет определить молекулярную массу веществ, не переходящих в пар (при данной температуре). Основная сущность **закона Рауля** – независимость молекулярного понижения давления пара от природы растворителя и растворенного вещества. Важно только фактическое отношение числа молекул растворенного вещества к числу молекул растворителя.

Я. Вант-Гофф, используя работы Ф. Рауля, установил зависимость между осмотическим давлением растворов и понижением

давления их пара, понижением температуры замерзания и повышением температуры кипения. Им выведена формула:

$$t = 0,02 \cdot T^2 / W,$$

где  $t$  – понижение температуры замерзания раствора, содержащего на 100 молекул растворителя 1 молекулу растворенного вещества;  $T$  – абсолютная температура замерзания чистого растворителя;  $W$  – скрытая теплота плавления растворителя.

Таким образом, был найден еще один способ определения молекулярной массы вещества.

Теория Вант-Гоффа с самого начала встретила с фактами, которые она не могла объяснить. При измерении давления пара водных растворов вещества были разделены на две группы. К первой группе принадлежали вещества, разбавленные растворы которых оказывают нормальное осмотическое давление. Ко второй группе (соли, основания, кислоты) – вещества, осмотическое давление которых и все величины, с ним связанные, оказываются больше, чем по теории Вант-Гоффа. Для последних веществ ученый ввел поправочный коэффициент ( $i$  или **изотонический коэффициент**):

$$P \cdot V = i \cdot R \cdot T \quad (i > 1); \quad i = 5,6 \cdot m \cdot \Delta,$$

где  $m$  – молекулярная масса вещества;  $\Delta$  – величина, на которую присутствие вещества (1:100) уменьшает давление водяного пара. Коэффициент  $i$  Вант-Гофф назвал «коэффициентом активности», он зависит от концентрации и природы вещества. Каков физический смысл этого коэффициента, Вант-Гофф не знал.

**Теория электролитической диссоциации. Свante Аррениус** (1859–1927) изучал электропроводность растворов с целью определения молекулярной массы вещества. Данные, полученные при измерении электропроводности растворов различной концентрации, позволили ему сделать вывод: «Молекулы электролитов подвергаются диссоциации (распадаются) на ионы без воздействия на растворы электрического тока». Степень диссоциации растворов увеличивается при их разбавлении. В 1833 г. в своей докторской диссертации он сделал вывод: «...Коэффициент активности электролита указывает на фактически имеющееся в растворе число ионов, которое было бы в нем в случае, если

электролит был бы полностью расщеплен на простые электролитические молекулы. Соль распадается на ионы полностью, когда количество воды в растворе бесконечно велико».

С. Аррениус был первым, кто понял, что коэффициент  $i$  в уравнении  $P \cdot V = i \cdot R \cdot T$  есть коэффициент диссоциации электролита на ионы (1887 г.).

В 1877 г. Вильгельм Оствальд выпустил первый том журнала «Физическая химия». В журнале была опубликована статья С. Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ». В ней автор открыто заявил, что молекулы электролитов распадаются на заряженные ионы. Вместо понятий «активность» и «коэффициент активности» он уже употребляет другие понятия. Это – «диссоциация» и «степень диссоциации».

Изотонический коэффициент ( $i$ ) Свante Аррениус определил как отношение истинного осмотического давления к тому его значению, которое имелось бы в отсутствие распада электролита на ионы. Вычислил он его таким образом:

$$i = 1 + (n - 1) \cdot \alpha,$$

где  $n$  – число ионов, на которое распадается молекула электролита;  $\alpha$  – степень электролитической диссоциации.

Свante Аррениус показал, что  $i$  является мерой увеличения числа частиц в растворе вследствие диссоциации. Для бинарных электролитов численное значение  $i$  примерно равно двум. Определить значение  $i$  можно методом криоскопии:  $i = t/18,5$ ; с помощью измерения электропроводности раствора:  $i = 1 + (n - 1) \cdot \alpha$  и с помощью измерения осмотического давления. С. Аррениус и Я. Вант-Гофф вычислили численные значения  $i$  для многих электролитов различными методами.

После 1887 г. многочисленные исследования С. Аррениуса, Вильгельма Оствальда (1853–1932), Вальтера Фридриха Нёрнста (1864–1941) и других ученых подтвердили справедливость основных положений теории электролитической диссоциации.

В 1888 г. В. Нёрнст, сравнив скорость диффузии ионов со скоростью их передвижения при электролизе, показал, что эти числа совпадают. На основе теории осмотического давления и теории

электролитической диссоциации он разработал осмотическую теорию возникновения электрического тока и вывел уравнение:

$$E = (R \cdot T) / n \cdot \ln (C/c),$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $n$  – валентность связанного иона;  $C$  – постоянная электрода;  $c$  – концентрация ионов;  $T$  – температура.

В 1888 г. В. Оствальд нашел закономерность, связывающую степень диссоциации электролита с его концентрацией, он также дал математическую формулировку закону разбавления (разведения). Закон разведения В. Оствальда подтверждал теорию электролитической диссоциации и позволял определять зависимость степень диссоциации от концентрации раствора. В дальнейшем этот закон неоднократно подвергался проверке. Было обнаружено, что для сильных электролитов и концентрированных растворов он неприменим, чтобы доказать это, потребовались многочисленные исследования в конце XIX – начале XX в. Теория электролитической диссоциации объединила теорию растворов и электрохимическую теорию.

В 1889 г. **Владимир Александрович Кистяковский** (1865–1952) защитил в Петербургском университете диссертацию на тему «Гипотеза Планка-Аррениуса». Он выступил за объединение химической теории растворов Д. И. Менделеева с теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса, кроме этого, он выдвинул идею **гидратации ионов**, которая в дальнейшем получила развитие в работах **Ивана Алексеевича Каблукова** (1857–1942), в работах К. Джонса и других ученых. В 1891 г. вышла книга И. А. Каблукова «Современные теории растворов в связи с учением о химическом равновесии». В ней он показал, что химическая теория Д. И. Менделеева и теория С. Аррениуса не противоречат друг другу, а взаимно дополняют, если считать что электролиты диссоциируют на гидратированные ионы.

В 1889–1891 гг. появились работы И. А. Каблукова, посвященные изучению **неводных растворов**. Пытаясь выяснить, как влияет природа растворителя на химические свойства кислот, он изучил электропроводность соляной кислоты в бензо-

ле, ксилоле, гексане, диэтиловом эфире, метаноле, бутаноле-2, амиловом спирте. Он определил, что электропроводность соляной кислоты в эфире уменьшается при разведении раствора. Этот факт противоречил теории С. Аррениуса и В. Оствальда о том, что молекулярная электропроводность возрастает с разведением раствора.

Открытие аномальной электропроводности показало, что чисто физическая трактовка растворов недостаточна. Начиная с 1890 г. **Дмитрий Петрович Коновалов** (1856–1929) провел систематическое исследование, направленное на доказательство химизма в теории растворов. Он изучал двойные системы, образованные ароматическими аминами и жирными кислотами. В результате им был открыт новый класс электролитов – сольвоэлектролиты, которые почти или совсем не проводят электрический ток; в смеси же эквимольного состава они обнаруживают максимум электропроводности (анилин – уксусная кислота), который возникает в результате кислотно-основного взаимодействия [1–4, 7, 9].

## ***11.2. Термохимия***

В XVIII – начале XIX в. появились работы, которые впоследствии способствовали становлению термохимии как науки о тепловых эффектах реакций. Эта наука сразу приобрела важное практическое значение: определение теплоты сгорания различных видов топлива представляло для техники большой интерес; видную роль термохимия сыграла в изучении физиологических процессов у животных и растений. Но главная ее задача состояла в решении таких проблем химии, как измерение «сил» химического сродства и изучение строения соединений, особенно органических.

Простые опыты привели в 1759–1763 гг. Д. Блэка к формулированию понятия о теплоемкости тел, а также о «скрытой» теплоте, поглощаемой или выделяемой веществом при переходе из одного состояния в другое. С помощью изобретенного им калориметра он произвел первые измерения теплоемкости веществ и теплот испарения и плавления.

Эти исследования подготовили почву для более точных калориметрических измерений, которые были сделаны в 1780 г. А. Лавуазье и П. Лапласом. Они сконструировали ледяной калориметр, с помощью которого определяли количество теплоты, выделяющейся при различных химических процессах. В результате они пришли к такому обобщению: «Если при любом изменении состояния системы происходит уменьшение свободной теплоты, то эта теплота в полной мере появится вновь, когда вещества вернуться к своему первоначальному состоянию. Аналогичная ситуация происходит при увеличении свободной теплоты во время реакции». В 1784 г. на основании измерения теплоемкости веществ ими было установлено, что теплота реакции есть величина, характерная для образования данного соединения.

После А. Лавуазье и П. Лапласа термохимическими исследованиями занимались в Англии Румфорд, Дэви, Дальтон; во Франции – Дюлонг и Дебрé. Они ограничились в основном измерением теплоты сгорания органических и неорганических веществ. Среди этих исследований выделялся вывод Дюлонга, что «...теплота сгорания сложного вещества равна сумме теплот сгорания его составных частей».

Трудами петербургского академика Германа Ивановича Гесса было положено начало самостоятельному существованию термохимии. В 1839 г. Г. И. Гесс выдвинул положение: «Чем прочнее образующееся соединение, тем больше выделяется тепла. Это позволяет надеяться, что точные измерения количества тепла дадут относительную меру химического сродства и приведут нас к раскрытию его законов». Мысль Г. И. Гесса об измерении силы сродства через определение теплового эффекта процесса оказалась весьма плодотворной и своевременной. В дальнейшем она легла в основу принципа максимальной работы М. Бергто – Ю. Томсена.

Высказанное Г. И. Гессом обобщение свидетельствует, что он близко подошел к правильному представлению о первом начале термодинамики как о законе не только сохранения, но и преобразования энергии.

В 1840 г. Г. И. Гесс установил закон термонеutrальности: «Если смешать два раствора нейтральных солей с одинаковой

температурой и образующих при реакции обмена две новые соли, то температура их не изменится». Этот закон нашел объяснение в рамках теории электролитической диссоциации. В этом же 1840 г. Г. И. Гессом был окончательно сформулирован закон постоянства количества теплоты. Ученый установил, что, каким бы путем ни получалось соединение, количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно. То есть тепловой эффект реакции определяется лишь начальным и конечным состоянием системы и не зависит от промежуточных стадий.

Во второй половине XIX в. история термохимии была связана с именами двух ученых – **М. Бертло** в Париже и **Ю. Томсеном** (1826–1909) в Копенгагене. М. Бертло опубликовал по термохимии 152 собственные работы и 63 – совместно с учениками. В 1873–1875 гг. им опубликован ряд статей под обобщающим названием «Общие начала термохимии».

Работы Ю. Томсена также были многочисленны и обобщены в четырехтомной монографии «Термохимические исследования».

М. Бертло писал, что термохимия опирается на три основные начала:

**«1. Принцип молекулярных работ: количество теплоты, выделяющейся при какой-либо реакции, служит мерой суммы физических и химических работ, совершаемых при этой реакции.**

**2. Принцип калориметрического эквивалента химических превращений.**

**3. Принцип максимальной работы: всякое химическое превращение, совершающееся без вмешательства посторонней энергии, стремится к образованию тела или системы тел, которые выделяют наибольшее количество тепла».**

Последнее положение М. Бертло считал основным. По его мнению, оно открывало возможность для предвидения принципиальной осуществимости химической реакции.

Возражения против принципа максимальной работы были сделаны русским химиком **Алексеем Лаврентьевичем Потылицыным** (1845–1905) в двух основных его работах: «О спосо-

бах измерения химического сродства» (1880 г.) и «О значении теплоты образования солей при реакциях двойных разложений» (1886 г.). В них он поставил задачу не опровергнуть принцип М. Берглю, а установить границы его применимости, придав принципу бóльшую определенность.

В 1884 г. появились статьи Я. Вант-Гоффа, которые назывались «Очерки по химической динамике». В них был сделан существенный шаг вперед в обосновании и установлении границ применимости принципа максимальной работы. Автор подчеркивал, что, вопреки воззрениям М. Берглю, выделение теплоты при реакциях и способность производить работу не есть одно и то же. Оба явления часто сопутствуют друг другу. Согласно принципу подвижного равновесия Я. Вант-Гоффа, при понижении температуры равновесие смещается в сторону системы, образование которой сопровождается выделением теплоты. При сравнительно невысоких температурах будут преобладать системы, выделяющие теплоту. При повышении температуры количество таких систем будет уменьшаться и при очень высоких температурах доминирующими будут системы, которые образуются с поглощением теплоты. Рассмотрев различные случаи химического равновесия, Я. Вант-Гофф пришел к выводу: «Химическое равновесие полностью и без исключения смещается при абсолютном нуле в сторону тех систем, образование которых сопровождается выделением теплоты. Таким образом, только в этих условиях можно говорить о принципе максимальной работы».

Строго термодинамически Я. Вант-Гофф подтвердил тот вывод, что принцип максимальной работы справедлив только при температуре абсолютного нуля, когда работа химического сродства может быть измерена с помощью теплового эффекта химического процесса. При любой другой температуре работа химического сродства составляет лишь часть теплового эффекта.

К началу 80-х гг. XIX в. в химии сложились две системы мнений о законах действия и мере химического сродства: одна – основанная на представлении об обратимом химическом равновесии, другая – термохимическая, характеризующая энергетику химического процесса. Впоследствии химическая термодинами-

ка, объединив эти представления, установила, что мерой средства является свободная энергия.

Важное применение термохимия нашла также в решении вопроса о строении вещества. Исследования Ю. Томсена, М. Бертелло, а также русского ученого **Владимира Ивановича Лугинина** (1834–1911) с учениками показали возможность изучения строения и реакционной способности соединений исходя из их термохимических данных. Термохимические исследования помогли решить вопрос о влиянии изомерии на теплоту сгорания соединений и разобраться в энергетике атомов и молекул [1–4].

### ***11.3. Химическое равновесие***

Равновесные химические процессы приобрели во второй половине XIX в. большое значение благодаря их общности и простоте применения к ним принципов термодинамики. Основы учения о химическом равновесии были выдвинуты К. Бертолле, который считал, что прямые реакции идут лишь до определенного предела, поскольку их тормозят обратные реакции. Равновесие зависит также от температуры и агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции.

В 1857 г. французский химик **Анри Этьен Сент-Клер Девиль** (1818–1881) доказал опытным путем, что реакция разложения химических соединений начинается ниже конечной температуры их полного распада, то есть для реакции существует определенный интервал температуры. Реакция разложения воды, например, протекает в присутствии платины в интервале температур 950–1 750°C; продуктами разложения являются кислород и водород. Ученый писал в 1864 г.: «Превращении водяных паров в смесь кислорода и водорода есть полная перемена состояния, соответствующая определенной температуре. Температура является постоянной при переходе из одного состояния в другое, в каком бы направлении эти перемены ни происходили». Он доказал, что некоторые соединения легко разлагаются при высоких температурах (1 200–1 500°C); при этом устанавливается химическое равновесие, которым можно управлять, изменяя температуру и давление. Ученый связывал химическое равновесие с двумя процессами – соединением и разложением.

В 1862 г. вышла работа М. Бергто и Л. Пеан де Сен-Жиля «Исследования о средстве. Об образовании и разложении эфиров», в которой ученые обобщили большой материал о зависимости предела реакции этерификации и омыления от количества взаимодействующих веществ. В 1867–1868 гг. французский химик **Анри Дебрé** (1827–1888), проведя опыты, пришел к выводу, что давление газообразной составной части, полученной в процессе диссоциации вещества, постоянно при определенной температуре и не зависит от его количества, а зависит только от температуры.

Первоначально ученые пытались установить коэффициенты средства для каждого соотношения масс исходных соединений в отдельности. Затем они искали общий путь вычисления условий равновесия для любых количеств реагирующих веществ. Используя данные экспериментов М. Бергто и Л. Пеан де Сен-Жиля и собственные результаты, норвежские ученые **Като Максимилиан Гульдберг** (1836–1902) и **Петер Вааге** (1833–1900) представили равновесие обратимой реакции обмена как равенство двух сил средства, действующих в противоположных направлениях. Они математически сформулировали закон действующих масс:

$$p_1 \cdot q / p \cdot q_1 = k / k_1 = k_2,$$

где  $p$ ,  $q$ ,  $p_1$ ,  $q_1$  – величины активных масс четырех веществ равновесной системы,  $k$  и  $k_1$  – коэффициенты средства каждой из двух пар реагирующих веществ,  $k_2$  – общий коэффициент средства.

В условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, зависят друг от друга. Нельзя изменить концентрацию какого-либо вещества, чтобы это не повлекло за собой изменения концентраций других компонентов.

Обозначив действующие массы веществ А и В реакции:  $A + B = A_1 + B_1$  как  $p$  и  $q$  и коэффициент средства –  $k$ , **К. М. Гульдберг** и **П. Вааге** вычислили, что сила средства равна выражению  $k / p \cdot q_1$ . Силы прямой и обратной реакции уравниваются, в результате чего  $k \cdot p \cdot q = k_1 \cdot p_1 \cdot q_1$ . Это выражение для средства и есть закон действующих масс.

С 1880 г. в печати появилось большое число работ, подтверждающих закон. В научную и учебную литературу он вошел как один из основных. В дальнейшем было установлено, что

закон не применим к неидеальным системам. Замена в формуле концентраций другими величинами – активностями – позволила успешно применить его для изучения процесса равновесия. В настоящее время закон является основным при изучении кинетики химических реакций.

Дальнейшее изучение химического равновесия связано с именем немецкого физика **Рудольфа Клаузиуса** (1822–1888). Он показал, что состояние равновесия не есть состояние покоя, а состояние динамического равновесия. Молекулярно-кинетическое истолкование химических процессов встречается в работах А. М. Бутлерова, А. Кекуле, Н. Н. Бекетова, Л. Мейера, Д. И. Менделеева.

В 1867 г. **Джемс Клерк Максвелл** (1831–1879) и **Людвиг Больцман** (1844–1906) в результате исследований пришли к выводу, что не все молекулы одинаковы с физико-химической точки зрения: они отличаются друг от друга по скорости, направлению движения, энергии. Общий эффект их действия выражается как средняя величина, наблюдаемая опытным путем. Эти представления позволили в дальнейшем внедрить в физическую химию теорию вероятности, теорию квантов и принцип распределения.

В 1873–1878 гг. в трудах Коннектикутской академии США был напечатан ряд термодинамических работ **Джозая Вилларда Гиббса** (1839–1903). Он открыл основные законы в однокомпонентных и многокомпонентных системах. Ученый впервые ввел такие понятия, как «фазы» – физически и химически однородные тела, «компоненты» – независимые переменные составные части, при соединении которых образуются различные фазы данной системы. Соотношение между числом компонентов  $n$  и максимальным числом фаз  $m$  Д. Гиббс выразил в правиле фаз:  $m + F = n + 2$ . Правило Д. Гиббса устанавливает закономерность, существующую в состоянии равновесия между двумя и более веществами или системой веществ. Понятия о фазах и компонентах внесли единство и простоту в изучение сложных химических равновесий. Это позволило объединить в одну систему все данные, полученные при изучении гетерогенных систем. Выводы Д. Гиббса были впоследствии подтверждены и другими учеными (Д. П. Коновалов, 1884 г.).

К 70-м гг. XIX в. экспериментально и теоретически была подготовлена почва для обоснования принципа подвижного равновесия. Заслуга в этом принадлежит Д. Гиббсу, Я. Вант-Гоффу, а также **Анри Луи Ле Шателье** (1850–1936). А. Ле Шателье распространил принцип подвижного равновесия не только на термические изменения, но и на все другие (давление, концентрация веществ). Он писал: «Любая система, находящаяся в состоянии равновесия, будучи подвергнута внешнему воздействию, переходит в новое состояние, которое компенсировало бы внешнее воздействие».

Создание учения о равновесии – важное достижение химии XIX в. Это учение имело огромное значение не только для физической химии, но и для других разделов химической науки [1–4, 7, 9].

#### **11.4. Химическая кинетика**

После выяснения состава, а также зависимости свойств соединений от состава и структуры химия пришла к необходимости изучения скорости и механизма химической реакции. Кроме этого, требовалась разработка теории химических процессов с целью управления ими, предвидения их результатов и нахождения новых эффективных путей получения и изучения свойств продуктов. Это вытекало из логики развития науки и диктовалось запросами промышленности.

В 1850 г. появилась работа Л. Вильгельми «Закон действия кислот на тростниковый сахар», которая представляла собой удачный опыт применения количественного закона, по которому протекают химические процессы во времени. Он впервые ввел понятие «скорости химической реакции» как процесса изменения количества вещества в единицу времени, а также вывел формулу:

$$- dZ / dt = C \cdot Z \cdot S,$$

где  $dZ / dt$  – скорость реакции,  $C$  – среднее количество сахара, которое подверглось инверсии в течение промежутка времени  $dt$  под действием каждой имеющейся единицы концентрации кислоты,  $Z$  и  $S$  – соответственно действующие количества сахара и

катализирующей процесс кислоты. Эта формула представляет собой общий основной закон скорости химического процесса простейшего типа.

Работа Л. Вильгельми появилась до создания теории химического равновесия, поэтому она осталась практически не замеченной другими учеными.

Утверждение в химии атомно-молекулярной теории, а в физике – кинетической теории газов сыграло решающую роль в развитии учения о химическом превращении как о процессе взаимодействия атомов и молекул. В 1850–1852 гг. А. Вильямсон впервые использовал положения молекулярно-кинетической теории для объяснения состояния динамического химического равновесия. На примере реакции получения диэтилового эфира в присутствии серной кислоты он показал, что реакция проходит в две стадии и образуется промежуточный продукт.

В последующих работах Л. Пфаундлера (1867 г.), А. Горстмана (1869 г.), К. Гульдберга и П. Вааге (1879 г.) представления А. Вильямсона получили дальнейшее развитие. Эти ученые использовали в своих работах понятие «энергетически активная молекула».

В 1862 г. М. Бертелло и Л. Пеан де Сен-Жиль установили зависимость между скоростью реакции и состоянием равновесия. При этом они использовали представление о химическом равновесии как о состоянии равенства скоростей прямой и обратной реакций:

$$dX / dt = K \cdot (1 - X / l)^2,$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от природы кислоты, спирта, температуры;  $X$  – количество кислоты и спирта, которые прореагировали;  $l$  – предел этерификации.

Развитие теории химического строения поставило на повестку дня вопрос об изучении взаимосвязи реакционной способности соединения и его строения. Эту проблему исследовал Н. А. Меншуткин. Первая серия его работ относится к 1877–1884 гг., когда он доказал, что предел этерификации спиртов и кислот зависит

от их строения. При изучении этерификации оказалось, что для третичных спиртов скорость реакции меньше, чем для вторичных и первичных спиртов. Зная скорость реакции и предел этерификации, можно сделать определенный вывод о строении спирта. Связь строения и реакционной способности спиртов, установленная Н. А. Меншуткиным, содействовала утверждению химической кинетики и органической химии как наук. Исследования Н. А. Меншуткина были высоко оценены А. М. Бутлеровым и Я. Вант-Гоффом.

Этап становления химической кинетики как науки начинается с работ Я. Вант-Гоффа. В 1884 г. вышла его книга «Очерки по химической динамике». Принимая за постоянную скорости химической реакции  $k$  количество вещества, превращающееся за одну минуту при концентрации, равной единице, Я. Вант-Гофф вывел общую формулу скорости реакции:

$$-dC / dt = k \cdot C^n,$$

где  $k$  – постоянная скорости (константа скорости),  $C$  – концентрация реагента,  $n$  – число реагентов.

Он предложил деление реакций на моно-, би-, три- и многомолекулярные. Причину отклонения механизма протекания некоторых реакций от классических типов он видел во влиянии среды (растворителя) или других факторов.

Физический смысл термодинамической зависимости скорости реакции от температуры впервые раскрыл С. Аррениус в 1889 г. Объясняя увеличение скорости реакции при повышении температуры, он предположил, что резко увеличивается количество «активных», то есть реагирующих, молекул. В химическую реакцию могут вступать только те атомы и молекулы, которые обладают достаточным запасом энергии для преодоления потенциального барьера, возникающего при сближении частиц друг с другом. Согласно закону С. Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/R \cdot T},$$

где  $k$  – константа скорости,  $A$  – предэкспоненциальный компонент,  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура [1–4, 9].

## 11.5. Учение о катализе

В 1811 г. петербургский академик **Константин Сигизмундович Кирхгоф** (1764–1833) изучил действие минеральных и органических кислот на крахмал и обнаружил, что продуктом реакции гидролиза является виноградный сахар. Он изучил также влияние концентрации кислот и температуры на скорость реакции. Наилучшие результаты были получены им при использовании разбавленных кислот. При замене картофельного крахмала на крахмал пшеничной муки он обнаружил, что в муке содержится вещество, способствующее реакции гидролиза. В этом случае гидролиз проходит при 40–60°C в отсутствие кислоты. Так была открыта первая ферментативная реакция.

Э. Дэви в 1817–1820 гг. и И. В. Дёберайнер в 1821–1823 гг. обнаружили своеобразное действие платины, заключающееся в том, что, оставаясь неизменной, она окисляет при комнатной температуре этанол в уксусную кислоту. Окислителем в данной реакции является кислород воздуха.

В 1820–1835 гг. в печати появилось много работ, посвященных изучению окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI) в присутствии платины. Эта реакция стала основой технологии производства серной кислоты.

Первое обобщающее исследование каталитических реакций было предпринято Э. Митчерлихом в 1834 г. Изучая реакцию образования эфира в присутствии серной кислоты, он пришел к заключению, что кислота вызывает химическое воздействие только своим присутствием. Он объединил в одну группу явлений все известные тогда каталитические реакции: образование и гидролиз эфиров, гидролиз крахмала, реакции на поверхности металлов, брожение сахаров и другие. Э. Митчерлих дал всем этим процессам общее название – «контактные явления». Термины «катализ» и «каталитические явления» ввел в науку Я. Берцелиус в 1836 г. Этими терминами он объединял химические реакции и биохимические процессы, протекающие в живых организмах.

В 1839 г. Ю. Либих высказал свою точку зрения на природу катализа. Согласно его теории «молекулярных ударов», катализатор передает свои колебания реагирующему веществу. По его

мнению, общая причина катализа – это повышение активности реагентов.

В 1857 г. швейцарский химик **Христиан Фридрих Шёнбайн** (1799–1868) в статье «Химические контактные действия» представил новую теорию каталитических явлений. После работ Я. Берцелиуса в ней впервые рассматривались биологические процессы с привлечением экспериментального материала. Ученый развил положение о том, что образованию конечных продуктов реакции предшествует возникновение промежуточных продуктов, то есть реакция проходит через ряд ступеней.

Физико-химическую теорию катализа развивал Д. П. Коновалов в работе «Роль контактных действий в явлениях диссоциации» (1885 г.). Он выступил как родоначальник теории активной поверхности в катализе. Сущность явлений катализа ученый видел в возникновении условий, делающих возможным проявление запаса химической энергии, а также в переходе от менее устойчивых состояний к более устойчивым состояниям при данных условиях. Он считал, что катализ есть ускорение, или развязывание, возможного с термодинамической точки зрения химического процесса. Кроме данного положения, ученый связывал явление катализа с процессом адсорбции.

С 90-х гг. XIX в. начинается цикл работ В. Оствальда по катализу. В. Оствальд считал, что катализатором может быть любое вещество, которое изменяет скорость реакции, не появляясь в конечном продукте. Он связывал явление катализа с химической кинетикой, превратив катализ в объект новых количественных исследований [1–4, 9].

## **12. Основные направления развития химии в XX столетии**

### ***12.1. Развитие неорганической и аналитической химии***

Основой развития неорганической химии в XX в. являлся по-прежнему Периодический закон Д. И. Менделеева. Число известных элементов в начале века составляло 110, а число неоргани-

ческих соединений – несколько сотен тысяч. Методы получения и исследования неорганических соединений, применявшиеся в XIX столетии, были значительно усовершенствованы. Были разработаны совершенно новые методы с применением высоких и низких давлений и температур, электрических полей, радиации и т. д. Особое значение получили каталитические реакции и получение особо чистых веществ. Содержание примесей удалось снизить до  $10^{-5}$  (то есть одна молекула загрязняющего вещества на 100 000 молекул основного вещества). Высокая степень очистки позволила найти новые области применения для чистых веществ. Характерная черта развития химии в XX в. – **возрастающая связь с потребностями промышленности**. В результате этого были значительно усовершенствованы производства кислот, щелочей, удобрений, сплавов металлов. Возникли новые производства минеральных веществ: полимеров, полупроводников и других материалов.

**Координационная теория.** Из неорганических веществ большое внимание было уделено изучению строения **координационных (комплексных) соединений** (гидраты, аммиакаты, двойные соли и другие). Термин «комплексные соединения» предложен в 1889 г. Строение этих соединений изучали многие ученые, но основная заслуга в этом принадлежит швейцарскому химику **Альфреду Вернеру** (1866–1919).

В 1913 г. шведский король Густав V вручил А. Вернеру медаль лауреата Нобелевской премии. В дипломе указывалось, что премия присуждена А. Вернеру «...в признание его работ о природе связей в молекулах, которыми он осветил старые проблемы и открыл новые области для исследований, особенно в неорганической химии». В 1893 г. А. Вернер предложил теорию, обобщающую результаты исследований его предшественников, и назвал ее координационной. В течение дальнейших 25 лет ученый развил важные положения теории и подтвердил их экспериментально. Главное положение его теории состоит в признании факта, что молекулы, у которых исчерпана «соединительная способность» с точки зрения классической теории валентности, могут принимать участие в построении сложных молекул. Такая возможность связана с проявлением «побочной валентности». А. Вернер ввел понятие

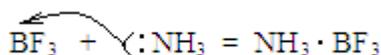
о комплексном ионе, лигандах, координационном числе. В своей обобщающей работе «Новые воззрения в области неорганической химии» (1905 г.) ученый изложил теорию и экспериментальный материал, подтверждающий ее. Он показал, что элементы платина (IV), кобальт (III), иридий (III), хром (III) обладают координационным числом 6, а платина (II), палладий (II), медь (II) – координационным числом 4. А. Вернер, используя метод определения электропроводности соли, установил число ионов в соединениях и тем самым состав внутренней координационной сферы.

Существенной частью координационной теории А. Вернера является положение, касающееся стереохимии комплексных соединений. Молекулы и ионы, связанные с центральным ионом «побочными валентностями», располагаются вокруг него в пространстве, как в кристалле, так и в растворе. Для каждого координационного числа ученый определил тип и форму кристаллической решетки. Им были предсказаны, а затем и получены *цис*- и *транс*-изомеры для соединений с координационным числом 6:  $\text{Co}[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ . Теория А. Вернера наглядно объяснила строение множества комплексных соединений и легла в основу их классификации.

**Представления о природе химической связи.** Первой попыткой объяснить природу химической связи с позиции электронных представлений была идея, высказанная **Р. Аббергом** (1869–1910) и **Г. Бодлендером** (1856–1904), о сродстве атомов к электрону. На этой основе Р. Абберг в 1904 г. развил представления об электровалентности. Такой валентностью обладают ионы, и величина заряда определяет их валентность. Максимальная валентность элементов (и ионов) определяется их положением в Периодической системе.

Большое значение для дальнейшей разработки этой проблемы имели работы, вышедшие в 1916 г. Одна из них принадлежит **В. Косселю** (1888–1956), вторая – американскому физико-химику, члену Национальной академии наук **Гилберту-Ньютону Льюису** (1875–1946). В. Коссель, рассматривая соединение атома щелочного металла с атомом галогена, высказал идею, что электрон внешней оболочки металла переходит к галогену. При этом два противоположно заряженных иона соединяются.

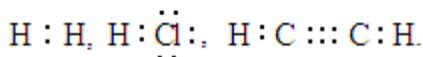
Кислотой Льюиса называют частицу (ион, молекулу), обладающую способностью присоединять к себе пару электронов. Если кислота «жесткая», то она имеет маленький размер, низкую поляризуемость, высокую степень окисления одного из ее атомов. Например, в реакции



трифторид бора является кислотой Льюиса, а молекула аммиака – основанием Льюиса.

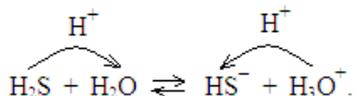
«Мягкая кислота» – частица, обладающая большим размером, высокой поляризуемостью, низкой степенью окисления одного из ее атомов. Например, катион золота  $\text{Au}^+$ , трихлорид галлия  $\text{GaCl}_3$ , иод  $\text{I}_2$ , бром  $\text{Br}_2$  – «мягкие кислоты».

Г. Льюис высказал мысль о возможности существования двух типов соединений с полярной и неполярной связью. Он считал, что химическая связь – это пара электронов, удерживаемая совместно двумя атомами в молекуле. Строение некоторых соединений по Льюису:



Он допустил, что химическая связь может образоваться не только при передаче валентных электронов, но и при их спаривании. Такая связь по предложению **И. Лэнгмюра** (1881–1957) получила название «ковалентная».

Кроме кислот Льюиса, существуют также кислоты Бренстеда. **Йоханнес-Николаус Бренстед** (1879–1947) – датский физико-химик, член Датского Королевского научного общества. Кислота Бренстеда – это частица, способная отдавать протон (катион водорода) основанию Бренстеда. К подобным кислотам принадлежат соляная, серная и другие, содержащие катион водорода, легко уходящий от кислотного остатка при взаимодействии с растворителем. К таким кислотам принадлежит также катион аммония, гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и другие. Поведение подобных кислот в растворе Й.-Н. Бренстед описал уравнением:



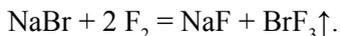
Со временем теория Льюиса – Ленгмюра получила дальнейшее развитие в трудах **Н. В. Сиджвика** (1873–1952), который с помощью этой теории объяснил природу химической связи в комплексных соединениях.

**Исследования отдельных классов неорганических веществ.** В конце XIX в. были получены гидриды многих элементов. Долгое время не удавалось получить гидриды бора и кремния. В 1917 г. Альфред Шок сконструировал специальную вакуумную аппаратуру для получения неустойчивых на воздухе веществ, в том числе и гидридов. Он впервые получил гидриды кремния:  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  и другие.

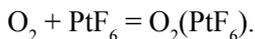
В середине XX в. **Г. Шлезингер** получил первый двойной гидрид  $\text{LiAlH}_4$ . Первый и простейший представитель гидридов бора  $\text{B}_2\text{H}_6$  был получен А. Штоком в 1912 г. В 1950–1960-е гг. были разработаны методы получения высших бороводородов:  $\text{B}_8\text{H}_{18}$ ,  $\text{B}_9\text{H}_{15}$  и других.

Большой интерес к гидридам объясняется их важным практическим значением: они используются для изготовления реактивного топлива.

Быстрый прогресс в развитии химии элементов и классов соединений наблюдался в XX в. во всех областях неорганической химии. В 1933 г. Лайнус Полинг, американский химик, лауреат двух Нобелевских премий, исходя из термодинамических расчетов, предсказал возможность существования соединений благородных газов: криптона и ксенона. В 1960 г. И. Мост и А. Л. Кейс осуществили реакцию взаимодействия между криптоном и фтором. В 1962 г. Н. Барглет получил соединение гексафторплатинат ксенона  $\text{Xe}(\text{PtF}_6)$ . При очистке гексафторида платины  $\text{PtF}_6$  от примеси бромидов, пропуская газообразный фтор, он получил новое соединение. Ученый предполагал, что выделяющийся бром должен превратиться в присутствии фтора в светло-желтый трифторид брома  $\text{BrF}_3$ , который при охлаждении стал бы жидкостью:



Вместо этого ученый увидел выделение красных паров, которые превращались в красные кристаллы на холодных частях прибора. Объяснение этого явления ученому удалось найти только через два года. При долгом хранении на воздухе гексафторид платины взаимодействовал с кислородом, образуя при этом кристаллы оранжевого цвета – гексафторплатинат диоксигенила:



При нагревании в токе фтора полученное вещество возгонялось в виде красного пара. Анализ этого явления привел Н. Бартлета к выводу о возможности синтеза соединений инертных газов. Несколько позднее Х. Классен, Х. Селиг, Дж. Г. Мальм синтезировали тетрафторид ксенона путем нагревания смеси ксенона и фтора при 400°C.

В середине XX в. были синтезированы несколько неорганических соединений, ранее неизвестных:  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{AlF}$ ,  $\text{HF}_3$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{ICl}_2$ ,  $\text{ICl}_7$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$  [9].

## ***12.2. Важнейшие направления развития органической химии***

К концу XIX в. органический синтез стал главным направлением в развитии органической химии, что в значительной степени определило прогресс химических знаний. Мощным стимулом в развитии исследований по органическому синтезу стали потребности производства синтетических материалов. Большие успехи были достигнуты также в области теоретической органической химии. В развитии учения о природе химической связи в органических соединениях большое значение сыграла теория ковалентной связи Льюиса – Ленгмюра.

**Квантовая химия.** Первые исследования в области квантовой химии относились к 1927 г., когда немецкий физик Гейтлер совместно с американским ученым Ф. Лондоном (1900–1954) сделали приближенный расчет химической связи между атомами водорода в молекуле  $\text{H}_2$ . Они рассмотрели два атома в процессе их сближения. В молекуле электроны образуют общее об-

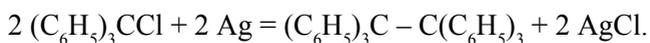
лако, и энергия такой системы меньше суммы энергий отдельных атомов. Метод Гейтлера – Лондона Дж. Слетер и Л. Полинг в 1931 г. распространили на многоатомные молекулы (метод валентных схем). Дальнейшее развитие теории химической связи относится к разработке метода молекулярных орбиталей. Этот метод начали разрабатывать Ф. Хунд и Дж. Э. Леннард-Джонс в 20-х гг. XX в. Ф. Хунд представлял химическую связь как сумму функций двух электронов, принадлежащих различным атомам, вступающим во взаимодействие. Ему принадлежит классификация химических связей:  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Метод молекулярных орбиталей разрабатывался в дальнейшем Р. Малликеном. Для расчетов молекул он применил уравнение Э. Шредингера (1887–1960) и принцип В. Паули (1900–1958). Метод Р. Малликена долгое время давал приблизительные результаты и только с созданием ЭВМ способствовал получению точных данных энергий связей. В 1931 г. этот метод был распространен Э. Хюккелем на органические молекулы.

Принцип резонанса структур (мезомерии) был выведен на основе квантовой механики. Название «резонанс» предложено Н. В. Сиджвиком. Широкое применение этого принципа принадлежит Л. Полингу (1930 г.). Согласно его взглядам, молекулу можно рассматривать как систему, непрерывно изменяющую свое строение от одного состояния к другому с высокой частотой, или как систему, обладающую строением, которое не может быть представлено обычной формулой. Долгое время теория резонанса вызывала споры, пока **Кристофер Ингольд** (1893–1970) и **Роберт Робинсон** (1886–1974) не подтвердили экспериментально, что отклонение в структуре вследствие резонанса приводит к изменению реакционной способности молекул. Учение о мезомерии было полностью разработано в 1930–1932 гг. К. Ингольдом и Л. Полингом.

**Реакционная способность соединений.** Огромный экспериментальный материал в области органического синтеза, накопленный в течение XIX в., позволил установить особенности течения химических процессов в различных условиях. Была изучена энергетика и кинетика большинства реакций. В начале 30-х гг.

XX в. **Л. Лепворт** (1872–1941) классифицировал реагенты на две группы: «анионоиды» и «катионоиды». К. Ингольд ввел затем такие понятия, как «нуклеофильный реагент» и «электрофильный реагент». Такие же названия получили и соответствующие реакции. Механизм таких реакций был изучен К. Ингольдом и его сотрудниками в 1930–1940-х гг.

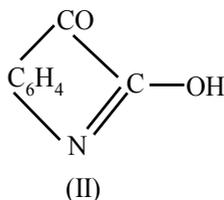
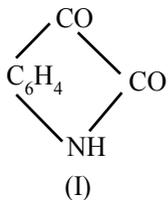
В 1900 г. в печати появилось сообщение американского химика **М. Гомберга** (1866–1947) о том, что им получен **свободный радикал** – трифенилметил. М. Гомберг получил сначала гексафенилэтан, согласно реакции:



Можно было ожидать, что полученный продукт будет устойчивым, но он оказался таким только в кристаллическом состоянии. В растворе вещество становилось окрашенным и легко вступало в реакции с кислородом и галогенами. Физико-химические методы исследования подтвердили наличие в растворе свободных радикалов. В дальнейшем было обнаружено большое количество видов свободных радикалов у многих соединений в растворе и газовой фазе. Немецкий ученый Ф. Панёт получил радикалы метил и этил при разложении соответствующих алкильных производных свинца. Было установлено время существования этих радикалов (0,01 с). Были получены также свободные радикалы азота, кислорода и других элементов.

С точки зрения теории химического строения реакционная способность и направление протекания химических реакций определяются структурой молекул реагирующих веществ.

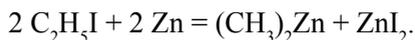
В 1882 г. А. Байер заметил, что изатин в одних случаях реагирует соответственно лактонной форме (I), в других – соответственно лактимной (II):



Еще ранее, в 60-е гг. XIX в., было получено соединение – ацетоуксусный эфир. Его строение можно было представить в виде енольной и кетонной формы. В 1885 г. немецкий химик **К. Лаар** (1853–1929) предложил назвать это явление «**таутомерия**». Он высказал предположение, что существование таких форм обусловлено внутримолекулярной миграцией атома водорода. **П. Якобсон** (1859–1923) предложил для этого явления другое название – «десмотропия», **Т. Лаури** (1874–1936) – «динамическая изомерия». Таутомерные превращения веществ получили большое значение в практике органического синтеза. Двойственную реакционную способность таутомерных соединений изучали многие химики. В России эта область исследований стала традиционной со времен А. М. Бутлерова.

**Химия элементоорганических соединений.** В 1848 г. Э. Франкланд впервые получил простейшие цинкорганические соединения, содержащие метильный и этильный радикал. В 1863–1864 гг. А. М. Бутлеров получил третичный бутиловый спирт при действии диметилцинка на хлористый ацетил. В дальнейшем, в 1887 и 1895 г., А. М. Зайцев и С. Н. Реформатский успешно применяли подобные реакции для своих синтезов.

**Франсуа-Огюст-Виктор Гриньяр** (1871–1935) – французский химик, лауреат Нобелевской премии, предложил свою реакцию для синтеза металлоорганических соединений. Он получил диметилцинк прямым взаимодействием йодметана и цинка в среде органического растворителя по реакции:



С помощью реактивов Гриньяра можно получить спирты, карбоновые кислоты, алканы. Например, чтобы получить этан, проводят реакцию взаимодействия бромэтана с магнием, а затем полученный броммагнийэтан обрабатывают водой:



В начале 50-х гг. XX в. немецкий химик **К. Циглер** (1898–1973) обнаружил, что триалкилалюминий легко присоединяет олефины с образованием алюминийорганических соединений,

которые имеют длинные углеводородные цепи. Эти соединения вступают в реакцию подобно реактивам Гриньяра. Таким путем получают спирты с длинными (до 20 атомов углерода) углеводородными цепями. К. Циглеру принадлежит простой способ производства триалкилалюминиевых катализаторов. Способ производства заключается в прямом взаимодействии олефина и водорода на активированном порошке алюминия. Способ разработан в 1950 г.

В последние десятилетия **XX в. нашли применение ртутьорганические соединения**, полученные Э. Франкландом. Эффективный метод получения этих соединений был разработан А. Н. Несмеяновым в 20-х гг. **XX в. Метод состоит в диазотировании ароматических аминов с последующей обработкой диазосоединения галогенидом ртути.** Разложение полученной соли приводит к ртутьорганическому ароматическому соединению. В 30–40-х гг. **XX в. А. Н. Несмеянов и О. А. Реутов применили метод диазотирования для получения органических производных олова, свинца, сурьмы, висмута и других металлов.**

Существует группа металлоорганических соединений, основным представителем которых является ферроцен (дициклопентадиенжелезо). Соединение было открыто в Англии двумя группами ученых: Г. Кейли, П. Польсоном в 1951 г., а также С. Миллером, Дж. Теббот и Ж. Треминым в 1952 г. В США оно было получено Р. Вудвартом, который и дал ему название «ферроцен». Г. Вилькинсон получил подобные соединения для металлов: рутения, кобальта, никеля, вольфрама, молибдена и других.

В России А. Н. Несмеянов с группой ученых детально исследовали реакционную способность подобных соединений.

В развитии органического синтеза значительное место занимает группа кремнийорганических соединений, или **силиконов**. Эта область химии стала быстро развиваться вследствие потребностей техники. Силиконы – вещества, получаемые только синтетическим путем, в природе они не встречаются.

В 1845 г. Ж. Эбельман во Франции получил этиловый эфир ортокремниевой кислоты. В 1860 г. профессор Сорбонны

**Ж. Фридель** (1832–1899) совместно с американским ученым **Дж. Крафтсом** (1839–1899) получили тетраэтилсилан.

Значительный вклад в развитие химии силиконов внес английский ученый **Ф. Киппинг** (1863–1949), опубликовавший более 50 работ в этой области. Он также ввел термин «силиконы» для веществ состава  $R_2SiO$ , где **R** – **органический радикал**, в котором один из атомов углерода связан одновременно с атомами кремния и кислорода. В 1900 г. Ф. Киппинг, применив реактив Гриньяра, получил ряд кремнийорганических соединений.

В 1937 г. русский ученый К. А. Андрианов разработал способ получения силиконовых смол путем гидролиза органических производных алкоксисиланов. В 1939 г. К. А. Андрианов и М. М. Котон синтезировали кремнийорганические полимеры путем гидролиза и конденсации эфиров ортокремниевой кислоты и показали практическую ценность полученных веществ.

В настоящее время кремнийорганические соединения широко производят. Они находят применение в каучуках, смолах, электроизоляционных материалах.

В 1905 г. А. Е. Арбузов защитил в Казанском университете диссертацию «О строении фосфористой кислоты и ее производных». Он рассмотрел в работе строение фосфоновых кислот  $PO(OH)_2$ . А. Е. Арбузов описал способ получения таких веществ. Способ состоит в действии галогеналканов на эфиры фосфористой кислоты (перегруппировка Арбузова). При проведении реакции в присутствии катализатора трехвалентный фосфор переходит в фосфор пятивалентный. В дальнейшем ученый показал возможность синтеза фенилфосфоновых кислот и других соединений, содержащих трехвалентный фосфор (группы  $=P-OR$  и  $=P-SR$ ). Синтезом подобных **фосфорорганических соединений** занимались М. И. Кабачник и И. Ф. Луценко. Соединения нашли применение в сельском хозяйстве и медицине [8, 9].

### ***12.3. Важнейшие направления развития физической химии***

К концу XIX в. сложился комплекс научных дисциплин и направлений, объединенных общим названием «физическая хи-

мия». Этот комплекс включал учение об агрегатных состояниях вещества, термодинамику, кинетику, учение о растворах, электрохимию, катализ. С начала XX в. наступил новый этап развития этих дисциплин, который характеризовался поднятием их на более высокий теоретический уровень и разработкой их практической значимости.

Раздел «термодинамика» характеризовался разработкой третьего начала:

$$dU/dT = dA/dT = 0 \text{ при } T=0$$

или

$$\Delta S = - dF/dT = dA/dT, \Delta S=0 \text{ при } T=0.$$

Это положение было выведено В. Нернстом в 1906–1911 гг. В 1911 г. **М. Планк** (1858–1947) подтвердил этот вывод для случаев, когда энтропия чистых кристаллических веществ при абсолютном нуле равна нулю. Тепловая теорема В. Нернста привлекла к себе внимание как основа для расчета энтропии и других термодинамических параметров химических реакций и фазовых переходов. В. Нернст писал: «При абсолютном нуле все равновесные процессы происходят без изменения энтропии, которая остается равной нулю».

**Теория растворов.** Осмотическая теория растворов Я. Вант-Гоффа и теория электролитической диссоциации С. Аррениуса были справедливы при допущении, что раствор является сильно разбавленным. В связи с этим у многих ученых появились догадки, что отклонения от закона при высоких концентрациях растворенных веществ вызываются теми же причинами, что и отклонения газовых законов при высоких давлениях от их традиционной формулировки. Объяснение отклонений удалось найти после того, как была разработана современная теория электронного строения атомов. В растворах заряженные ионы взаимодействуют друг с другом и располагаются не хаотически, а в определенном порядке.

В 1918 г. **П. Дебай** (1884–1966) и Э. Хюккель начали исследования растворов сильных электролитов. В 1923 г. ими была разработана теория, которая включала в себя следующие основные положения:

**1. Ионы в растворах находятся в электрическом взаимодействии и поэтому распределены в определенном порядке;**

**2. Вокруг отдельных ионов под влиянием электростатических сил возникает облако из ионов противоположного заряда;**

**3. Под действием внешнего электрического поля ион приобретает движение, окружающее его облако деформируется, а затем распадается. Одновременно вокруг иона возникает новое облако ионов противоположного знака, которое тормозит его движение. Общее влияние ускоряющего и тормозящего действия на ион пропорционально квадратному корню из численного значения концентрации ионов.**

Исходя из этих представлений, П. Дебай и Э. Хюккель вывели уравнение, выражающее зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации раствора.

В 1926–1927 гг. норвежский физик Ларс Онзагер внес в уравнение Дебая – Хюккеля поправку, учитывающую броуновское движение ионов. С этого времени уравнение Дебая – Хюккеля – Онзагера широко применяется для расчета электропроводности и других характеристик растворов сильных электролитов. При этом необходимо также введение поправки на сольватацию ионов.

В 1901 г. Дж. Н. Льюис показал, что закон действующих масс применим только к идеальным газам и растворам. Для расчета реальных систем он ввел функции: фугитивность ( $f$ ) и активность ( $a$ ). Обе функции связаны друг с другом. Коэффициент фугитивности (летучести) или активности  $\gamma = f / P(C)$ , где  $P$  – давление газа или  $C$  – концентрация вещества в растворе.

**Теория кислот и оснований.** К концу XIX в. сложилось представление, основанное на теории электролитической диссоциации, что носителем кислотных свойств является катион водорода  $H^+$  и сила кислот пропорциональна его концентрации  $[H^+]$ . Сила оснований определяется концентрацией ионов  $OH^-$  или  $[OH^-]$ . Выяснилось, что дистиллированная вода обладает слабой электропроводностью. Было определено ионное произведение воды, равное  $10^{-14}$ . Несмотря на кажущуюся ясность понятий «кислота» и «основание», возникало много вопросов. Например, при электрометрическом титровании соляной кислоты ацетатом натрия была полу-

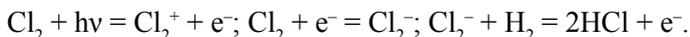
чена кривая, аналогичная кривой титрования при нейтрализации кислоты основанием. В 1908 г. **А. Лепворт** (1872–1941) высказал предположение, что кислоты служат донорами катионов водорода, а основания – их акцепторами. В 1923 г. **Т. М. Лаури** (1874–1936) и независимо от него **Йоханнес-Николаус Бренстед** (1879–1947) расширили эти представления. Наиболее полно теория кислот и оснований развита Й.-Н. Бренстедом. Согласно его теории, кислотами следует считать молекулы и ионы, способные отдавать протоны (доноры протонов), а основаниями – частицы, способные присоединять протоны (акцепторы протонов).

Общая теория кислот и оснований предложена Дж. Н. Льюисом в 1923 г. и расширена им в 1938 г. Он считал, что основание представляет собой любую молекулу, которая обладает свободной парой электронов, например молекула аммиака. К кислотам он относил частицы, которые могут присоединяться к свободной паре электронов. Таким образом, к числу кислот относятся  $O$ ,  $HCl$ ,  $BO_3$ ,  $H^+$ ,  $SnCl_4$ ,  $NH_4^+$  и другие; к числу оснований – третичные амины,  $CN^-$ ,  $OH^-$  и другие соединения.

В 1939 г. русский химик М. И. Усанович предложил теорию, согласно которой кислотно-основными процессами нужно признавать те, которые приводят к образованию солей. Ученый относил к кислотам доноры катионов или акцепторы анионов и электронов; к основаниям он относил вещества, способные присоединять любые катионы и отдавать анионы. М. И. Усанович расширил представления Й.-Н. Бренстеда и включил в комплекс кислотно-основных процессов реакции образования солей, окислительно-восстановительные реакции и другие.

**Кинетика радикальных реакций.** В 1905 г. Н. А. Шилов защитил диссертацию «О сопряженных реакциях окисления», то есть двух и более реакций, протекающих в одной среде, причем одна из них в процессе своего протекания зависит от другой. В работе он основывался на положении В. Оствальда (1900 г.), что сопряжение реакций возможно лишь в случае, когда существует промежуточное вещество, которое служит связующим звеном первичного и вторичного процессов и обуславливает их общее протекание.

В течение первых двух десятилетий XX в. были выполнены исследования нескольких реакций, которые инициируются светом. **М. Боденштейн** (1871–1942) и **В. Дукс** изучили взаимодействие водорода с хлором на свету и предположили, что при действии света хлор ионизируется согласно реакции:



В 1912 г. А. Эйнштейн открыл фотохимический закон: если система поглощает один квант света, то изменение испытывает только одна молекула. В связи с этим В. Нернст в 1918 г. предложил свою интерпретацию реакции:



Новый период в изучении радикальных реакций начался в 1926 г., когда сотрудники лаборатории Н. Н. Семенова количественно изучили реакцию окисления фосфора при различных давлениях кислорода. Они обнаружили, что свечение фосфора при малых давлениях кислорода наступает не сразу, а лишь при достижении критического давления. При давлении кислорода выше критического реакция проходит бурно с возгоранием фосфора. Н. Н. Семенов высказал предположение, что реакция протекает по цепному механизму с образованием свободных радикалов. При давлении кислорода ниже критического преобладает обрыв цепи, при более высоком давлении – прогрессивный рост скорости реакции с разветвлением цепи. Н. Н. Семенов предсказал, что, помимо нижнего предела, должен существовать и верхний предел. Это явление затем было обнаружено. Изучение цепных реакций сыграло большую роль в технике: в процессах полимеризации, газовых превращениях, радиоактивных процессах, реакциях взрыва и других.

**Высокомолекулярные и коллоидные вещества.** В 1905 г. французский физик **Жан Перрен** (1870–1942) предложил классификацию коллоидных растворов на гидрофобные растворы и гидрофильные. Классификация ученого получила большое распространение, и особое внимание привлекли гидрофильные растворы.

В 1909 г. Т. Сведберг разделил методы получения гидрофильных коллоидов на две группы: дисперсионные и конденса-

ционные. К первой группе он отнес физические методы (измельчение), ко второй – химические.

Еще в конце XIX в. **С. А. Линдер** (1868–1959) и **Г. Пиктон** (1867–1956) обратили внимание на движение коллоидных частиц в электрическом поле. Оказалось, что частицы ведут себя подобно ионам и могут служить моделями при изучении молекулярно-кинетических явлений. В 1908 г. Ж. Перрен поставил свой знаменитый опыт «седиментационного равновесия». На основе опыта была рассчитана постоянная А. Авогадро и продемонстрированы причины броуновского движения микроскопических частиц, чем доказывалась реальность движения молекул.

Большое значение имели также исследования по устойчивости коллоидных частиц. В 1917 г. Н. Н. Песков ввел понятия «агрегативная» и «седиментационная» устойчивость. Было предложено много теорий, которые объясняют агрегативную устойчивость. Среди них большое значение получила теория двойного электрического слоя, впервые предложенная Г. Гельмгольцем в 1879 г. Ему же принадлежит и понятие «дзета-потенциал» (потенциал двойного электрического слоя).

В связи с развитием представлений о факторах устойчивости были предложены теории коагуляции. В 1918 г. разработана теория Р. Зигмонди – М. Смолуховского. В качестве меры коагуляции было принято уменьшение числа частиц золя в процессе коагуляции.

Большое научное и практическое значение получили исследования процесса адсорбции. Они привели к созданию угольного противогаса Н. Д. Зелинским.

В 1916 г. американский химик **Ирвинг Ленгмюр** (1881–1957) сообщил о своих исследованиях поверхностного натяжения жидкостей. Он пришел к выводу, что изменение поверхностного натяжения связано с добавкой в воду посторонних веществ и изменением структуры поверхностного слоя.

В начале XX в. считалось, что высокомолекулярные вещества состоят из небольших молекул, образующих коагуляты и агрегаты. Эта точка зрения была опровергнута в 1922 г. Германом Штаудингером, который доказал, что высокомолекулярные

вещества состоят из макромолекул. Он совместно с сотрудниками изучил многие полимеры и определил их физико-химические характеристики. Большой вклад в эту область внесли также Т. Сведберг и Г. Ринге.

Успехи коллоидной химии и химии высокомолекулярных соединений связаны с их практической значимостью. Они нашли широкое применение в строительной, текстильной, пищевой, красильной, бумажной, электронной промышленности и других отраслях [9].

## Заключение

Основной задачей дисциплины являются развитие у студентов интереса к истории науки химии; стимулирование потребности к философским и методологическим оценкам процесса исторического развития науки; выработка исторического подхода к изучению действительности.

Цель курса – подготовка специалиста в области истории науки; формирование целостного системного представления о процессе развития химических идей, теорий, направлений, научных школ, о взаимосвязи теории и практики, о критерии практики как истинности научного знания, о роли личности ученого в научном процессе.

Значение курса «История химии» состоит, прежде всего, в создании у студентов представления о науке как о логически единой, непрерывно и закономерно развивающейся системе знаний о материальном мире, формировавшейся на протяжении столетий усилиями множества ученых – как великих, так и малоизвестных. При изучении науки следует отдавать себе отчет в том, что всяческое историческое изложение фактов представляет их в некоей неразрывной цепи, ведущей от одного открытия к другому.

Основное внимание при изучении курса автор уделяет рассмотрению исторических воззрений науки химии. История накопления опытных данных: открытия химических элементов и основных законов природы, развития органического синтеза, создания и совершенствования химических технологий и др. – все это рассматривается при изучении основных курсов химии. В то же время эти исторические сведения сами по себе, вне со-

временных теоретических концепций, не способны дать истинное представление об их ценности и значимости для развития науки. Более того, такие сведения в отрыве от исторического контекста часто производят ложное представление на учащихся, оценивающих их с высоты современного уровня знаний. Корректное изложение разделов курса «История химии» предполагает анализ формирования и развития основных понятий, характеристику важнейших методов и подходов, используемых в химии.

## **Вопросы к экзамену (зачету)**

1. Основные периоды в развитии химии как науки и особенности процесса ее развития.
2. Химические знания в древности и средние века. Возникновение химического искусства.
3. Натурфилософские учения о первопричинах образования вещества.
4. Атомистическая теория Демокрита и Эпикура. Учение Аристотеля.
5. Алхимия (арабская и европейская).
6. Иатрохимия.
7. Химия как самостоятельная область научного знания. Общая характеристика состояния науки в XVII веке.
8. Роберт Бойль и его книга «Химик – скептик».
9. Теория флогистона. Изучение причин изменения массы веществ при их обжиге.
10. Отношение ученых к теории флогистона.
11. Развитие аналитической и пневматической химии. Аналитическая химия.
12. Пневматическая или газовая химия.
13. Открытие углекислого газа («связанного воздуха»). Открытие водорода («горючего воздуха»).
14. Открытие кислорода («огненного воздуха»). Открытие азота («мефитического воздуха»).
15. Открытие других газообразных веществ.
16. Создание кислородной теории.
17. Изучение состава воды.

18. Утверждение кислородной теории.
19. Открытие стехиометрических законов.
20. Закон постоянства состава химических соединений.
21. Создание атомно-молекулярного учения. Предпосылки атомистической теории.
22. Атомистическая теория Джона Дальтона.
23. Утверждение и развитие теории Джона Дальтона.
24. Молекулярная теория.
25. Атомно-молекулярное учение в органической химии. Возникновение и развитие теоретических представлений в органической химии.
26. Теория сложных радикалов. Открытие явления металепсии.
27. Теория многоосновных кислот. Открытие явления изомерии.
28. Учение о гомологии. Теория типов Шарля Жерара.
29. Возникновение учения о валентности.
30. Утверждение атомно-молекулярного учения в органической химии.
31. Структурная органическая химия. Теория химического строения.
32. Стереохимия.
33. Периодический закон. Предпосылки его открытия.
34. Периодический закон. Работы Д. И. Менделеева, открытие закона.
35. Инертные газы и Периодический закон, его подтверждение.
36. Развитие физической химии. Учение о растворах.
37. Теория электролитической диссоциации и ее развитие.
38. Термохимия и ее развитие.
39. Химическое равновесие.
40. Химическая кинетика.
41. Развитие учения о катализе.
42. Основные направления развития химии в XX столетии. Развитие неорганической и аналитической химии.
43. Важнейшие направления развития органической химии.
44. Важнейшие направления развития физической химии.

## Список литературы

### *Основная литература*

1. Соловьев, Ю. И. История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX века / Ю. И. Соловьев. – М.: Просвещение, 1983. – 368 с.
2. Миттова, И. Я. История химии с древнейших времен до конца XX века: учеб. пособие: в 2 т. Т. 1 / И. Я. Миттова, А. М. Самойлов. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 416 с.
3. Азимов, А. Краткая история химии: Развитие идей и представлений в химии / А. Азимов. – М.: Мир, 1983. – 187 с.
4. Фигуровский, Н. А. История химии / Н. А. Фигуровский. – М.: Просвещение, 1979. – 311 с.
5. Зефирова, О. Н. Краткий курс истории и методологии химии / О. Н. Зефирова. – М.: Анабасис, 2007. – 140 с.
6. Всеобщая история химии: Возникновение и развитие химии с древнейших времен до конца XVII века. – М.: Наука, 1980. – 399 с.
7. Быков, Г.В. Биографии великих химиков / Г. В. Быков; под ред. Г. В. Быкова. – М.: Мир, 1981. – 320 с.
8. Всеобщая история химии: История классической органической химии. – М.: Наука, 1992. – 444 с.
9. Соловьев, Ю. И. История химии: Развитие основных направлений современной химии / Ю. И. Соловьев, Д. Н. Трифонов, А. Н. Шамин. – М.: Просвещение, 1979. – 311 с.

### *Дополнительная литература*

10. Левченков, С. И. Краткий очерк истории химии / С. И. Левченков. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 2006. – 112 с.
11. Сибриков, С. Г. История и методология химии: Химия от древнейших времен до создания кислородной теории А. Лавуазье: метод. указания / С. Г. Сибриков. – Ярославль: ЯрГУ, 1999. – 32 с.
12. Сибриков, С. Г. История и методология химии: Атомно-молекулярное учение. Периодический закон: метод. указания / С. Г. Сибриков. – Ярославль: ЯрГУ, 2000. – 15 с.
13. Сибриков, С. Г. История и методология химии: История органической химии. История физической химии: метод. указания. / С. Г. Сибриков. – Ярославль: ЯрГУ, 2002. – 32 с.

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	3
<b>1. Химические знания в древности и средние века</b> .....	5
1.1. Возникновение химического искусства.....	5
1.2. Натурфилософские учения о первопричинах образования вещества.....	8
1.3. Атомистическая теория Демокрита и Эпикура.....	10
1.4. Учение Аристотеля.....	11
1.5. Алхимия.....	12
1.6. Иатрохимия.....	16
<b>2. Химия как самостоятельная область научного знания</b> .....	19
2.1. Общая характеристика состояния науки в XVII в. ....	19
2.2. Роберт Бойль и его книга «Химик-скептик» .....	21
<b>3. Теория флогистона</b> .....	23
3.1. Условия развития естествознания во второй половине XVII в. ....	23
3.2. Изучение причин изменения массы веществ при их обжиге.....	24
3.3. Отношение ученых к теории флогистона.....	27
<b>4. Развитие аналитической и пневматической химии</b> .....	28
4.1. Аналитическая химия.....	28
4.2. Пневматическая, или газовая, химия.....	32
<b>5. Кислородная теория</b> .....	39
5.1. Создание кислородной теории.....	39
5.2. Изучение состава воды.....	41
5.3. Утверждение кислородной теории.....	43
<b>6. Стехиометрические законы и закон постоянства состава</b> .....	45
6.1. Открытие стехиометрических законов.....	45
6.2. Закон постоянства состава химических соединений.....	47
<b>7. Создание атомно-молекулярного учения</b> .....	49
7.1. Предпосылки атомистической теории.....	49
7.2. Атомистическая теория Джона Дальтона.....	52
7.3. Утверждение и развитие теории Джона Дальтона.....	54
7.4. Молекулярная теория.....	56
<b>8. Атомно-молекулярное учение в органической химии</b> .....	58
8.1. Возникновение и развитие теоретических представлений в органической химии.....	59
8.2. Утверждение атомно-молекулярного учения в органической химии.....	68

<b>9. Структурная органическая химия</b> .....	70
9.1. Теория химического строения .....	70
9.2. Стереохимия .....	76
<b>10. Периодический закон</b> .....	80
10.1. Предпосылки открытия Периодического закона .....	80
10.2. Открытие Периодического закона .....	82
10.3. Инертные газы и Периодический закон .....	86
<b>11. Развитие физической химии</b> .....	88
11.1. Учение о растворах .....	89
11.2. Термохимия .....	95
11.3. Химическое равновесие .....	99
11.4. Химическая кинетика .....	102
11.5. Учение о катализе .....	105
<b>12. Основные направления развития химии в XX столетии</b> .....	106
12.1. Развитие неорганической и аналитической химии .....	106
12.2. Важнейшие направления развития органической химии .....	111
12.3. Важнейшие направления развития физической химии .....	116
<b>Заключение</b> .....	122
<b>Вопросы к экзамену (зачету)</b> .....	123
<b>Список литературы</b> .....	125

Учебное издание

**Сибриков Сергей Георгиевич**

# **ИСТОРИЯ ХИМИИ**

*Учебное пособие*

Редактор, корректор М. В. Никулина  
Верстка И. Н. Иванова

Подписано в печать 02.04.12. Формат 60×84 1/16.  
Бум. офсетная. Гарнитура «Times New Roman».  
Усл. печ. л. 7,44. Уч.-изд. л. 6,07.  
Тираж 50 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен  
в редакционно-издательском отделе  
Ярославского государственного  
университета им. П. Г. Демидова.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.  
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.