

# ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ ХИМИИ

## Лекция 8 Период количественных законов. Атомно - молекулярное учение



«Вся наша теория есть не что иное, как искусство представлять себе внутренний ход явлений конкретным образом, и она приемлема и достаточна, если все известные в науке факты согласуются с ней.»

*Йенс Якоб Берцелиус*



**Период количественных законов и создания атомно-молекулярного учения** продолжался с 90-х годов XVIII в. до середины 60-х годов XIX столетия. В это время химия переживала величайший *революционный переворот*. Перемены в химических знаниях были столь обширными и глубокими, что связь с прошлым казалась прерванной. Уже начале XIX в. английский историк науки **Уильям Уэвелл** характеризовал этот период как “**шаг к обобщению**”, а спустя столетие **Томас Кун** написал, что в это время химия переживала “**смену парадигм**”.

## 8.1. ОСОБЕННОСТИ ПЕРИОДА КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОВ И СОЗДАНИЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

В этот период химия получила новую фундаментальную **теоретическую базу**, новую терминологию и номенклатуру. Одновременно происходило обособление отдельных областей химических знаний, а в промышленности стали возникать специализированные химические предприятия.

Начало подлинной **химической революции** по праву связывают с деятельностью А.Л. Лавуазье. Суть **химической революции** состоит в **переходе** от, в значительной мере, **умозрительных представлений** о составе и химических свойствах веществ к **созданию научной химии**. До химической революции, начатой А.Л. Лавуазье, решающую роль в развитии химии играл **эксперимент**, хотя уже в первой половине XVIII в. все большее значение начинает приобретать **теория**. По мнению многих специалистов, химия становится **наукой** лишь с развитием и укоренением **теоретических представлений**. При этом необходимо понимать, что и в период преимущественного развития

теоретических знаний эксперимент по-прежнему сохранил свое особое значение. Только в сочетании с экспериментальными методами теория приобрела решающее значение для развития всех областей химии. Во время революционных преобразований *теоретических концепций* в химии сами *экспериментальные исследования* также претерпевают серьезные изменения. Существенным образом меняется их *содержание, методы* и *оборудование*. Уже начиная с XVII в. при различных университетах и академиях начинают создаваться *первые химические лаборатории*. Чаще всего такие лаборатории организовывали на медицинских факультетах и, значительно реже, при горнодобывающих или стекольных предприятиях. Занимались они, главным образом, решением чисто практических задач. Однако к концу XVIII в. постепенно возникли *современные лаборатории*: во Франции - при Академии наук, в Англии - при научных обществах, в Германии и России - при академиях и университетах. Их *главным назначением* становилось проведение *фундаментальных исследований*. Во Фрейберге при Горной академии возникла лаборатория, в которой в свое время обучался **М.В. Ломоносов**. Некоторые ученые, например **Дж. Пристли** и **Г. Кавендиш**, создавали лаборатории у себя дома.

Дальнейшее развитие революционных процессов преобразования *фундаментальных основ химии*, начатых А.Л. Лавуазье, связано с открытием *количественных стехиометрических законов* и созданием сначала *атомного*, а затем и *атомно-молекулярного* учения. *Количественные законы* не только придали химии рациональный характер, но и положили начало развитию различных научных направлений. Более того, эти законы способствовали подведению *экспериментального фундамента* под *атомно-молекулярную гипотезу*, полностью лишив ее метафизической окраски.

Количественные законы химии целесообразно рассмотреть в хронологической последовательности.

## 8.2. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Метод количественных измерений, развиваемый и пропагандируемый А.Л. Лавуазье, способствовал глубокому пониманию истинной сути химических реакций. В частности, он был использован, при исследовании химических свойств *кислот*.

Реакции *нейтрализации* заинтересовали немецкого химика *Иеремию Венъямина Рихтера*. Он обнаружил, что в результате этих реакций *растворы кислот* нейтрализуют *растворы оснований*.

Рихтер убедился, что смесь кислоты и основания, взятых в определенном соотношении, не проявляет свойств ни кислоты, ни основания. Эта смесь представляет собой *раствор соли*, которая обычно химически менее активна, чем исходные кислота или основание. Ученый измерил *точные* количества кислот, необходимые для нейтрализации *определенных* количеств того или иного основания, и наоборот. Свои взгляды И. В. Рихтер изложил в книге “**Стехиометрия, или искусство измерения химических элементов**”, которая вышла в трех частях в 1792 - 1794 гг.



**Иеремия Вениамин Рихтер.**

Свой закон немецкий ученый сформулировал следующим образом:  
*Если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух и более числа оснований, то количества последних эквивалентны и нейтрализуются одним и тем же количеством другой кислоты.*

В своих работах Рихтер во главу угла ставил понятие об **эквивалентной (соединительной) массе** - постоянной массе одного химического вещества, реагирующего с другим веществом, также имеющим постоянную соединительную массу. Основываясь на многочисленных результатах анализа состава солей, Рихтер составил **ряд нейтрализации**, который показывал относительные массовые количества кислот и щелочей, необходимых для нейтрализации.

Оригинальность работ немецкого ученого не смогли оценить его современники, хотя их внимание, казалось, и должен был привлечь сам термин **стехиометрия**, придуманный Рихтером для обозначения искусства измерения химических элементов. В тот период химики еще не были готовы к восприятию такой идеи. **Закон эквивалентов** был признан позднее, когда в его защиту практически одновременно выступили немецкий ученый **Г.Э. Фишер** и француз **К.Л. Бертолле**.

### **8.3. ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА**

Вскоре после опубликования работ Рихтера в научных химических кругах Франции развернулась яростная дискуссия о том, присуща ли строгая определенность только реакциям кислотно-основной нейтрализации или вообще всем химическим процессам.

Одним из споривших химиков был **К.Л. Бертолле**. Он считал, что соединение, состоящее из элементов  $X$  и  $Y$ , может содержать большее количество  $X$ , если при получении соединения использовался большой избыток *этого элемента*. В этом споре **Жозеф Луи Пруст** придерживался противоположного мнения. В результате тщательных анализов в 1799 г. Пруст показал, например, что природный малахит и основной карбонат меди, полученный в лабораторных условиях, имеют один и тот же постоянный состав. Вне зависимости от того, каким способом эта соль получена, она всегда содержит по массе 5,3 части меди, 4 части кислорода и 1 часть углерода.



**Жозеф Луи Пруст.**

Более того, Пруст установил, что постоянство соотношений компонентов наблюдается и для целого ряда других соединений.





Клод Луи Бертолле.

Он вывел общее правило, согласно которому

*Все химические чистые соединения независимо от способа и места получения имеют постоянный качественный и количественный состав. Они содержат элементы в строго определенных пропорциях вне зависимости от условий получения этих соединений.*

Это правило стали называть **законом постоянства состава**. Для элементов, образующих между собой два и более соединений, Прусту удалось установить закономерность, согласно которой переход от одного соединения к другому происходит не **непрерывно**, как это следовало из предположений Бертолле, а **скачкообразно**.

Прусту удалось доказать, что Бертолле пришел к ошибочным выводам вследствие неточности анализов и использования недостаточно чистых исходных реактивов. Одна из причин заблуждений К.Л. Бертолле заключалась еще и в том, что он продолжительное время изучал растворы египетских соляных озер, которые естественно имели переменный состав. Бертолле ошибочно не видел принципиальной разницы между *растворами* и *индивидуальными химическими веществами*.

Изучая сульфиды и оксиды металлов, Пруст пришел к выводу, что элемент может соединяться с кислородом или серой в одном или немногих отношениях. Однако обобщить сделанные наблюдения до постулирования закона кратных отношений ему не удалось.

Уже в начале XIX в. для большинства ученых стало совершенно очевидно, что в споре двух ученых правда оказалась на стороне Ж.Л. Пруста. *Закон постоянства состава* был уточнен и стал краеугольным камнем химии XIX столетия. Тем не менее, с момента открытия закона Пруста ученых мучили сомнения по поводу его справедливости. Особенно трудно было поверить в этот закон, если считать, что материя является *непрерывной, сплошной*, а не *дискретной*. С другой стороны, если признать атомное строение материи, то из его положений закон постоянства состава вытекает как естественное следствие.

## 8.4. АТОМИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДЖОНА ДАЛЬТОНА И ЗАКОН ПРОСТЫХ КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ



Джон Дальтон.

Английский ученый **Джон Дальтон**, который вошел в историю химии как первооткрыватель закона **простых кратных отношений** и создатель **атомистического учения**, извещал все сомнения и размышления по поводу сплошного или дискретного строения материи.

Основные положения своей теории Дальтон вывел из сделанного им самим открытия. Он обнаружил, что два элемента могут соединяться между собой в различных соотношениях, но при этом каждая новая комбинация этих элементов представляет собой новое соединение.

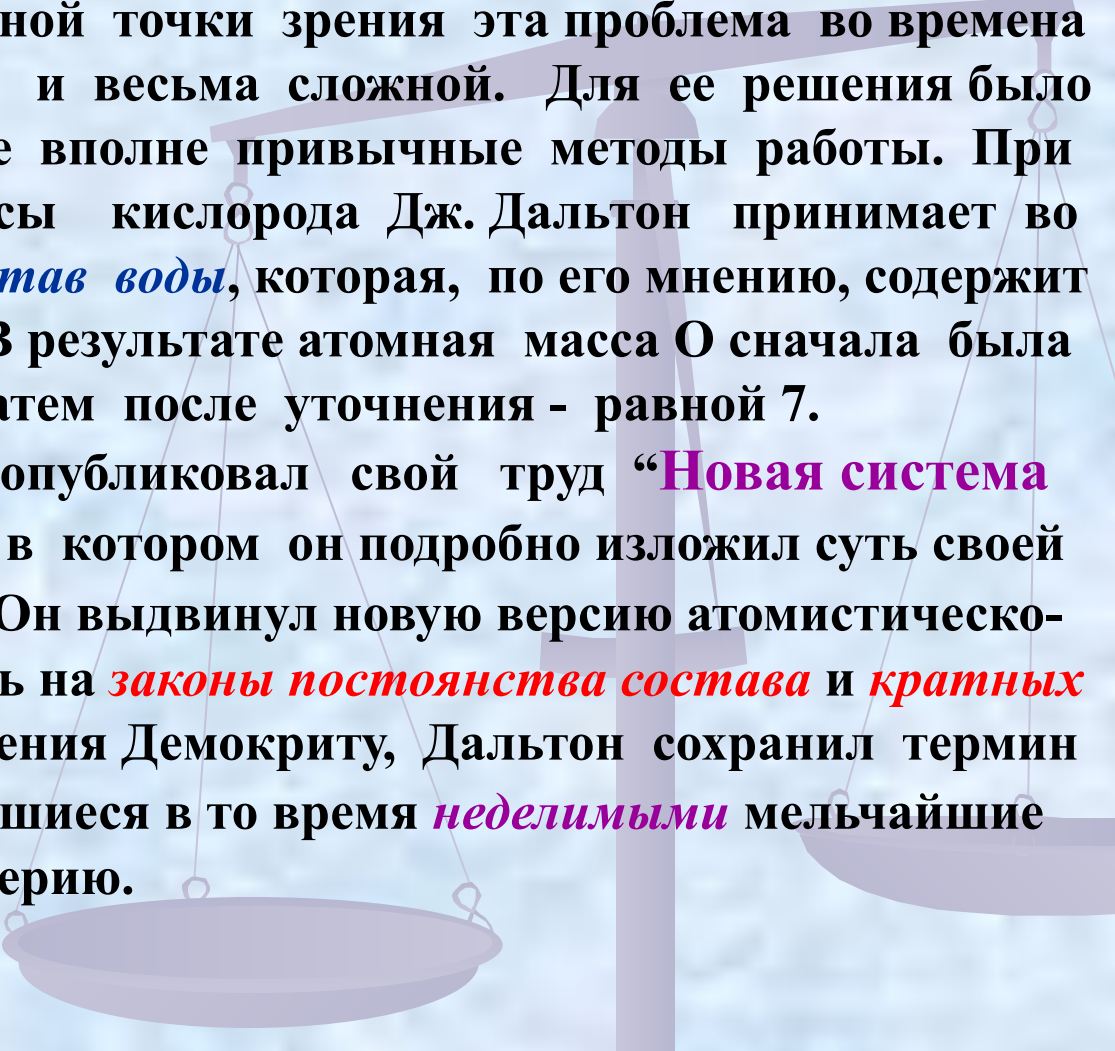
Например, при образовании  $\text{CO}_2$  3 массовых части углерода соединяются с 8 массовыми частями кислорода, а 3 части С и 4 части О дают угарный газ СО.



**Джон Дальтон.**

В 1803 г. Дж. Дальтон, обобщив результаты своих исследований, сформулировал один из важнейших законов химии - **закон простых кратных отношений**. К открытию этого закона он пришел, скорее всего, дедуктивным путем на основе анализа состава кислородных соединений С и N, а также метана и этилена. Содержание закона полностью соответствовало **атомистическим представлениям** в химии.

Подобно Демокриту, Дальтон исходил из положения о корпускулярном строении материи. Более того, учитывая развитие Лавуазье понимание **химического элемента**, он пришел к выводу, что **все атомы** каждого отдельного элемента **одинаковы** и, кроме других свойств, характеризуются еще и **определенной массой**, которую тогда называли **атомным весом**.



Однако английский ученый рассматривал понятие об *атомном весе* только в *относительном смысле*, полагая, что определить *абсолютное значение* атомной массы невозможно. За единицу он принимал атомную массу самого легкого из известных элементов - водорода и проводил сопоставление с другими элементами. Несмотря на теоретическую простоту, с экспериментальной точки зрения эта проблема во времена Дальтона оказалась весьма и весьма сложной. Для ее решения было необходимо использовать не вполне привычные методы работы. При определении атомной массы кислорода Дж. Дальтон принимает во внимание *качественный состав воды*, которая, по его мнению, содержит один атом Н и один атом О. В результате атомная масса О сначала была определена равной 5,5, а затем после уточнения - равной 7.

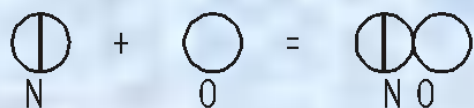
В 1808 г. Джон Дальтон опубликовал свой труд "*Новая система химической философии*", в котором он подробно изложил суть своей *атомистической теории*. Он выдвинул новую версию атомистического учения, которая опиралась на *законы постоянства состава* и *кратных отношений*. Как дань уважения Демокриту, Дальтон сохранил термин "*атом*" и назвал так считавшиеся в то время *неделимыми* мельчайшие частицы, составляющие материю.

**Основные положения атомистического учения Дж. Дальтона** можно сформулировать следующим образом:

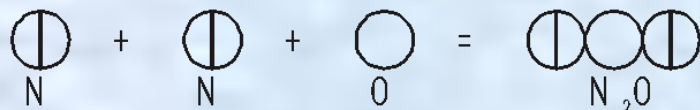
- Все вещества состоят из атомов. Это самые мельчайшие частицы вещества, неделимые и неразрушимые;
- Все атомы данного элемента идентичны по своим свойствам, в том числе и по *атомному весу* (в современном понимании - *атомной массе*);
- Атомы различных элементов имеют различные свойства, в том числе и различный *атомный вес* (*атомную массу*);
- Атомы различных элементов могут соединяться между собой только в простых целочисленных соотношениях, образуя химические соединения;
- При разложении соединения (*сложного атома*) из него получаются исходные атомы в неизменившемся виде, которые затем могут образовать то же самое или другое соединение.

Дж. Дальтон признавал существование *сложных атомов*, однако отрицал взаимодействие между собой атомов одного и того же элемента. По его мнению, простые газообразные вещества состоят исключительно из *простых атомов*. Отрицание существования молекул у простых газообразных веществ и служило главной причиной ошибок в определении атомных масс элементов.

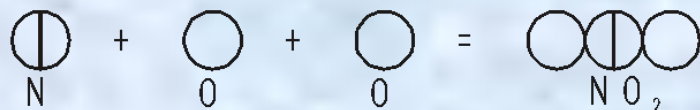
**Обобщению атомной теории способствовало употребление специальных символов, предложенных Дж. Дальтоном для обозначения отдельных атомов элементов. Подобная символика позволяла отображать качественный и количественный состав соединений.**



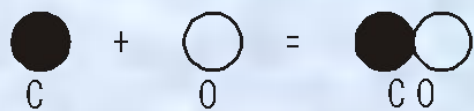
Азотистый газ  
[оксид азота (II), окись азота]



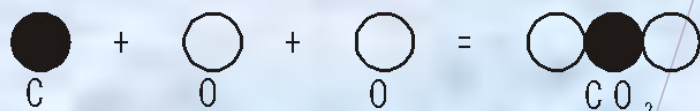
Азотистая окись  
[оксид азота (I), закись азота]



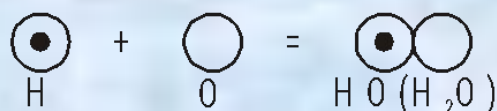
Азотная кислота  
(диоксид азота)



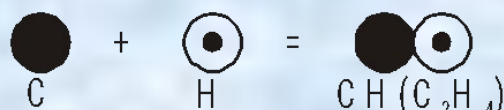
Окись углерода  
(моноксид углерода)



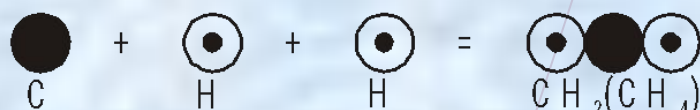
Углеродная кислота  
(диоксид углерода)



Вода



Маслородный газ  
(этилен)



Углеродистый водород  
(метан)

**Символы химических элементов и формулы соединений, предложенные Дж. Дальтоном.**

Графические символы Дальтона были сложны и оказались пригодны для выражения состава самых простых соединений. Эта плодотворная идея позднее была усовершенствована в работах **Й. Я. Берцелиуса**, который ввел *буквенную символику* для элементов и упростил способ представления *химических уравнений*. В общих чертах эта символика сохранилась до сегодняшнего дня.

Современники не вполне однозначно восприняли атомную теорию Дж. Дальтона. Одни химики (среди них были **К. Бертолле** и **Г. Дэви**) скептически отнеслись к новому учению. Другие, наоборот, приняли ее с восторгом. К наиболее известным сторонникам Дж. Дальтона принадлежали знаменитый английский химик **Уильям Уолластон** и один из самых выдающихся исследователей, которые когда-либо появлялись в химии, - **Й. Я. Берцелиус**.

## 8.5. ЗАКОН ПРОСТЫХ ОБЪЕМНЫХ ОТНОШЕНИЙ

Этот закон установлен учеником Бертолле, французским химиком **Жозефом Луи Гей-Люссаком**. Он был прекрасным экспериментатором и, по мнению современников, обладал глубоким критическим умом. Сделанные им открытия имели фундаментальное значение для развития химии.



Изучая взаимодействие водорода и кислорода с образованием воды, а также реакцию между  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , в 1808 г. Гей-Люссак обобщил результаты своих исследований в виде **закона простых объемных отношений**:

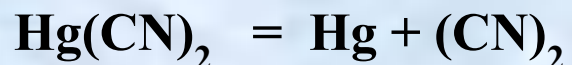
*Объемы вступающих в реакцию газов, находящихся при одинаковых внешних условиях, относятся между собой, а также к объемам образующихся газообразных продуктов реакции, как небольшие целые числа.*

Во всех своих работах Гей-Люссак отстаивал **экспериментальный** характер исследований. Он был убежден, что в науках о природе, прежде всего, необходимо хранить верность принципам **экспериментального метода**, требующего, чтобы в науку не вводились представления, которые не могут быть доказаны опытным путем.



Жозеф Луи Гей-Люссак.

Своими ставшими классическими исследованиями галогенов, соединений Р, щелочных металлов и их пероксидов Гей-Люссак значительным образом способствовал развитию *неорганической химии*. Ему принадлежит открытие **дициана**, который, будучи неорганическим соединением, находится на границе между органической и неорганической химией. Получая дициан реакцией термического разложения безводного цианида ртути:



Гей-Люссак первым обнаружил в его химических свойствах сходство с галогенами.

Заслуги Гей-Люссака велики и в области *аналитической химии*. Он впервые ввел в практику методы *волюмометрического анализа*, которые в дальнейшем имели большое значение как для фундаментальных, так и для прикладных исследований.

## 8.6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ АВОГАДРО

Чтобы атомная теория Дальтона стала жизненно необходимой для химии, было необходимо объединить ее с *молекулярной теорией*, которая принимала существование частиц, образованных из двух и более атомов и способных в химических реакциях расщепляться на составляющие атомы.



Основоположником **молекулярной теории** является великий итальянский ученый **Амедео Авогадро ди Кваренья**. Развивая предположения, сделанные Гей-Люссаком, он пришел к выводу, что частицы различных газов независимо от того, состоят ли они из одиночных атомов или из комбинаций атомов, равно удалены друг от друга и расстояние между ними достаточно велико. В 1814 г. А. Авогадро сформулировал закон, который носит его имя:

***Равные объемы газообразных веществ при одинаковых внешних условиях (давление и температура) содержат одно и то же число молекул. Плотность различных газов служит мерой***

**Амедео Авогадро ди Кваренья.**

***массы их молекул и отношения объемов при соединении суть не что иное, как отношения между числом молекул, соединяющихся между собой при образовании сложной молекулы.***

Центральным местом в теории А. Авогадро было разъяснение различий между понятиями *атом* и *молекула*. А. Авогадро на основе объемных отношений впервые показал, что **газообразные простые вещества** состоят из *двухатомных молекул*. Велика заслуга А. Авогадро еще и в том, что он сумел показать физическую причину расширения и сжатия газов, а *молекулярные массы* пропорциональны *плотностям* газов. А. Авогадро “создал настоящую общую теорию, самый остов учения, которое ... по справедливости должно называться “**молекулярная теория Авогадро**”.

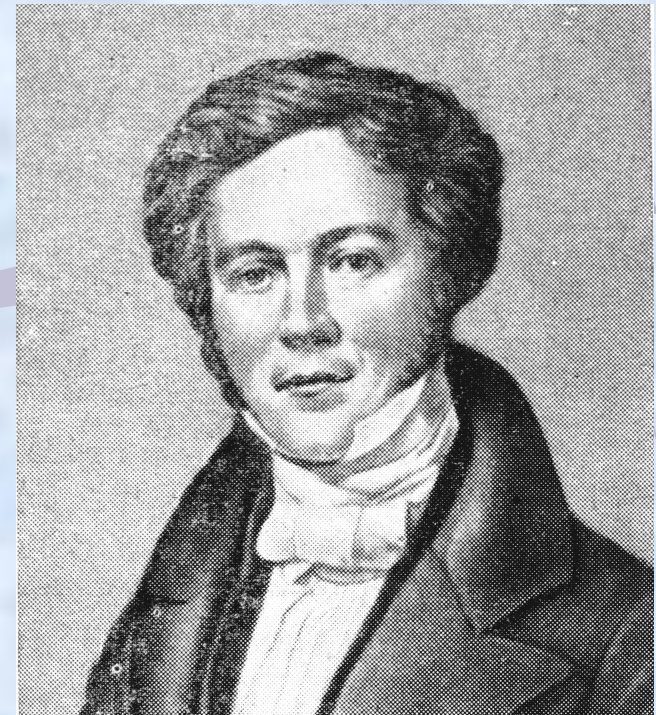
Итальянский ученый излагал свою теорию ясно и неоднократно возвращался к ней в своих последующих работах. Однако в течение полувека многие химики пренебрегали этой теорией и не проводили различий между атомами элементов и молекулами важнейших газообразных простых веществ. Всеобщее признание работы А. Авогадро получили только во второй половине XIX века. Тем не менее, до сих пор существуют попытки приписать заслугу открытия *молекулярной теории* Дж. Дальтону. Первым ученым, сумевшим оценить значение трудов А. Авогадро, оказался **Вальтер Нернст**, который был твердо убежден, что **молекулярная теория** и **закон Авогадро** представляют собой один из краеугольных камней в **фундаменте химической науки**.

## 8.7. ЗАКОН ИЗОМОРФИЗМА

Изучая соли ортофосфорной и мышьяковой кислот, в 1819 г. немецкий химик **Эйльгарт Митчерлих** установил, что соединения, имеющие сходный химический состав, могут выделяться в виде смешанных кристаллов. Обобщив свои наблюдения, он пришел к выводу, что форма кристаллов зависит не от природы атомов, а скорее, от их числа. Таким образом был сформулирован **закон изоморфизма** (“**одинаковой формы**”):

*Одинаковое число атомов, соединенных одним и тем же способом, дает одну и ту же кристаллическую форму, которая не зависит от химической природы атомов, а зависит лишь от их числа и положения.*

Следовательно, если два аналогичных по составу соединения кристаллизуются в виде смешанных кристаллов, то их химическую природу можно считать подобной.



Эйльгарт Митчерлих.

Этот закон позволял экспериментаторам делать правильные заключения об *эквивалентности молярных масс* веществ одинакового элементного состава.

## 8.8. ЗАКОН УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ

В 1819 г. французские химик *Пьер Луи Дюлонг* и физик *Алексис Терез Пти* разработали еще один способ расчета атомных масс элементов, образующих *простые вещества* в *твердом состоянии*. Они обнаружили, что *удельная теплоемкость* металлов (количество теплоты, которое необходимо сообщить единице массы вещества, чтобы повысить его температуру на один градус) обратно пропорциональна их *относительной атомной массе*. *Закон удельных теплоемкостей* формулируется следующим образом:

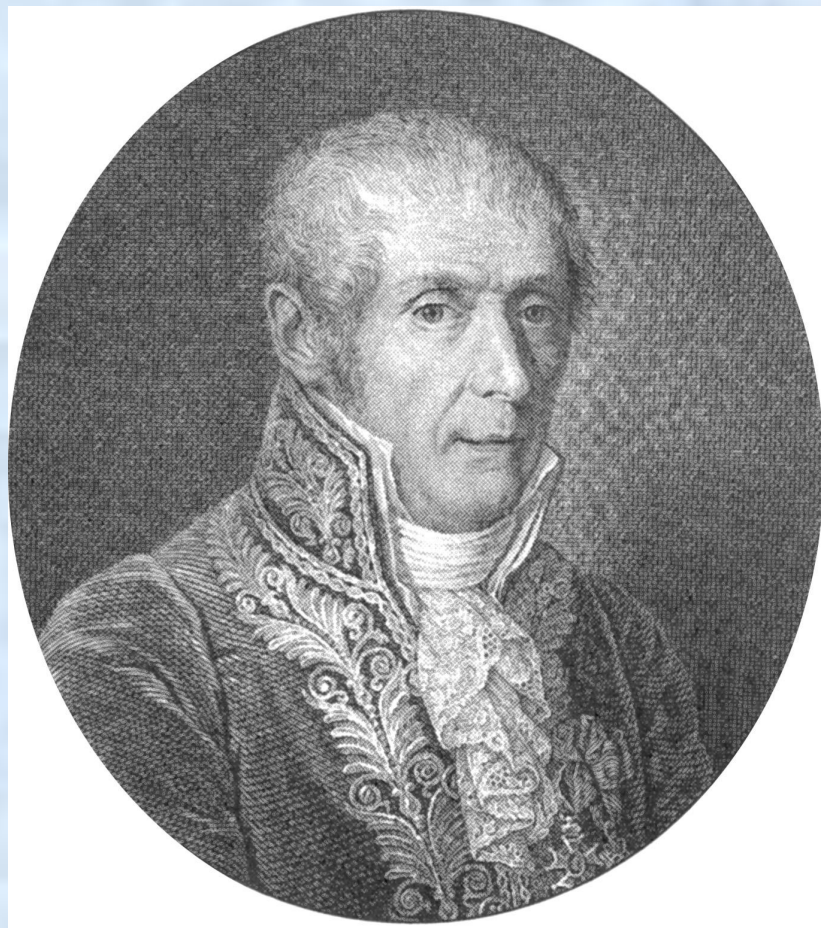
*Атомы элементов имеют одинаковую теплоемкость, или же атомные теплоемкости элементов имеют одну и ту же величину.*

Атомную массу простого вещества в твердом состоянии (правда, только приблизительно) можно определить, разделив константу 6,25 (равную произведению удельной теплоемкости на атомную массу) на экспериментально найденную величину удельной теплоемкости. Дюлонг и Пти проверили свой закон на 12 металлах и сере.

## 8.9. ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА М. ФАРАДЕЯ

Еще древним грекам было известно, что кусочек янтаря, если его потереть о шерстяную ткань, способен притягивать легкие предметы. Спустя практически две тысячи лет английскому физику **Уильяму Гильберту** удалось обнаружить, что подобной способностью обладают и другие вещества. По его инициативе вещества, обладающие такими свойствами, стали называть “*электриками*” (от греческого слова  $\eta\lambda\epsilon\chi\tau\rho\nu$  - янтарь). Как позднее выяснил французский химик **Ш. Ф. де Систернэ Дюфе**, существует два вида электрических зарядов: один из них возникает на стекле (“*стеклянное электричество*”), а другой - на янтаре (“*смоляное электричество*”).

В середине XVIII в. выдающийся американский ученый, дипломат и государственный деятель **Бенджамин Франклин** выдвинул гипотезу для объяснения природы электрических зарядов. Согласно его предположению, носителем заряда является *электрический флюид*. По мнению Б. Франклина, стекло характеризуется избыточным содержанием флюида и, вследствие этого, несет *положительный заряд*. У янтаря, напротив, наблюдается недостаток флюидов, поэтому его заряд имеет *отрицательный знак*.

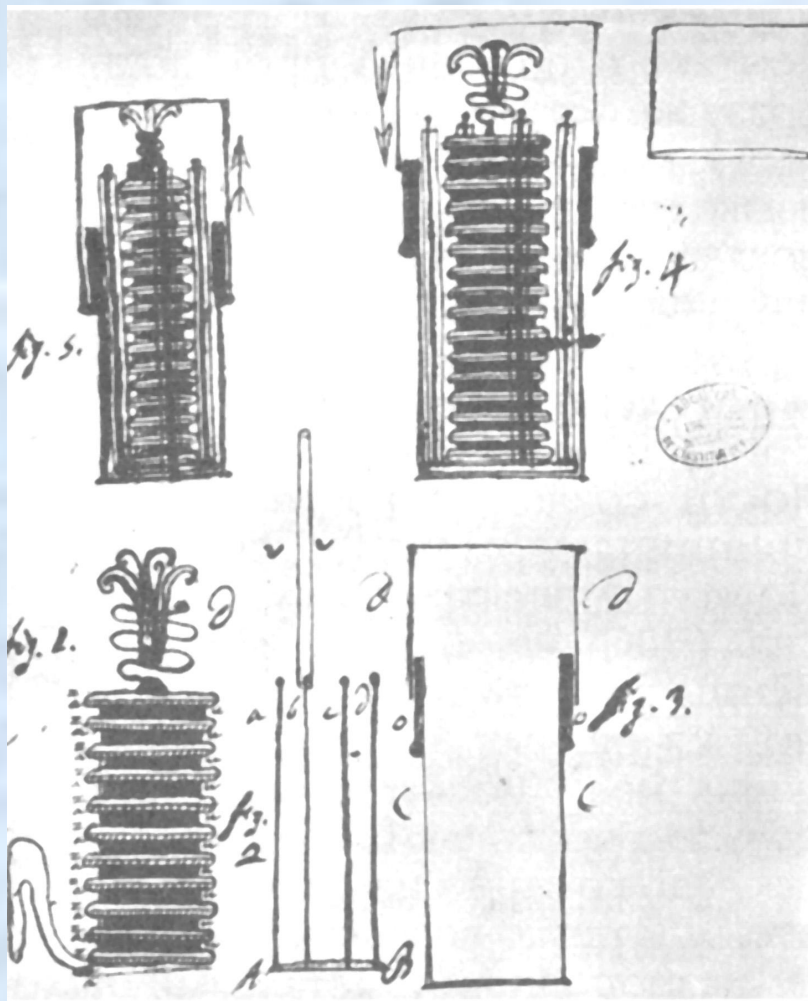


**Алессандро Вольта.**

Система знаков электрического заряда используется до сих пор, несмотря на то, что представления о природе электрического заряда противоположны тем, которые существовали в XVIII - XIX вв.

В 1800 г. итальянский физик **Алессандро Вольта** установил, что можно так подобрать две металлические пластины, разделенные растворами электролитов, что через соединяющий их провод пойдет **электрический ток**. Вольта разработал первую электрическую батарею, представляющую собой конструкцию из 20 пар пластинок двух различных металлов. Эта батарея, получившая название Вольтова столба, стала первым источником постоянного тока.





Вольтов столб. Из рукописи  
**А. Вольта.**

В своих работах А. Вольта привел первые несомненные доказательства тому, что между **химическими реакциями** и **электричеством** существует устойчивая связь. Дальнейшее развитие эта идея получила в работах английских химиков **Уильяма Николсона** и **Энтони Карлайла**. Они обнаружили обратную связь - **электрический ток** может изменять материю и вызывать протекание **химической реакции**. При помощи электрического тока они осуществили **электролиз** воды. Выделявшиеся по мере разложения воды  $H_2$  и  $O_2$  они собирали в отдельные сосуды. Последующие измерения позволили установить, что объем выделившегося  $H_2$  в два раза больше объема  $O_2$ .

С начала XIX в. гальванический электрический ток стал интенсивно применяться в физических и химических экспериментах. Возможность разложения молекулы воды на простые вещества вдохновила английского химика **Гэмфри Дэви** на проведение исследований по использованию электрического тока для разложения соединений, которые было нельзя разложить химическим путем. В 1807 г., пропуская электрический ток через расплав  $K_2CO_3$ , **Г. Дэви** получил маленькие шарики металла, который он назвал *потассием* (от тривиального названия - поташ). Некоторое время спустя из расплава  $Na_2CO_3$  **Дэви** выделил еще один металл, названный *содием*.



**Гэмфри Дэви.**

Эти металлы впоследствии назвали соответственно *калием* и *натрием*, хотя в английском языке сохранились названия, присвоенные этим элементам самим первооткрывателем. Позднее Дэви выделил в чистом виде целую группу щелочноземельных металлов: Mg, Sr, Ba и Ca.

В результате анализа и сопоставления экспериментальных данных Г. Дэви разработал основные положения своей *электрохимической теории*:

- в химическое взаимодействие вступают вещества неодинаковой природы, имеющие противоположные электрические заряды;
- акт химического взаимодействия представляет собой процесс выравнивания зарядов, он протекает интенсивнее между исходными веществами, которые обладают большей разностью между противоположными зарядами;
- химическое сродство составных частей соединения связано с их электрической полярностью: чем больше полярность, тем больше сродство;
- между химическими и электрическими процессами существует однозначная связь; первые всегда связаны со вторыми и наоборот.

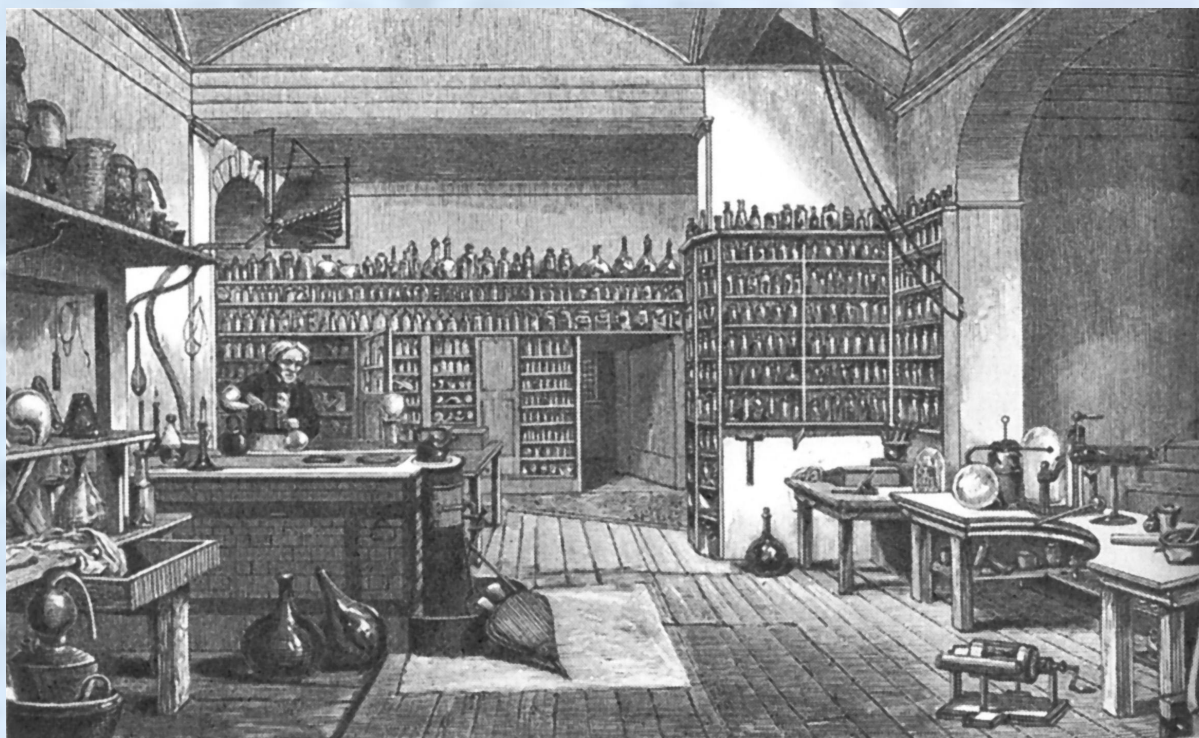


**Майкл Фарадей.**

Работы Г. Дэви по электролизу продолжил его ученик и помощник **Майкл Фарадей**. По инициативе **М. Фарадея** в научный язык был введен целый ряд электрохимических терминов, используемых и по сей день: **электролиз, электролит, электрод, катод, анод, ион, катион, анион.**

Даже с современных позиций эта теория выглядит достаточно логичной и не лишенной здравого смысла. Она сыграла важную роль в развитии естествознания, поскольку:

- стимулировала изучение взаимосвязи **химических** и **электрических** явлений, что в конечном итоге привело к созданию **электрохимии**;
- способствовала установлению более тесных отношений между **физикой** и **химией**, призывая к более широкому использованию математических методов при проведении химических экспериментов.



## Лаборатория М. Фарадея.

В 1834 г. М. Фарадей сформулировал *два закона электролиза*. Эти законы открывали возможность определять *электрохимические эквиваленты* металлов и далее рассчитать их атомные массы. Однако в тот период ученые еще не были готовы к тому, чтобы применить законы Фарадея для определения атомных масс, причем одним из наиболее влиятельных противников был сам Й.Я. Берцелиус.

## 8.10. Й. Я. БЕРЦЕЛИУС – ТИТАН ХИМИИ XIX ВЕКА

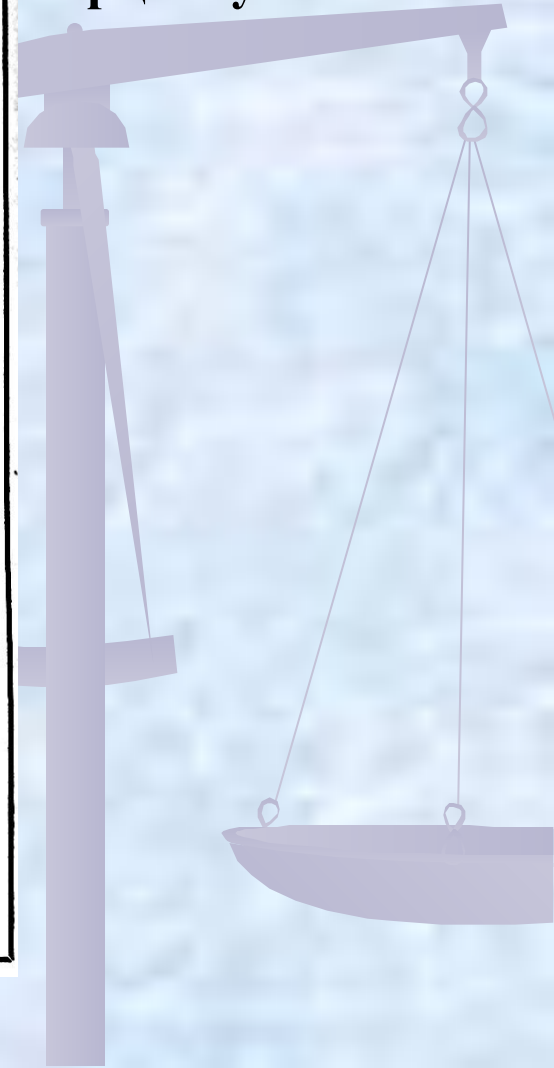
Поворотный этап в истории развития химической атомистики связан с именем шведского химика **Йенса Якоба Берцелиуса**. В своих исследованиях он исходил из попыток сочетать закон объемных отношений с атомной теорией Дж. Дальтона. Эту теорию **Берцелиус** охарактеризовал как *крупнейшее событие* в истории химической науки. Однако, ему не удалось оценить значение *закона объемных отношений* и *молекулярной теории* А. Авогадро. Й. Я. Берцелиус добился результатов чрезвычайной важности, но достиг он их не столько логическими рассуждениями, сколько благодаря вычислению относительных атомных масс 45 известных к тому времени элементов.

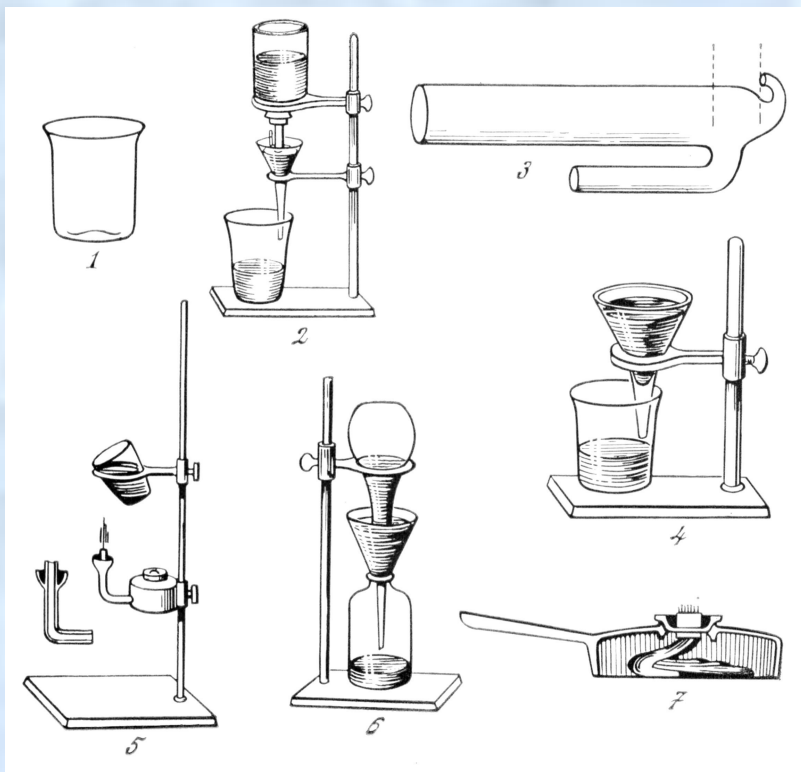


Йенс Якоб Берцелиус.

Название элемента	Сим-вол	Атомный вес		Название элемента	Сим-вол	Атомный вес	
		O = 100	H = 1			O = 100	H = 1
Кислород . . .	O	100	16,02	Тантал . . . . .	Ta	1153,72	184,90
Водород . . .	H	6,2398	1	Вольфрам . . .	W	1183,00	189,60
Углерод . . .	C	76,44	12,26	Молибден . . .	Mo	598,52	95,92
Бор . . . . .	B	136,2	21,82	Ванадий . . . .	V	856,89	137,32
Фосфор . . . .	P	196,14	31,44	Хром . . . . .	Cr	351,82	56,38
Сера . . . . .	S	201,17	32,24	Уран . . . . .	Ur	2711,36	434,52
Селен . . . . .	Se	494,58	79,26	Марганец . . .	Mn	345,89	55,44
Иод . . . . .	I	789,75	126,56	Мышьяк . . . .	As	470,04	75,34
Бром . . . . .	Br	489,75	78,40	Сурьма . . . .	Sb	806,45	129,24
Хлор . . . . .	Cl	221,33	35,48	Теллур . . . .	Te	801,76	128,50
Фтор . . . . .	Fl	116,9	18,74	Висмут . . . .	Bi	886,92	142,14
Азот . . . . .	N	88,52	14,18	Цинк . . . . .	Zn	403,23	64,62
Калий . . . . .	K	489,92	78,52	Кадмий . . . .	Cd	696,77	111,66
Натрий . . . .	Na	290,90	46,62	Олово . . . . .	Sn	735,29	117,84
Литий . . . . .	Li	80,33	12,88	Свинец . . . .	Pb	1294,50	207,46
Барий . . . . .	Ba	856,88	137,32	Кобальт . . . .	Co	368,99	59,14
Стронций . . .	Sr	547,29	87,70	Никель . . . .	Ni	369,68	59,24
Кальций . . . .	Ca	256,02	41,04	Медь . . . . .	Cu	395,71	63,42
Магний . . . .	Mg	158,35	25,38	Ртуть . . . . .	Hg	1265,82	202,86
Иттрий . . . .	Y	402,51	64,50	Серебро . . . .	Ag	1351,61	216,60
Глиций . . . .	Gl	331,26	53,08	Золото . . . .	Au	1243,01	199,20
Алюминий . . .	Al	171,17	27,44	Платина . . . .	Pt	1233,50	197,70
Торий . . . . .	Th	744,90	119,30	Палладий . . .	Pd	665,90	106,72
Цирконий . . .	Zr	420,20	67,34	Родий . . . . .	Rh	651,39	104,40
Кремний . . . .	Si	277,31	44,44	Иридий . . . .	Ir	1233,50	197,68
Титан . . . . .	Ti	303,66	48,66	Осмий . . . . .	Os	1244,49	198,44
Железо . . . .	Fe	339,44	54,40				

**Таблица  
относительных  
атомных масс  
Берцелиуса 1826 г.**





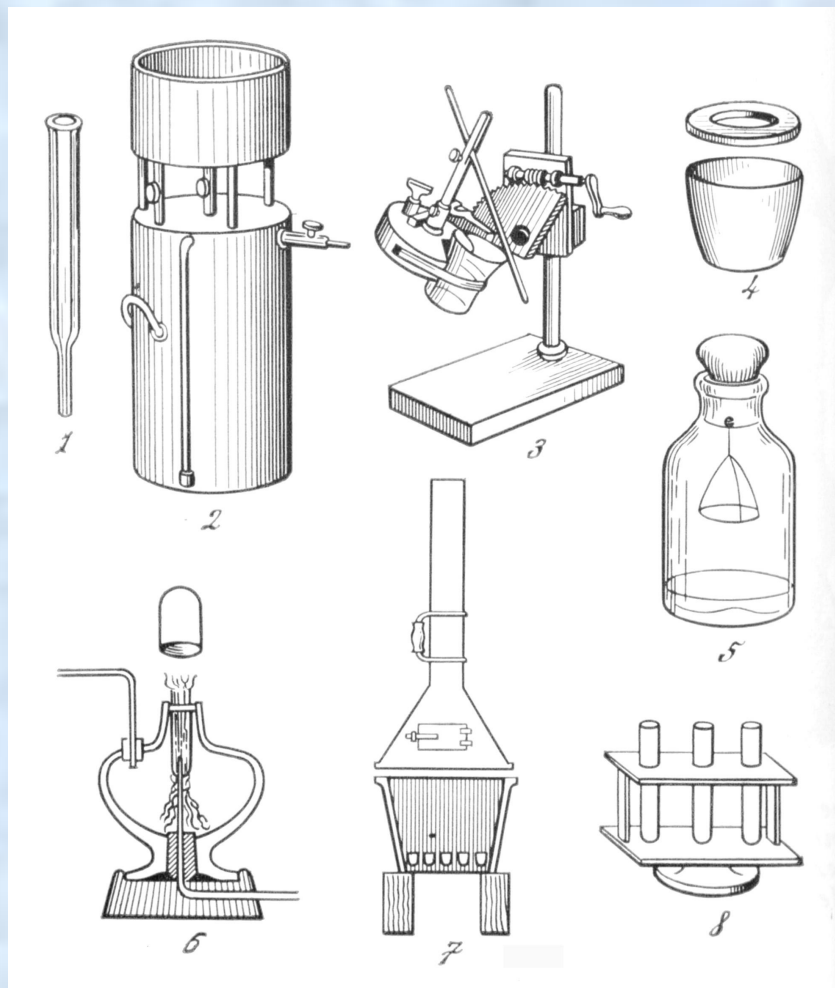
## Лабораторные приборы

**Й.Я. Берцелиуса:** 1 – стакан;  
2 – прибор для промывания;  
3 – капиллярный регулятор;  
4 – штатив с воронкой; 5 – лампа  
для высушивания осадков;  
6 – длительное фильтрование;  
7 – масляная лампа.

В 1818 г. Й. Я. Берцелиус опубликовал таблицу атомных масс, отличающихся высокой точностью. Атомные массы элементов были рассчитаны относительно кислорода.  $A_r(\text{O})$  была принята за 100. Также как и Дж. Дальтон, Берцелиус не использовал понятие “молекула”. Он считал, что вещества состоят из атомов различной степени сложности.

Повторно Берцелиус обнаружил данные об атомных массах в 1826 г. Эти результаты были получены с использованием представлений о **сложных атомах**. Как и ранее, атомные массы всех элементов были отнесены к кислороду ( $A_r(\text{O}) = 100$ ). Значения масс элементов по сравнению с привычными для нас в этой таблице завышены в несколько раз.

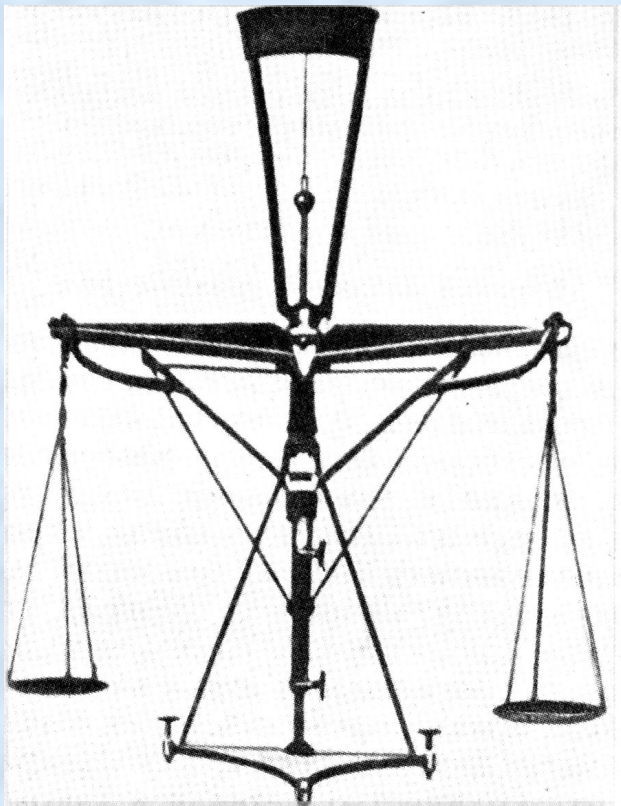




По данным Берцелиуса, масса Н составляла 6,2398. Однако соотношения между  $A_r$  в основном (за исключением нескольких элементов), совпадают с величинами, принятыми в настоящее время. Причина ошибок шведского ученого в определении атомных масс еще заключалась и в том, что он руководствовался идеей об образовании соединений с самыми простыми целочисленными соотношениями.

Установленные шведским ученым значения атомных масс имеют большую историческую важность, поэтому его таблица вошла в историю химии как *“таблица атомных масс 1826 г.”*

**Лабораторные приборы Й.Я. Берцелиуса:** 1 – трубка для фильтрования; 2 – газометр; 3 – аппарат для фильтрования; 4 – водяная баня; 5 – эксикатор; 6 – лампа с поддувом; 7 – калильная печь; 8 – пробирки на штативе.



**Весы Й. Я. Берцелиуса.**

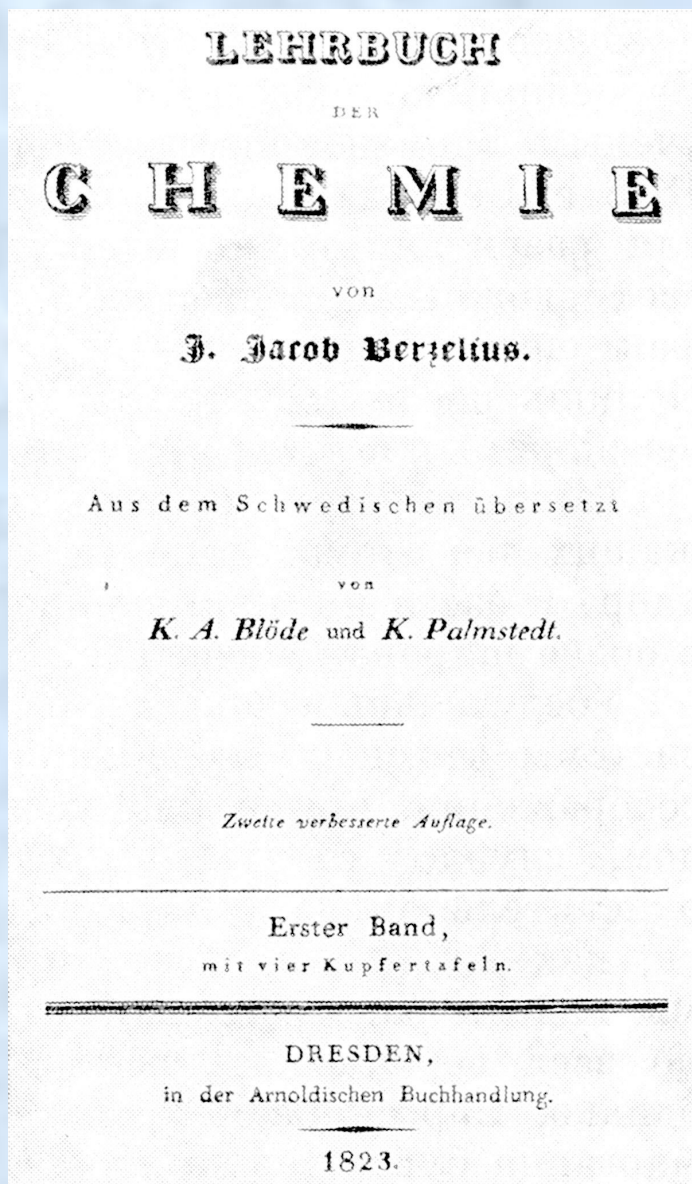
Принципиальное различие между таблицами атомных масс **Дж. Дальтона** и **Й. Я. Берцелиуса** состоит в том, что во второй таблице большинство величин атомных масс *не являлись целыми числами*.

Берцелиус ввел в употребление буквенные символы для обозначения элементов, которые с небольшими изменениями используются до сегодняшних дней. Его система химической символики, подробно разработанная в 1818 - 1819 гг., позволяла отражать не только символы элементов и формулы соединений с применением индексов, но и производить запись химических реакций.

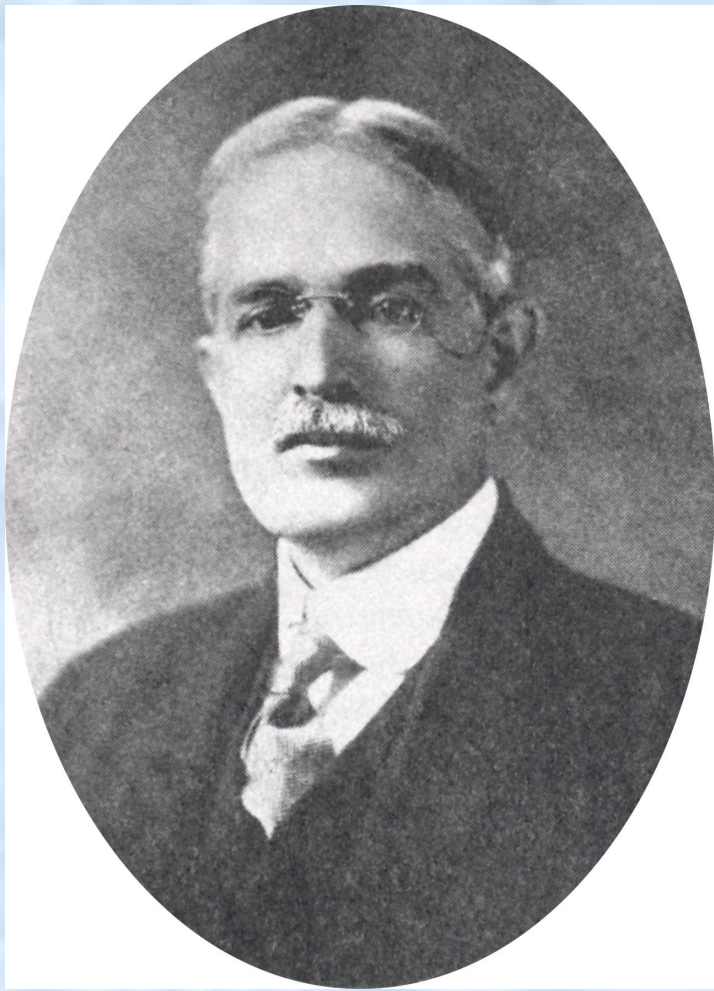
Данная система, по своей сути, представляла собой *специфический научный химический язык*, который весьма содействовал развитию химии. Система изображения формул химических соединений опиралась на его электрохимическую теорию, которую иногда называют *“дуалистической теорией”*.

Эта теория во многом является развитием представлений **Г. Дэви**. В отличие от взглядов английского ученого Берцелиус считал, что электрические заряды уже присутствуют в атомах до их контакта, поэтому можно разделить элементы на *электроотрицательные* и *электроположительные*. Располагая элементы согласно их электрической полярности, Берцелиус выстроил их в ряд, первым членом которого был О, затем следовали S, N, P и другие неметаллы с переходом через Н к Na, К и остальным металлам. Таким образом, Берцелиус разделил все элементы на *металлы* и *металлоиды*. *Химическое соединение* образуется путем объединения атомов с противоположными зарядами. При этом электрическая полярность элементов не исчезает после образования ими сложных веществ. Так, сульфат бария должен был иметь формулу  $(BaO)^+ \cdot (SO_3)^-$ , а карбонат кальция -  $(CaO)^+ \cdot (CO_2)^-$  и т. д. *Дуалистическая теория* была достаточно проста и плодотворна для описания состава и строения *неорганических соединений*, однако применять ее для органических веществ можно было лишь с большими оговорками.

Деятельность выдающегося шведского химика была поистине исполинской.



Помимо непосредственно **фундаментальных исследований** в области химии, Берцелиус много сил отдавал литературной деятельности. В 1808 - 1818 гг. он опубликовал **“Учебник химии”** в 3-х томах, который пользовался огромной популярностью, выдержал пять изданий и был переведен практически на все европейские языки. С 1821 г. Берцелиус составлял ежегодные аналитические обзоры естественнонаучных исследований, проводимых в разных странах. Его **“Обзоры успехов физики и химии”** (всего 27 тт.) составляли главный источник информации в тот период, имели широкую известность и переводились на другие языки. Й.Я. Берцелиус был лидером и корифеем среди ученых-химиков своего времени. Он бережно взрастил целую плеяду преемников.

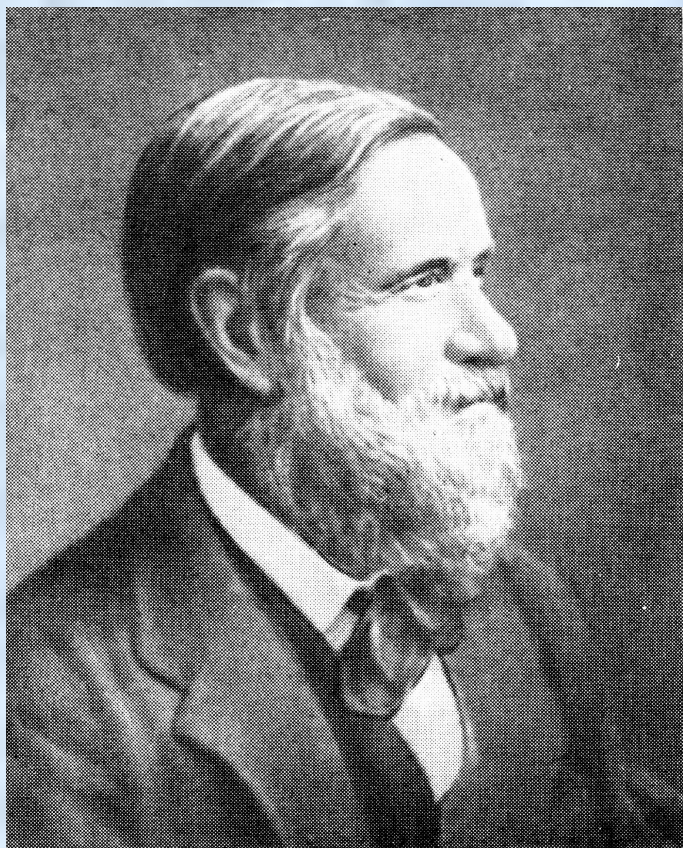


**Теодор Уильям Ричардс.**

Среди них были такие выдающиеся ученые, как **К.Г. Мосандер**, **Э. Митчерлих**, **Х.Г. Гмелин**, **Ф. Велер** и многие другие. Шведский ученый также обогатил неорганическую химию открытием целого ряда элементов: **церия** (1803 г.), **селена** (1817 г.), **кремния** (1824 г.), **циркония** (1824 г.), **тантала** (1825 г.) и **ванадия** (1830 г.).

В начале XX столетия американский химик **Теодор Уильям Ричардс**, приняв все меры предосторожности, определил значения атомных масс с такой точностью, которая только была возможна при использовании чисто химических методов исследования.  $A_r(O)$  округлили и приняли равной 16,000. Атомная масса Н при этом оказалась равной 1,008. Атомная масса кислорода служила стандартом вплоть до середины XX в., пока ее не сменила **углеродная шкала атомных масс**.

## 8.11. МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЪЕЗД ХИМИКОВ В КАРЛСРУЭ. РЕФОРМА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ



Станислао Канницаро.

В середине XIX в. у различных школ и групп ученых не было единства в отношении количественных критериев атомных масс. Вследствие этого рациональные формулы соединений различными учеными представлялись весьма неоднозначно. Например, воду изображали четырьмя различными формулами, а для уксусной кислоты существовало целых 19 вариантов написания. При этом основные химические понятия: *атом*, *молекула* и *эквивалент* - трактовались по-разному. Решить эту проблему и осуществить настоящую реформу атомно-молекулярной теории предстояло итальянскому химику **Станислао Канницаро.**

В такой сложной обстановке, когда ученые практически перестали понимать друг друга, некоторые исследователи пришли к идее об организации *международного симпозиума* с участием наиболее известных ученых разных стран. Целью такого форума стало стремление выработать общие взгляды по самым животрепещущим научным проблемам, в частности - внести ясность в содержание *основных химических понятий*. Инициативная группа конгресса обратилась к специалистам из разных стран с приглашением посетить это чрезвычайно важное совещание. Начало работы конгресса было назначено на 3 сентября 1860 г.

На конгрессе в **Карлсруэ** присутствовало 140 химиков из Европы и Америки, в том числе *семь российских ученых*. Среди участников российской делегации были **Н.Н. Зинин** и **Д.И. Менделеев**, которые были включены в состав комиссии, образованной для принятия согласованного решения. После бурных дискуссий комиссия пришла к заключению, что основные разногласия сводятся, по существу, к вопросу о различии понятий *“химическая частица”* (**молекула**) и *“атом”*.

Среди различных мнений научные идеи итальянского химика **С. Канницаро** оказались наиболее передовыми и отчетливо сформулированными, что и оказало решающее влияние на выяснение запутанных вопросов. Его доклад и брошюра “**Конспект лекций по химической философии**”, произвели сильное впечатление на участников конгресса.

Взяв за основу гипотезу **Авогадро** и пользуясь при определении молекулярных масс простых веществ методом плотности пара, **Канницаро** пришел к заключению о существовании у простых веществ **молекул**, состоящих из различного числа атомов. Утверждая, что молекулы простых веществ в газообразном состоянии имеют, чаще всего, **двухатомное строение**, **Канницаро**, пришел к выводу, металлы в парообразном состоянии, прежде всего, ртуть, находятся в виде **одноатомных молекул**. Это позволило ему сделать важный шаг по пересмотру атомных масс металлов.

Заслуга **Канницаро** состоит, прежде всего, в возрождении гипотезы **Авогадро** об объемных отношениях и последовательном приложении этой гипотезы к определению **атомных масс** металлов и **молекулярных масс** металлоорганических соединений.





Исследования Канницаро ознаменовали собой торжество *унитарных представлений* в неорганической химии. Предложенные им способы определения состава молекул внесли ясность и в правильное понимание *валентности* элементов. Центральным положением в теории Канницаро явилось утверждение *важнейшего* для химии того времени *понятия о молекуле*. В истории химии Международный конгресс в Карлсруэ едва ли не единственный пример, когда глубокие теоретические расхождения обсуждались собранием наиболее авторитетных ученых многих стран и были устранены путем голосования.

Статья Д.И. Менделеева  
В газете «Санкт-Петербургские ведомости» от 2 ноября 1860 г., посвященная Международному конгрессу химиков в Карлсруэ.

Конгресс в Карлсруэ буквально оздоровил обстановку, в которой велись научные исследования и преподавание химии. **Д.И. Менделеев** позднее неоднократно отмечал огромное конструктивное значение конгресса в деле поступательного развития химии и в особенности генезиса и становления **Периодического закона**.