

ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ ХИМИИ

Лекция 8

Период количественных законов.

Атомно - молекулярное учение

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 Венямина 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**, изведal 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 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 развитое 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.

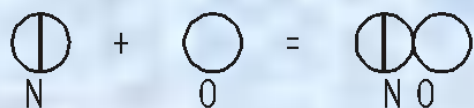
В 1808 г. Джон Дальтон опубликовал свой труд **“Новая система химической философии”**, в котором он подробно изложил суть своей **атомистической теории**. Он выдвинул новую версию атомистического учения, которая опиралась на **законы постоянства состава и кратных отношений**. Как дань уважения Демокриту, 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:

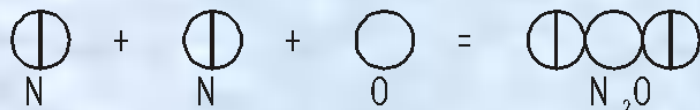
- Все вещества состоят из атомов. Это самые мельчайшие частицы вещества, неделимые и неразрушимые;
- Все атомы данного элемента идентичны по своим свойствам, в том числе и по *атомному весу* (в современном понимании - *атомной массе*);
- Атомы различных элементов имеют различные свойства, в том числе 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.

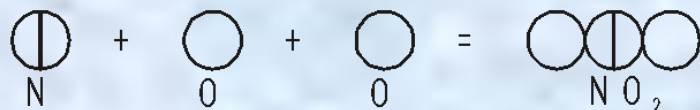
Обобщению атомной теории способствовало употребление специальных символов, предложенных Дж. Дальтоном для обозначения отдельных атомов элементов. Подобная символика позволяла отображать качественный и количественный состав соединений.



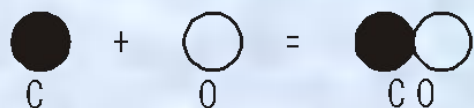
Азотистый газ
[оксид азота (II), окись азота]



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



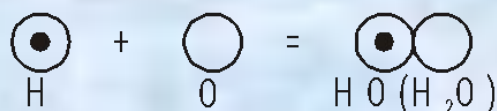
Азотная кислота
(диоксид азота)



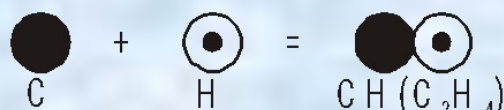
Окись углерода
(моноксид углерода)



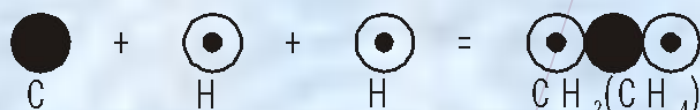
Углеродная кислота
(диоксид углерода)



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 H_2 и Cl_2 , в 1808 г. Гей-Люссак обобщил результаты своих исследований в виде **закона простых объемных отношений**:

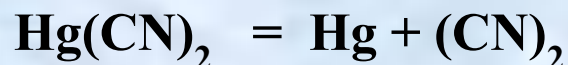
Объемы вступающих в реакцию газов, находящихся при одинаковых внешних условиях, относятся между собой, а также к объемам образующихся газообразных продуктов реакции, как небольшие целые числа.

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.



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.

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

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:

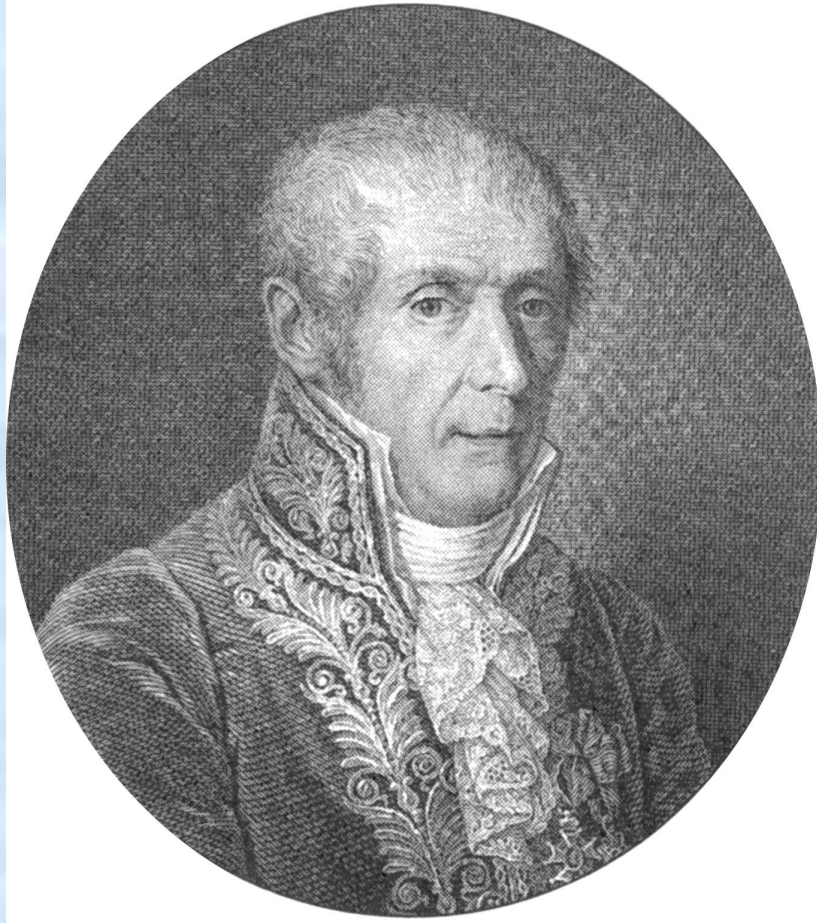
Атомы элементов имеют одинаковую теплоемкость, или же атомные теплоемкости элементов имеют одну и ту же величину.

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 физик **Уильяму Гильберту** удалось обнаружить, что подобной способностью обладают и другие вещества. По его инициативе вещества, обладающие такими свойствами, стали называть “*электриками*” (от греческого слова $\eta\lambda\epsilon\tau\rho\nu$ - 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*”).

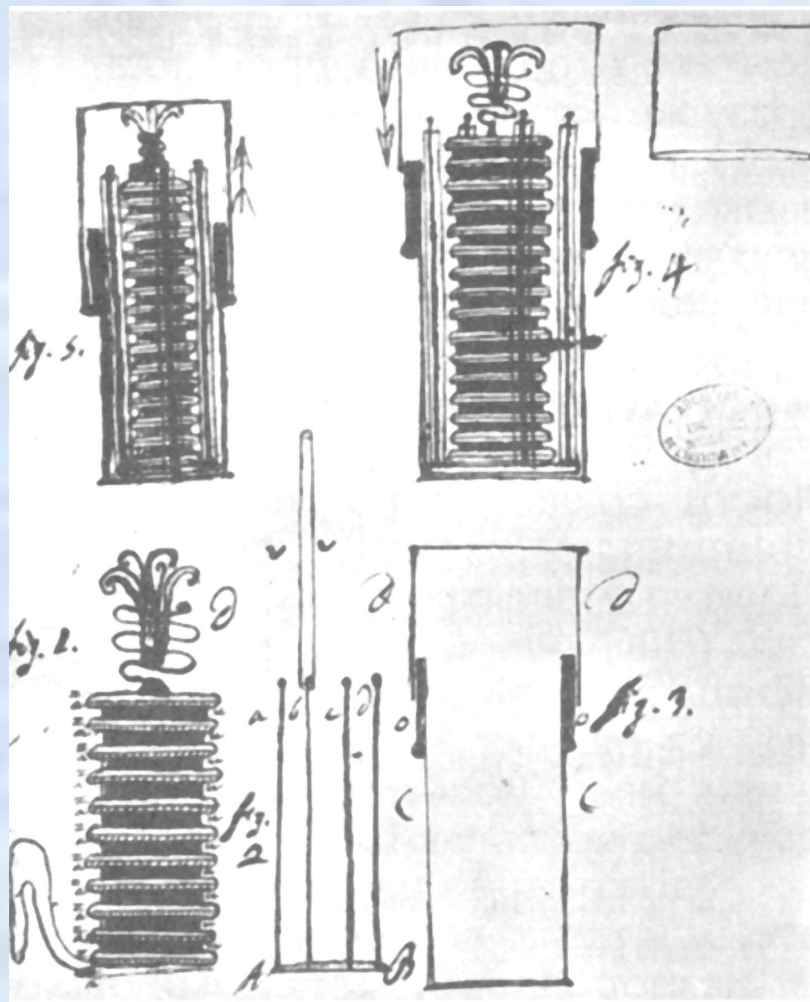
В середине XVIII в. выдающийся американский ученый, дипломат и государственный деятель **Бенджамин Франклин** выдвинул гипотезу для объяснения природы электрических зарядов. Согласно его предположению, носителем заряда является *электрический флюид*. По мнению Б. Франклина, стекло характеризуется избыточным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



Алессандро Вольт.

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 Вольт** установил, что можно так подобрать две металлические пластины, разделенные растворами электролитов, что через соединяющий их провод пойдет **электрический ток**. Вольт 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.

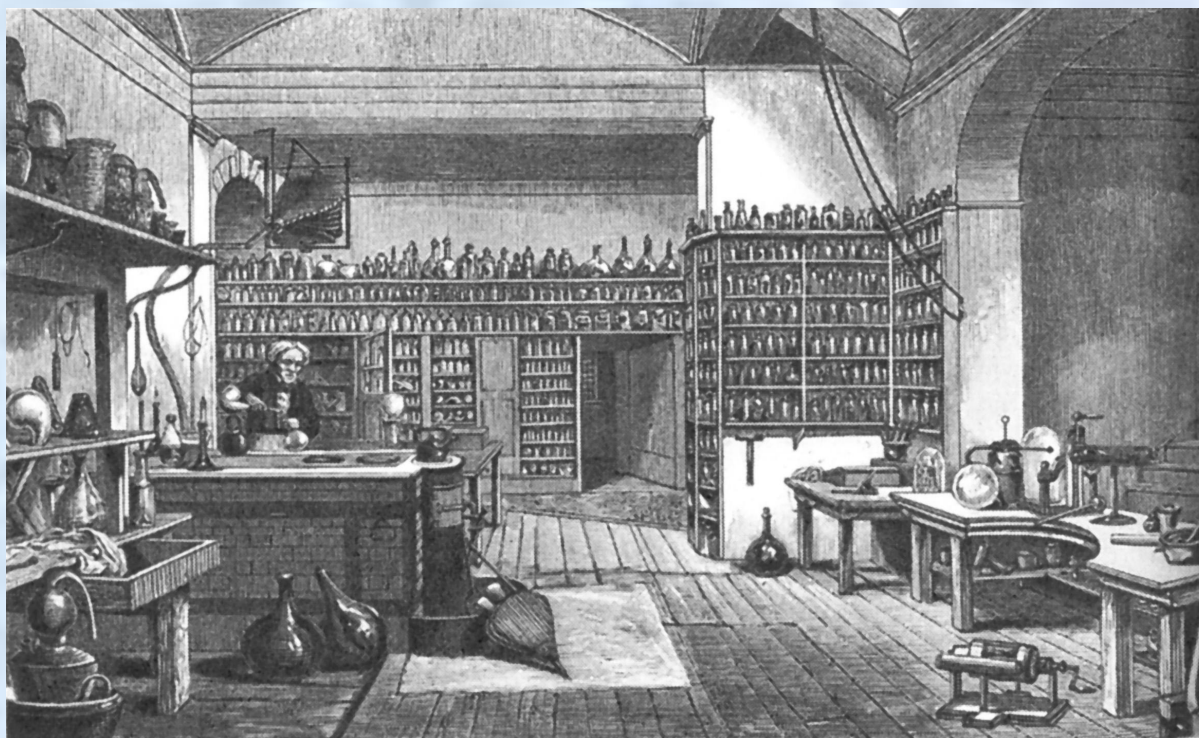


Майкл Фарадей.

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.

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*.



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

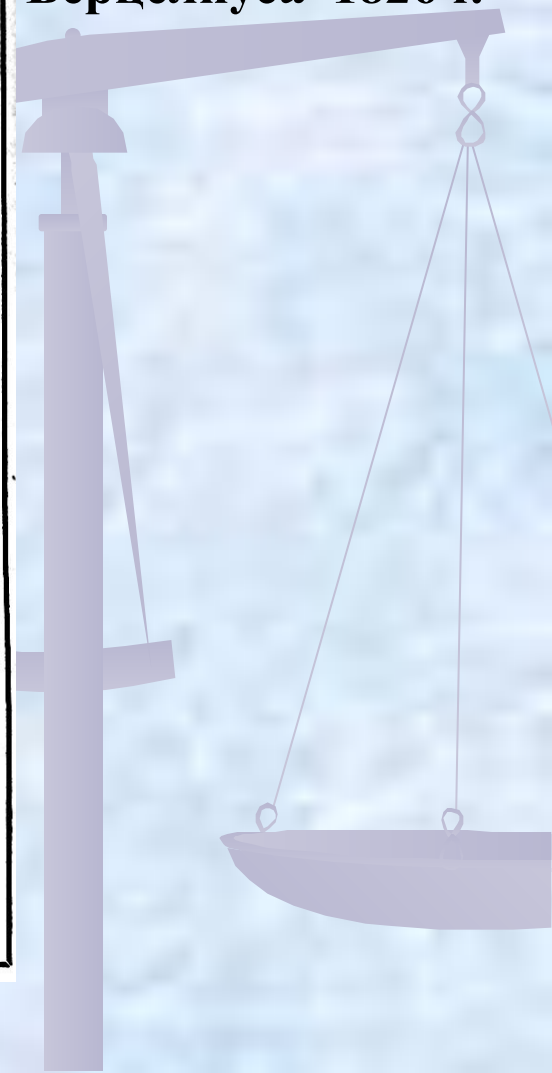
Поворотный этап в истории развития химической атомистики связан с именем шведского химика **Йенса Якоба Берцелиуса**. В своих исследованиях он исходил из попыток сочетать закон объемных отношений с атомной теорией Дж. Дальтона. Эту теорию **Берцелиус** охарактеризовал как *крупнейшее событие* в истории 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.

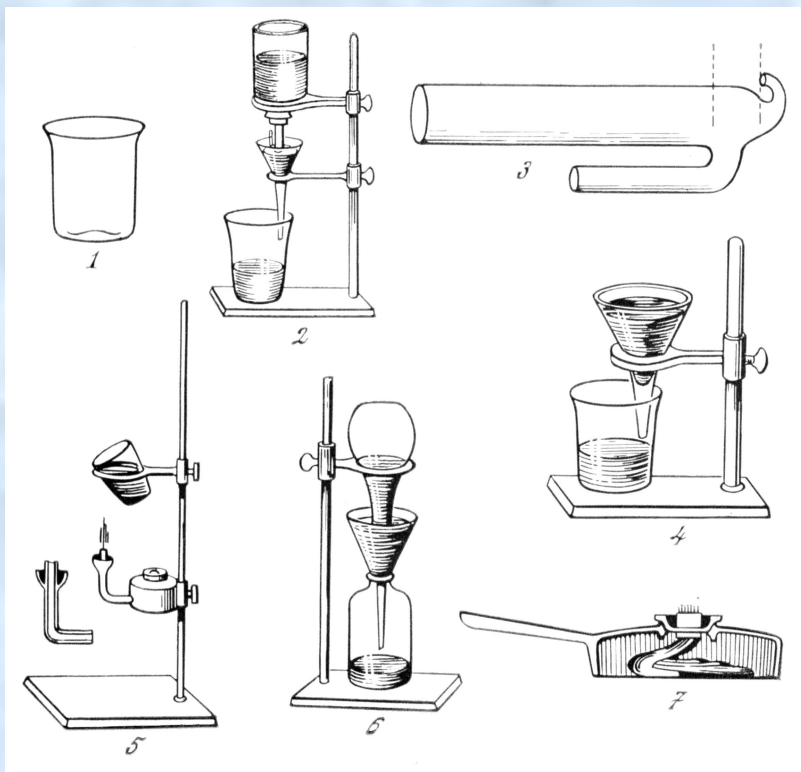


Йенс Якоб Берцелиус.

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.**



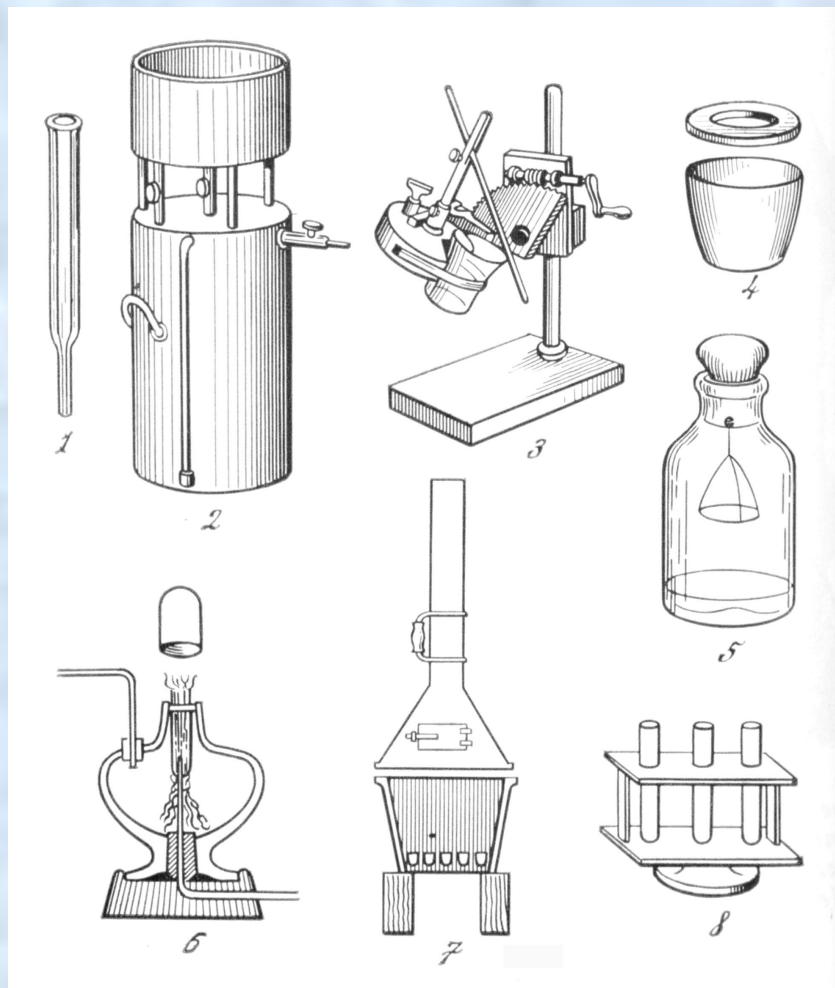


Лабораторные приборы

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.

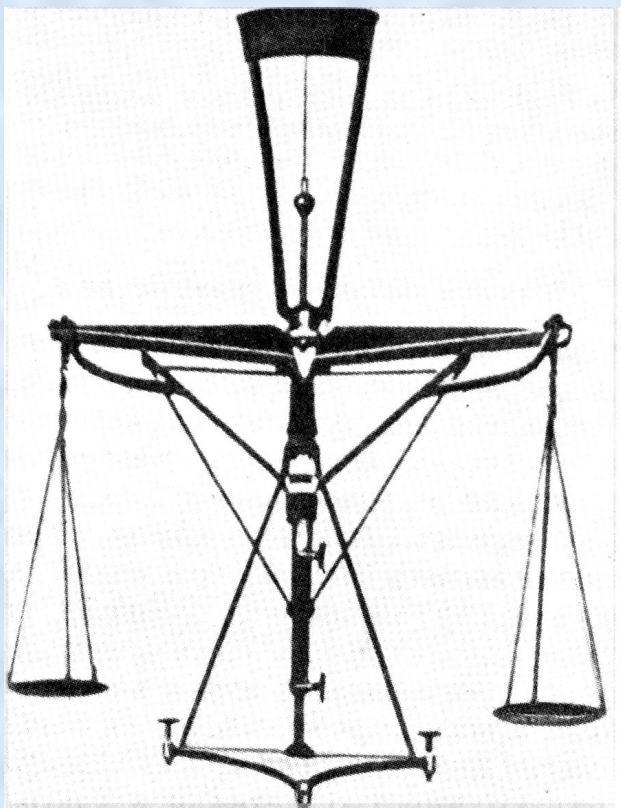
Повторно Берцелиус обнаружил данные об атомных массах в 1826 г. Эти результаты были получены с использованием представлений о **сложных атомах**. Как и ранее, атомные массы всех элементов были отнесены к кислороду ($A_r(\text{O}) = 100$). Значения масс элементов по сравнению с привычными для нас в этой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

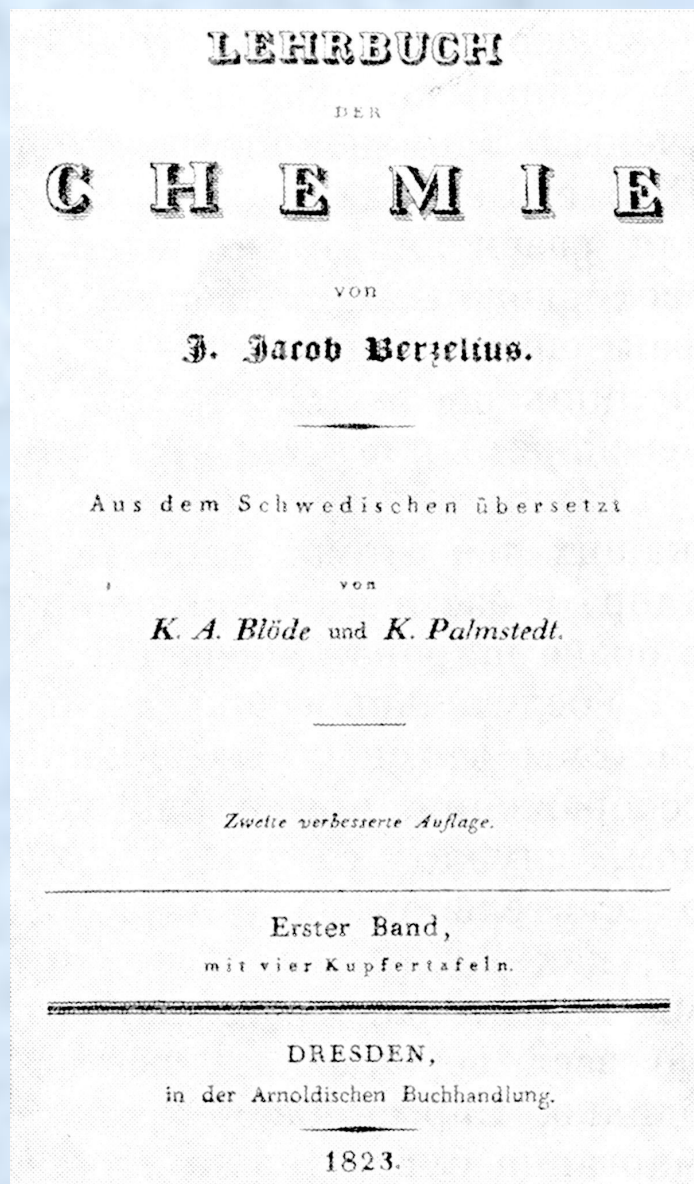
Принципиальное различие между таблицами атомных масс **Дж. Дальтона** и **Й. Я. Берцелиуса** состоит в том, что во второй таблице большинство величин атомных масс *не являлись целыми числами*.

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.

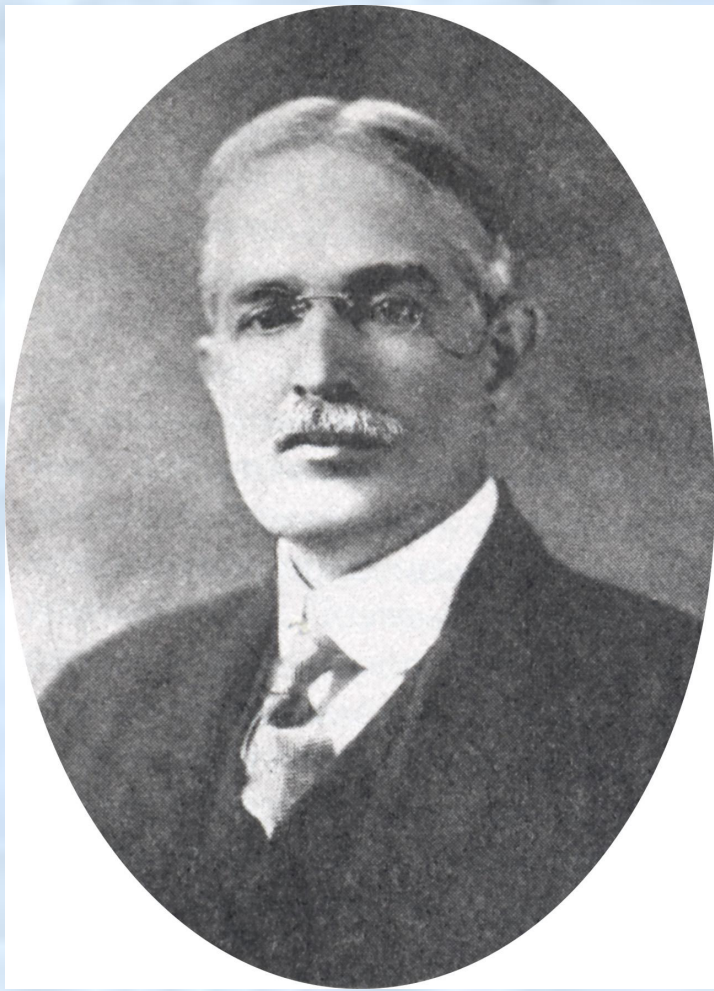
Данная система, по своей сути, представляла собой *специфический научный химический язык*, который весьма содействовал развитию химии. Система изображения формул химических соединений опиралась на его электрохимическую теорию, которую иногда называют *“дуалистической теорией”*.

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, Р 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 $(\text{BaO})^{+} \cdot (\text{SO}_3)^{-}$, а карбонат кальция - $(\text{CaO})^{+} \cdot (\text{CO}_2)^{-}$ 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.

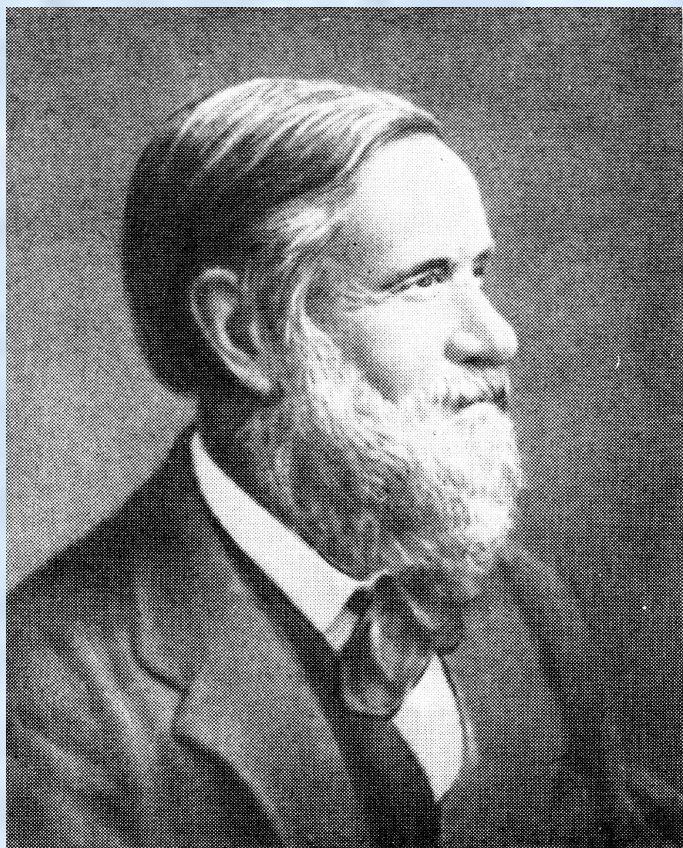


Теодор Уильям Ричардс.

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 Канниццаро.

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 Канниццаро**.

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. Канниццаро** 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, **Канниццаро** 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**, **Канниццаро**, 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 **Канниццаро** 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**.