АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Theodor v. Grotthuss

Я. П. СТРАДЫНЬ

ТЕОДОР ГРОТГУС

1785
•
1822

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1966

Ответственный редактор

доктор химических наук

Ю. И. СОЛОВЬЕВ

2-5-1; 2-5-4

136-66

ОТ АВТОРА

Среди деятелей естествознания начала XIX в. фигура Теодора Гротгуса выделяется как одна из наиболее самобытных и ярких и в то же время как одна из наиболее одиноких и трагичных. Исследователь и мыслитель, живший и творивший в одиночестве захолустной деревни Восточной Европы, он как бы затерялся среди великих деятелей периода бурного подъема физики и химии — Дэви и Берцелиуса, Бертолле и Гей-Люссака, Дальтона и Авогадро.

Даже в среде химиков мало знают об этом замечательном физико-химике, о его творческом и жизненном пути. Правда, Гротгус широко известен как автор первой теории электролиза и основных законов фотохимии, но далеко не полностью изучено его научное наследие, включающее экспериментальные исследования и теоретические обсуждения очень разнообразных физико-химических явлений. До сих пор отсутствует обстоятельный биографический очерк о Гротгусе, раскрывающий его жизнь, научные идеи и определяющий его место в науке.

Автор старался восполнить этот пробел, привлечь внимание к безусловно выдающейся личности Теодора Гротгуса.

Некоторые историки науки представляют жизнь Гротгуса, как жизнь исследователя, полностью изолированного от научного мира. Обходятся молчанием его связи с зарубежными учеными и соотечественниками, не всегда правильно оцениваются вклад Гротгуса в развитие науки того времени, значение его трудов для современной науки. Мы постарались показать, что представление о полной изоляции Гротгуса несколько преувеличено: среди его соотечественников, так же как и в крупных центрах науки, всегда были ученые, живо интересовавшиеся трудами Гротгуса и поддерживавшие постоянный контакт с ним. И эти люди не могли не оказывать на Гротгуса заметного влияния. Кроме того, деятельность крупного ученого в какой-то мере всегда перекликается с запросами и стремлениями эпохи.

Несколько односторонне и мнение о том, что Гротгус остался неуслышанным и неоцененным в современном ему научном мире. Изучение литературы начала XIX в. показывает, что репутация Гротгуса как ученого в то время была очень высокой, и лишь в последующем труды его оказались частично забытыми. Причины этого рассмотрены в последней главе книги. Мы надеемся, что эта ошибка будет исправлена, и если наша книга в какой-то мере будет способствовать более правильному пониманию и полному признанию замечательного ученого Теодора Гротгуса, мы сочтем свою задачу выполненной.

Личный научный архив Гротгуса пока не найден, хотя нельзя терять надежду, что его удастся найти при разборе материалов Центрального исторического архива Латвийской ССР. При составлении книги использовались главным образом первоисточники: архивные материалы, опубликованные работы Гротгуса, научная периодика многих стран начала XIX в., монографии по истории Прибалтики той эпохи. Разумеется, в первую очередь изучены сочинения самого Гротгуса, включающие свыше 60 статей, несколько десятков писем и заметок. Все эти материалы собирались почти 10 лет, тщательно проверялись и сопоставлялись. Архивные документы получены из исторических архивов Латвийской и Эстонской ССР, а также из научных учреждений и библиотек Стокгольма, Мюнхена, Рима, Лондона. Дополнительные сведения автор собрал при посещении мест, связанных с жизнью и деятельностью ученого.

Деятельность Теодора Гротгуса весьма многогранна, поэтому мы не всегда могли полностью оценить значимость отдельных работ этого ученого для тех или иных отраслей знания. Но мы постарались указать на все проблемы, встречающиеся в трудах Гротгуса, в надежде, что другие историки науки осмыслят и расширят этот материал. Работу над изучением научного наследия Теодора Гротгуса нельзя считать законченной, и мы будем очень благодарны за любые советы и замечания.

Считаем приятным долгом поблагодарить академика АН ЛатвССР Л. К. Лепинь, И. М. Рабиновича и других коллег за просмотр рукописи и ценные замечания, позволившие устранить некоторые недостатки книги.

Рига, март—июль 1965 г.

Глава первая

ИСТОРИЯ ЖИЗНИ

Теодор Гротгус родом из Прибалтики. Здесь прошли его детство и отрочество, здесь наступила пора зрелости ученого, здесь он умер. Отношение соотечественников в большой мере предопределило и условия деятельности ученого, и оценку его трудов, и тот печальный факт, что имя ученого на долгие годы было предано забвению.

За время короткой жизни Теодора Гротгуса (1785—1822) Прибалтику затронули важные события: раздел Польши и присоединение Литвы и западной области Латвии (Курляндское герцогство) к Российской империи (1795), наполеоновское нашествие, отмена крепостного права в северной части Прибалтики (остзейские губернии), основание Дерптского (Тартуского) университета (1802), расцвет и упадок курляндского научного центра в Митаве (Елгаве). Правда, присоединение Прибалтики к России носило до некоторой степени формальный характер, — истинное сближение с Россией началось значительно позже. Литва осталась в сфере католической польской культуры, — именно в первые десятилетия XIX в. своего расцвета достиг Вильнюсский университет, главный очаг литовско-польской культуры. В остзейских губерниях господствующее положение сохраняло привилегированное меньшинство населения — прибалтийские немцы, тяготевшие к германской культуре. Находясь в составе России, Прибалтика продолжала играть традиционную роль транзитного края, посредника между Россией и Германией; здесь перекрещивались немецкие, русские, польские культурные влияния с местными традициями. На севере Прибалтики успешно развертывалась деятельность

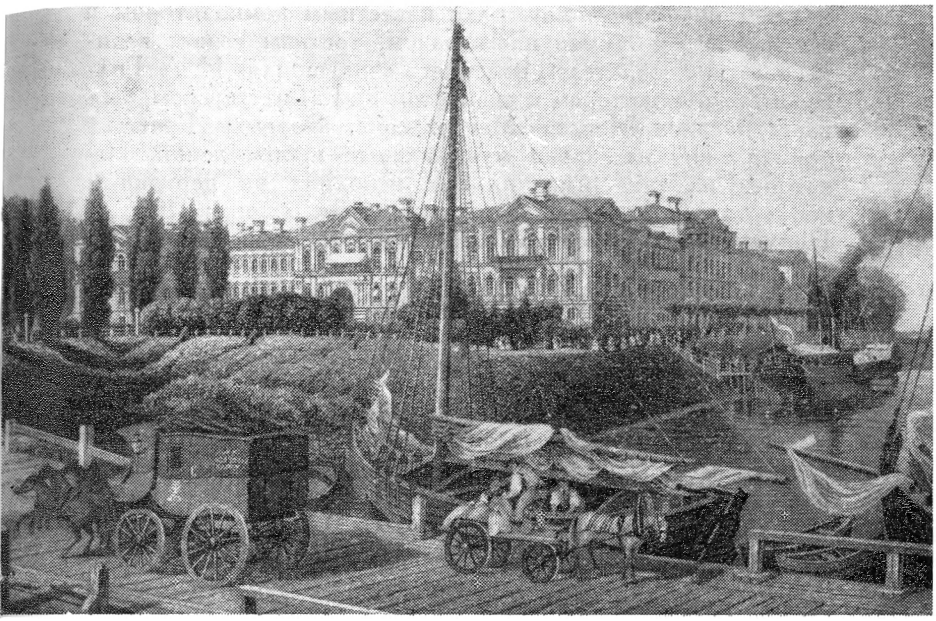
вновь учрежденного Дерптского университета и постепенно закатывалась звезда митавской «Петровской академии», учрежденной последним курляндским герцогом.

Теодор Гротгус — потомок старинного и влиятельнейшего рода курляндской знати [1]. Род Гротгусов берет начало в Вестфалии, где еще в XII в. упоминается «Конрад из большого дома» (Conradus de magno domo, conrad von groten husen) — владелец замка, вассал мюнстерского епископа. Когда в конце XV в., в итоге ожесточенной борьбы между партиями «рейнландцев» и «вестфальцев» среди верхушки Ливонского рыцарского ордена, ведущие посты Ливонского государства стали занимать выходцы из Вестфалии, в списках орденских братьев появился некий Отто Гротгус, служитель управляющего замка в Бауске. Быстро продвигаясь по иерархической лестнице, в 1505 г. он был наделен округом Рундале — обширными владениями в плодотворной Земгальской равнине. Его сын был уже членом делегации, направленной орденом в Москву для переговоров с Иваном Грозным.

Приобретение разветвляющимся потомством все новых имений привело к тому, что род Гротгусов завладел не только прилегающей к Литве частью Курляндского герцогства (Рундале, Свитене, Берстеле, Галамуйжа, Лиелберкене и др.), но и скупил в XVIII в. у разорившихся шляхтичей множество усадьб в соседних районах Северной Литвы.

Теодор Гротгус вышел из побочной, «берстельской» ветви Гротгусов, давшей немало дипломатов и политиков Курляндского герцогства. Из них назовем Отто Гротгуса (1579—1652) — вожака местного дворянства в его политической борьбе с герцогом, и деда ученого — Иоганна Гебгарда Гротгуса (1716—1771), принимавшего активное участие в возвращении на курляндский престол сосланного герцога Эрнста Бирона — некогда могущественного фаворита российской императрицы Анны Иоанновны. Традиционным занятием этой ветви Гротгусов была военная служба в прусской или российской армии, и ее представители обычно проводили жизнь в скитаниях по Европе.

[1] Родословная Гротгуса изложена в обширной рукописи А. Бухгольца, хранящейся в фонде редких и рукописных изданий Фундаментальной библиотеки АН ЛатвССР. См. также Jahrbuch f. Genealogie, Heraldik, Sphragistik, 1893—1897.



Митова в начале XIX века

Иоганн Гебгард Гротгус, владелец курляндского имения Лиелберкене, имел двух сыновей. Младший из них Иоганн Ульрих Гротгус (1753—1815), влиятельный придворный последнего курляндского герцога Петра Бирона и камергер короля Польши, поэт-любитель, автор верноподданнических стихотворений и од, в 1800—1801 гг. был членом комиссии прибалтийского дворянства по разработке устава открываемого университета в Митаве. Старший брат Эвальд Дитрих (1751—1786) был далек от придворной жизни и дворянских интриг. В молодости, по семейной традиции, Эвальд Гротгус должен был принять участие в семилетней войне в качестве прапорщика армии Фридриха II. Но он не имел склонности к военному делу, его привлекали музыка, литература, естественные науки. Он собирал книги, коллекции минералов, растений и редкостей, но основной страстью Эвальда Гротгуса была музыка. Он слыл в музыкальных кругах Германии превос-

ходным пианистом, дружил с известным композитором и клавесинистом Эммануилом Бахом, третьим сыном великого Баха, с создателем немецкого «зингшпиля» И. А. Гиллером, с композитором и пианистом И. Г. Виттгауером, был вхож в салон Моисея Мендельсона. Эвальду Гротгусу принадлежит несколько музыкальных произведений. Некоторые из них Эммануил Бах исполнял на церковных концертах, но опубликованы они были лишь в 1916 г. Примечателен эпизод со знаменитым тогда зильберманновским роялем, который Эвальд Гротгус купил в Гамбурге у Баха. Расставаясь со своим прославленным инструментом, Бах выразил печаль в жалобном адажио, которое направил Гротгусу вместе с роялем. Гротгус ответил Баху воодушевленным, огненным Rondo vivace, в которое вложил переполнившее его счастье обладания роялем. К сожалению, развитию таланта Гротгуса помешали его глухота и неизлечимая болезнь: он умер в 35-летнем возрасте.

Супругой Эвальда Гротгуса была Элизабета Элеонора урожденная Гротгус, дочь владельца имения Галамуйжа. В приданое от отца она получила маленькое захолустное имение Гедучи (Гедучяй) в Литве, у самой границы Курляндии. Здесь и поселились молодожены. Эвальд Гротгус, хотя и был старшим сыном, по-видимому, ничего не унаследовал от своего отца.

В 1784 г. супруги отправились в большое зарубежное путешествие по Германии и Богемии, видимо, для поправления здоровья мужа. Во время этого путешествия в Лейпциге 20 января 1785 г. у Гротгусов родился сын. Чета Гротгусов предполагала остановиться в этом городе лишь проездом, но больной муж слег, и они были вынуждены задержаться в Лейпциге на несколько месяцев. По немецкой традиции мальчику дали тройное имя — Христиан Иоганн Дитрих.

Первое имя — в честь крестного отца, популярного тогда немецкого писателя-рационалиста Христиана Феликса Вейсе. Близкий друг Эвальда Гротгуса Вейсе придумал для своего крестного сына оригинальный подарок: он уговорил ректора Лейпцигского университета выписать малышу студенческое удостоверение. Таким образом, еще в пятидневном возрасте Христиан Иоганн Дитрих Гротгус был занесен в список студентов Лейпцигского университета.

«Что же станет с Вашим дитей, друг мой? Великая новость! Ваш маленький принц уже студент! Только что школьный сторож принес мне от господина ректора, д-ра Моруса, матрикулу Какой же шум поднимется дома среди Ваших земляков, когда Вы привезете столь ученого сына! Если же он когда-либо прибудет снова в университет своего родного города, то никто не сможет его называть фуксом, а магистерские промоции он всегда пройдет вне очереди как очень старый кандидат. Чтобы же он не позабыл, где появился на свет (ведь с таким бродягой, как его многоуважаемый отец, это может легко случиться), я предусмотрительно велел приписать к его имени эпитет Lipsiensis (лейпцигский. — *Я. С.*). Следовательно, уже имеются, по крайней мере, все предпосылки для того, чтобы дорогой сыночек стал бы еще более ученым, чем его отец, и на сем я говорю аминь», — так писал Вейсе Эвальду Гротгусу [92, S. 383].

Пророчество Вейсе сбылось: молодой Христиан Иоганн Дитрих пошел путем ученого. Правда, впоследствии, находясь в Италии, он сменил свое громоздкое тройное имя на эллинизированную форму немецкого имени Дитриха, и в историю науки вошел Теодор Гротгус.

Из Лейпцига семья Гротгуса отправилась в Карловы Вары, а в ноябре мы встречаем ее в Гамбурге. Состояние здоровья молодого отца все ухудшалось, а вскоре после возвращения на родину, в сентябре 1786 г., он скончался.

Полуторагодовалый мальчик остался в Гедучах с матерью и старшей сестрой. Мы мало знаем о матери ученого. Известно, что после смерти первого мужа она еще два раза выходила замуж — за курситского лесничего Закена и за полковника Альбрехта. Она пережила не только своих мужей, но и своего сына, и скончалась в 1831 г. в возрасте 74 лет. Какое влияние оказала мать на духовное развитие сына и поощряла ли она его научные занятия, — об этом можно строить лишь догадки. Впрочем, данные о биографии Гротгуса вообще скудны. Достоверные сведения можно почерпнуть лишь в статьях его двух друзей: курляндского литератора, составителя известного биобиблиографического словаря писателей и ученых Прибалтики И. Ф. Рекке [84] и митавского аптекаря Г. Биддера [79]. Кроме того, мы располагаем архивными источниками и трудами самого Гротгуса. Но все же по этим материалам не всегда удается воссоздать важнейшие моменты жизненного пути ученого.

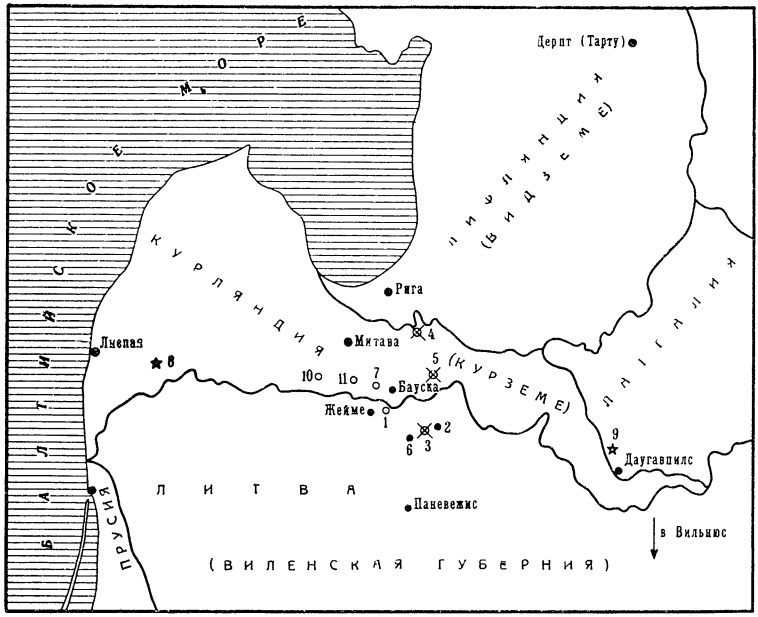
В детстве Гротгуса окружала культурная атмосфера, созданная покойным отцом. Мальчик рос в материнском имении почти без общения со сверстниками, среди книг отцовской библиотеки и предметов отцовского кабинета

натуралий, в котором, «правда, не было ничего необыкновенного, но все же имелись некоторые интересные раковины, продукты животного и растительного мира, шлифованные агаты и небольшие мраморные плитки наряду с янтарем и другими так называемыми редкостями» [75, S. 59]. Уже мальчиком Гротгус увлекся естественнонаучными занятиями, которые начались с изготовления красок. Мальчик имел большую склонность к живописи и рисованию, но в глухой деревне не было нужных красок, и тогда он сам взялся за их изготовление. Из растительных материалов и минеральных солей он сумел сделать кое-какие краски, воспользовавшись прописями известного французского руководства по крашению Элло, которое нашел среди книг отца.

Химическим занятиям способствовало и знакомство молодого Гротгуса с его сверстником Генрихом Биддером. Биддер (1783—1833), ставший впоследствии известным врачом и аптекарем в Митаве, медицинским инспектором Курляндской губернии, сыграл немаловажную роль в жизни Гротгуса. Рано осиротев, Биддер еще мальчиком стал подмастерьем в Митавской аптеке, где усвоил премудрости химии. Вероятно, болезненного с раннего детства Гротгуса часто возили в Митаву по врачам и в аптеку, и где-то здесь состоялось знакомство молодого барона с аптекарским подмастерьем. Мальчики подружились, сообща ставили эффектные опыты со ртутью, пользуясь настольным химико-фармацевтическим руководством Виглеба, которое имелось у Биддера. В руки молодого Гротгуса попали и другие книги по химии. Из сочинений З. Ф. Гермбштедта, популяризатора учения Лавуазье в Германии, он почерпнул первые теоретические представления. Влечение к химии стало серьезным.

Но у себя дома Гротгус мог заниматься химией лишь втайне: его домашний наставник, мало сведущий в естественных науках, всякий химический эксперимент отождествлял с алхимическими занятиями[2] и настрого запретил своему воспитаннику экспериментировать, а все найден-

[2] Кстати говоря, опасения наставника были не так уж беспочвенны. Именно в те годы в Курляндии алхимические занятия получили широкое распространение, ими увлекались и елгавские масоны, и приезжавшие туда авантюристы Кальостро и Кавалло; даже известный в истории латвийской культуры пастор Стендер-старший, автор первого популярно-научного труда на латышском языке (1774), оставил обширную рукопись о поисках философского камня (1794).



Карта-схема мест Прибалтики, связанных с жизнью и деятельностью Гротгуса

1 — Имение Гедучи (Геддуц, Гедучяй); *2* — Биржай — город, уездный центр; *3*, *4*, *5* — Смардона (Шморданъ, Ликенай), Балдоне и Барбеле, сероводородные источники; *6* — Дауджгиряй (Даудзогир), имение сестры Гротгуса; *7* — имение Рундале, старый центр земель, принадлежащих роду Гротгусов, с 1735 г. — летняя резиденция герцогов Биронов; *8* — Рауда (Рауден), место падения „метеорной бумаги"; *9* — Ликсна, место падения каменного метеорита (1820); *10* — Лиелберкене, имение деда Гротгуса по отцу; *11* — Галамуйжа, родина матери ученого, имение второго деда

ные препараты уничтожал. Прав Рекке, говоря, что «избранный метод воспитания [Гротгуса] явно не соответствовал его любознательности» [84, S. 121]. Образование носило исключительно гуманитарный характер, поощрялись занятия на рояле, развивался музыкальный талант мальчика, который он унаследовал от отца. Игра на прекрасном зильбермановском инструменте осталась любимым занятием Гротгуса на всю жизнь.

Последним из домашних учителей Гротгуса был немецкий литератор Я. А. Бреннеке, получивший впоследствии «сомнительную известность» своей книгой: «Библийское

доказательство того, что Христос после распятия еще 27 лет странствовал по земле». Это был, по-видимому, человек со странностями, но обладавший большой эрудицией и знаниями языков. Бреннеке учил Гротгуса новым и древним языкам, пробудил его интерес к филологии, литературе, философским вопросам. Правда, занятия с Бреннеке продолжались не более года. Уже весной 1803 г. восемнадцатилетнего Гротгуса снарядили в большое путешествие в Западную Европу.

Первой его остановкой был Лейпциг. Зачисленный в университете этого города со дня рождения, Гротгус 17 мая 1803 г. стал здесь студентом de facto. Однако в этом городе он задержался недолго. Лейпциг, ставший впоследствии значительным центром химии, местом деятельности Эрдманна, Кольбе, Оствальда, Вислиценуса, Бекмана, Ганча, в то время начинающему химику не мог дать ничего. Правда, еще в 1699 г. здесь была учреждена ординарная профессура по химии, но за столетие не смогли обеспечить ни лабораторных помещений, ни приборов, ни реактивов. Профессор химии Х. Г. Эшенбах (1753—1831) отставал от науки на целые десятилетия; немногим превосходил своего коллегу профессор физики К. Ф. Гинденбург. Естественно, что лекции этих профессоров не могли заинтересовать Гротгуса, и осенью 1803 г. он поехал дальше, в Париж — тогдашний центр мировой науки.

Здесь Гротгус попал в знаменитую Политехническую школу, учрежденную в 1794 г. решением якобинского Конвента по проекту Фуркруа и Монжа. Хотя школа предназначалась для подготовки военных и гражданских инженеров, крайне необходимых молодой республике, вскоре она стала и важнейшим научным центром, где велись замечательные исследования по математике, физике, химии. Достаточно вспомнить, что в Политехнической школе преподавали лучшие ученые Франции: Монж, Лагранж, Бертолле, Гитон де Морво, Шапталь, Воклен, Фуркруа, а их воспитанниками были Ампер, Араго, Био, Гей-Люссак, Карно, Коши, Малюс, Пуассон и др. Такая концентрация величайших умов эпохи говорит за себя! Школа была прекрасно обставлена, размещалась в бывшем дворце Бурбонов с 40 залами и амфитеатром, имела превосходные химические лаборатории, физические кабинеты, коллекции, библиотеку. Гротгусу разрешили посещать лекции в качестве вольнослушателя. Среди ученых, которых слушал

Гротгус в Париже, Рекке (очевидно, со слов Гротгуса) называет имена Бертолле, Воклена, Гаюи, Галле, Ассенфратца, Дефонтена и, прежде всего, Фуркруа. Лекции Фуркруа, по отзыву Гротгуса, «были еще яснее, изящнее, живее и привлекательнее его писаний» [84, S. 122]. Список перечисленных Рекке ученых говорит о том, что Гротгус занимался не только в Политехнической школе, где преподавали Бертолле, Фуркруа, Воклен, но посещал и лекции в Музее естественной истории (Гаюи), медицинском факультете (Галле), Jardin des Plantes (Дефонтен). Парижские занятия Гротгуса продолжались почти год.

Говоря о парижских учителях молодого курляндца и о влиянии французской науки на эволюцию его научных интересов, надо, конечно, начать с Фуркруа (1755—1809) — прославленного педагога, блестящего популяризатора и пропагандиста антифлогистического учения, превосходного систематика, автора образцового учебника «Systhème des connaissances chimiques». Фуркруа был одним из инициаторов реорганизации системы образования и научных исследований после Французской революции, а при Наполеоне возглавлял дело народного просвещения. Будучи прежде всего систематиком и педагогом, Фуркруа всегда стремился к наглядному популярному изложению научных принципов. Именно в пояснительно-методических целях он предложил свою теорию гальванического разложения воды. Да и вообще проблеме электролиза воды Фуркруа уделял немало внимания, и позволительно думать, что из его лекций Гротгус впервые узнал о затруднениях, препятствующих разработке этой проблемы. Первый научный труд молодого прибалтийского ученого был посвящен именно ей.

Сильное влияние на Гротгуса оказал также К. Л. Бертолле (1748—1822). Гротгус применил учение Бертолле о химическом равновесии при создании представлений о нарушении электромолекулярного равновесия, о разрушении и воссоединении электромолекулярных цепочек под влиянием внешних воздействий. Труд Бертолле «Essai de Statique chimique» (1803) наиболее часто цитируется в статьях Гротгуса.

Из других французских химиков Гротгусу, по-видимому, был близок Л. Н. Воклен (1763—1829), помогавший ему при проведении первых экспериментальных ра-

бот, а также молодой Ж. Л. Гей-Люссак (1778—1850), в то время репетитор Политехнической школы.

Идейная устремленность, стиль, слог Гротгуса, отдельные высказывания в его трудах подтверждают, как много обязан своим французским учителям молодой химик. Гротгуса вполне можно считать воспитанником французской научной школы, хотя непосредственные связи с Францией во второй половине его жизни прервались.

В Париже Гроттус настолько увлекся научными занятиями, что его слабый организм не выдержал и он заболел изнурительной лихорадкой и расстройством нервной системы. К тому же надвигалась политическая гроза. Как раз во время пребывания Гротгуса в Париже первый консул Бонапарт провозгласил себя императором Наполеоном I, а события последующих месяцев обострили отношения между новым императором французов и Россией; в любой день могла разразиться война. Гротгус как российский подданный был вынужден покинуть Париж.

В сентябре 1804 г. он выехал в Марсель, а оттуда кораблем отплыл в Италию. Поездка из порта Ливорно в Рим была длительной и опасной, так как свирепствовала желтая лихорадка и путешественники дважды подверглись карантину. Из Рима Гротгус сразу же поехал в Неаполь, чтобы восстановить здоровье на солнечном побережье Неаполитанского залива.

В Неаполе Гротгус пробыл весь 1805 г. Эта пора оказалась исключительно полезной и для его здоровья, и для оформления его научных интересов. В Неаполе молодой Гротгус жил вместе со своими земляками — Ф. Г. Зульцером, лейбврачом последней курляндской герцогини Доротеи, и сестрой герцогини Элизой фон дер Рекке, довольно популярной немецкой поэтессой своего времени. Экстравагантная, отличавшаяся большим тщеславием, фон дер Рекке настойчиво искала знакомств среди прославленных людей. Неизменным ее спутником был сентиментальный немецкий поэт Х. А. Тидге, автор известной дидактической поэмы «Урания», излагающей концепцию мироздания И. Канта. Рекке и Тидге старались создать себе репутацию законодателей интеллектуальной жизни, приглашали к себе вельмож, философов, ученых. Их постоянными гостями в Неаполе в 1805 г. были Гумбольдт, Гей-Люссак и немецкий геолог Бух. Эта тройка выдающихся ученых прибыла в Неаполь в связи со слухами о предстоящем

повышении вулканической активности в этом районе. Вряд ли подлежит сомнению, что здесь состоялось знакомство молодого любителя наук Теодора Гротгуса с прославленными естествоиспытателями. Беседы с ними, вероятно, привлекли внимание Гротгуса к изучению газов, чем он занялся впоследствии. Гротгус был одним из 30 членов экспедиции Гумбольдта и Буха, взошедшей в августе 1805 г. на кратер Везувия сразу же после первого извержения; второе извержение Везувия последовало в октябре.

Гротгус совершил несколько экскурсий и на вулканический остров Искья в поисках редких минералов. В эту пору его очень занимало эффектное зрелище свечения южного моря и свечения светлячков; к анализу причин биолюминесценции Гротгус неоднократно возвращался в своих научных трудах, вспоминая юношеские впечатления на Тиренском побережье.

В Неаполе Гротгус познакомился с англичанином Томсоном (или Томпсоном), лейбврачом главы реакционного правительства королевства обеих Сицилий сэра Эктона и хранителем знаменитых неаполитанских естественно-научных и вулканологических коллекций[3]. Томсон, помимо врачебного дела, увлекался минералогией и гальваническими опытами. По-видимому, он питал к Гротгусу симпатию, так как представлял для занятий юноши различные минералы и препараты, в том числе даже яды из коллекции покойного профессора Фонтана. От него Гротгус получил и хорошую гальваническую батарею.

Италия была родиной гальванизма, и новая занимательная отрасль не могла не привлечь Гротгуса. В те месяцы на всю Италию прогремело имя пизанского профессора Паккиани. Сей ученый муж при электролизе загрязненной (как оказалось впоследствии) воды наблюдал образование соляной кислоты и поспешил с неслыханной помпой оповестить мир ученых с своем «великом открытии» — превращении воды в соляную кислоту. Почти во

[3] Некоторые биографы Гротгуса говорят о его знакомстве со «знаменитым английским ученым» Томсоном. Среди современных Гротгусу британских ученых, действительно, было немало Томсонов, но тот Томсон, с которым общался Гротгус, даже не упоминается в обширном «Dictionary of National Biography» (London, 1898). Нам удалось установить, что знакомый Гротгуса умер в 1808 г., завещав свои минералогические коллекции и состояние Эдинбургскому университету (Tilloch's Magazine, **30**, 368, 1808).

всех странах ученые занялись проверкой этих опытов, оказавшихся совершенно несостоятельными. Не мог подтвердить «результата» Паккиани и молодой Гротгус. Зато он тщательно провел многочисленные опыты по гальваническому разложению растворов электролитов. Существенно новых явлений Гротгус при этом не открыл, но в ходе исследований заинтересовался самой природой наблюдаемых явлений и особенно парадоксом «химического дальнедействия» при электролизе, т. е. пространственно обособленным выделением газообразных водорода и кислорода на разноименных полюсах тока. Это явление было загадкой для современников, и над ее разрешением бились ведущие ученые того времени.

Двадцатилетнему Гротгусу впервые удалось дать наглядную трактовку электролиза, объясняющую пространственно обособленное появление продуктов и согласующую наблюдаемые в опытах явления с атомным учением. Теория электролиза Гротгуса была изложена в первом сочинении молодого ученого: «Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution a l'aide de l'éléctricité galvanique» (О разложении посредством гальванического электричества воды и растворенных в ней веществ), которое прославило имя автора. Этот труд был написан в Неаполе в сентябре 1805 г., в период затишья между двумя извержениями Везувия. Издан он был отдельной брошюрой на французском языке три месяца спустя в Риме, куда в ноябре месяце прибыли Гротгус, Элиза фон дер Рекке и Тидге, покинувшие Неаполь накануне высадки там английских войск.

Брошюра получила широкий резонанс в Италии, где занятия с вольтовым столбом были своего рода национальным увлечением; содержание ее подробно изложено в римской публичной газете «Efemeridi di Roma». Вскоре труд Гротгуса стал известным и за пределами Италии. Молодой автор направил несколько экземпляров брошюры в Париж своему учителю Фуркруа. Хотя в ответном письме Фуркруа довольно сдержан (он обещает лишь внимательно прочесть сочинение и передать экземпляр брошюры профессору Гаюи [92, S. 383]), однако сочинение Гротгуса, по-видимому, не оставило его равнодушным. Это видно из того, что мемуар дословно перепечатан в апрельском номере журнала «Annales de chimie». В свою очередь Томсон переслал брошюру в Англию, и вскоре ее перевод

появился в английских журналах. Наконец содержание статьи (правда, с весьма критическими замечаниями) изложено в немецком журнале Гелена, а сама брошюра в 1806 г. еще раз переиздана на французском языке на родине ученого в Митаве. Все это сразу же сделало известным имя Гротгуса в ученых кругах, и молодой прибалтийский барон, приехавший за границу для изучения азов науки, стал рассматриваться как серьезный ученый.

Но сам он жадно продолжал учиться: в Риме занимался математикой у аббата Пессути (бывшего профессора лицея в Петербурге), в совершенстве изучив с ним итальянский язык, посещал лабораторию профессора Доменико Морикини (1773—1836), итальянского ученого, установившего наличие плавиковой кислоты в зубах животных и обнаружившего магнетизирующие свойства ультрафиолетового света (последнее открытие Морикини впоследствии опроверг Гротгус [16, S. 335]).

В Риме Гротгус занялся изучением влияния среды на продолжительность и интенсивность свечения светлячков. Оказалось, что «иванов червячок» светится под водой несколько часов, в масле же быстро затухает, так же как и в водороде, углекислом газе и азоте; но если светлячка вытащить из газа сразу же после затухания и перенести в атмосферу чистого кислорода, свечение возникает вновь [3, p. 38]. Это было одно из первых наблюдений, позволявших выявить определяющую роль кислорода в явлении биолюминесценции, в основе которой, как известно теперь, лежат окислительные химические процессы.

Гротгус выехал из Рима в июне 1806 г. и вскоре после этого расстался со своими спутниками Элизой фон дер Рекке и Тидге. Они сразу же отправились в Швейцарию, а Гротгус делал остановки во Флоренции, Милане, Турине и лишь в конце 1806 г. выехал в Париж. На обратном пути между Миланом и Турином осенней ночью на молодого ученого напала банда разбойников. Он потерял при этом налете все научные коллекции, собранные в Италии, и еле спас свою жизнь.

Как Гротгусу удалось устроиться в Париже, мы не знаем. Надо полагать, что в 1807 г. его встретили в Париже уже не как новичка, а как ученого с известной репутацией. Вероятно, он продолжал посещать лекции в Политехнической школе, но одновременно проводил и самостоятельные эксперименты. Гротгус изучал занимательные яв-

ления, связанные с люминесценцией спиртового раствора фосфора; он пытался выделить новый вид газа, образующийся при взаимодействии фосфора и едкой щелочи в спиртовой среде (по-видимому, это была какая-то смесь фосфинов) [3]. В лаборатории Воклена Гротгус окислял азотной кислотой различные растительные продукты, в том числе эфирные масла, получая при этом бензойную кислоту. На основании этих опытов Гротгус подверг сомнению существование пробковой кислоты [7].

Наиболее значительное исследование парижского периода — это выяснение роли гальванического электричества в образовании металлических дендритов [2]. Здесь Гротгус попытался перенести — и небезуспешно — свою теорию электрохимических явлений на явления чисто химические, а именно, на окислительно-восстановительные процессы, на процессы вытеснения из раствора одного металла другим. Описываются, между прочим, электрохимическое окисление «белого индиго» у цинкового (положительного) полюса в синее индиго и обратное химическое превращение, происходящее при изменении знака полюсов [2, р. 18]. Это — если не самое первое, то одно из первых наблюдений по органической электрохимии, благодаря чему Гротгус нередко именуется пионером органической электрохимии [4].

Сочинение Гротгуса о металлических дендритах высоко оценил Гей-Люссак в своем официальном докладе, который он сделал как председатель комиссии по присуждению Наполеоновской золотой медали за лучшую работу в области гальванизма [5]. Наполеоновская медаль за 1807 г., правда, досталась Дэви, но Гротгус был избран почетным членом Парижского гальванического общества. В 1808 г. он стал также членом-корреспондентом Туринской академии наук и художеств.

Осенью 1807 г. Гротгус выехал из Франции домой. Его путь лежал через Мюнхен, Вену, Варшаву. Нас может особо интересовать пребывание Гротгуса в Мюнхене. Ведь в Мюнхене в то время работал академик Баварской академии наук, замечательный немецкий электрохимик Иоганн Вильгельм Риттер (1776—1810). Этот необыкновенно талантливый, оригинальный и пылкий исследователь, умерший в 34-летнем возрасте, безусловно, был одной

[4] М. Дж. Аллен. Электродные процессы в органической химии. Л., 1961, стр. 5.

[5] Le Moniteur, 14 Janv. 1808.

из наиболее выдающихся личностей своей эпохи [88, стр. 65—90]. Он открыл ультрафиолетовые лучи спектра, поляризацию гальванических элементов, создал предпосылки для изобретения электрохимического аккумулятора, выдвинул ряд смелых и далеко идущих предположений, объясняющих химические и электрохимические явления. Однако, увлекшись натурфилософией и мистикой Новалиса, Риттер скомпрометировал себя в глазах естествоиспытателей того времени; вплоть до эпохи Оствальда его личность и идеи были преданы почти полному забвению. Как мы увидим далее, Риттер и Гротгус были и идейными спутниками, и противниками. Многие идеи Гротгуса перекликаются с идеями Риттера, но подход ученых к конкретным явлениям во многом диаметрально противоположен. Весьма вероятно, что в 1808 г. в Мюнхене произошла их встреча; однако натурфилософия Риттера не оказала решающего влияния на юношу. В своих более поздних сочинениях Гротгус, хотя и ссылается на Риттера и говорит о том, что «его утрату еще долго будет оплакивать наука», в общем же оценивает идеи Риттера довольно сдержанно.

В Мюнхене состоялось знакомство Гротгуса и с А. Ф. Геленом, издателем известного немецкого журнала по физике и химии, куда Гротгус впоследствии направлял свои статьи. Вероятно, не без содействия этого ученого в 1814 г. Гротгус был избран членом-корреспондентом Мюнхенской академии наук.

И вот, после долгих скитаний, в самом начале 1808 г. Гротгус вернулся на родину, в имение Гедучи. С тех пор он уже не покидал пределов России и с ведущими учеными Европы общался только путем переписки. Более того, не часто он выезжал и из Гедучей. Начался второй период жизни Гротгуса, не менее богатый научными достижениями и открытиями, но менее примечательный внешними событиями.

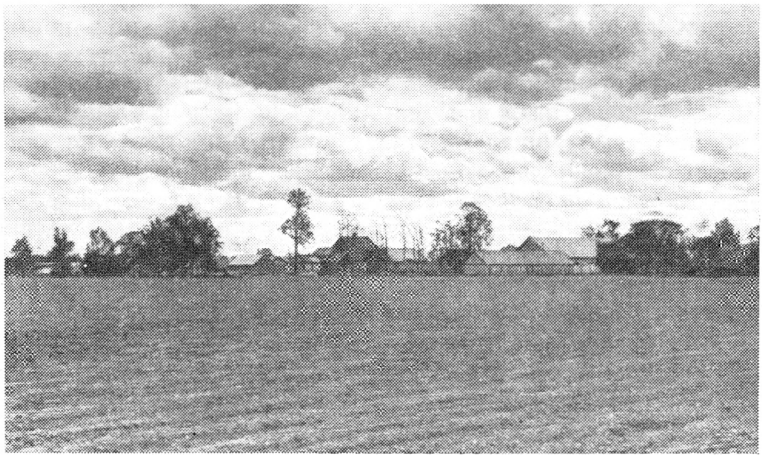
Что же можно сказать о пятилетнем пребывании Гротгуса за границей? За эти годы он не получил ни систематического образования, ни ученых степеней, не кончал университетов, не прошел научной школы. Но он соприкоснулся с европейской наукой того времени, познакомился с ее ведущими представителями, уяснил наиболее злободневные проблемы, стал свидетелем и участником научных споров. Гротгус преуспел в самообразовании, многого достиг в науке и, конечно, далеко вышел из круга рядовых

любителей науки, которыми столь богата его эпоха. Выехав любознательным юношей, он вернулся зрелым исследователем, способным самостоятельно ставить сложные опыты. Уже в ту пору определился круг его основных интересов — явления электричества и света.

Можно задать вопрос: а почему все-таки Гротгус решил вернуться в Прибалтику, поселиться в уединенном имении и тем самым очутиться в неблагоприятной для научных занятий обстановке? Ведь немало прибалтийцев в то время покидало родину, становилось профессорами в Германии (вспомним Лодера, Бэра, Зеебека). Гротгус был восходящей звездой в науке, и ему, вероятно, нетрудно было бы получить официальное место в каком-либо учебном заведении Италии или Германии. Следует полагать, что решение Гротгуса обусловлено неважным состоянием его здоровья и отчасти политической обстановкой в Европе в беспокойную эпоху наполеоновских войн. Но Гротгус и на родине не бросил научной деятельности. После 1808 г. статьи и письма Гротгуса о его новых идеях или экспериментальных открытиях продолжают появляться то в одном, то в другом научном журнале, выходить в виде отдельных книг; его труды широко цитируются в научной периодике и учебниках. По сути дела, в Гедучах родились все основные труды Теодора Гротгуса, кроме первых трех работ.

Что же представляло собой местечко Гедучи, в котором прошла почти вся жизнь Гротгуса? Находится оно на севере Литвы, у самой границы Курляндии, на тех землях бывшей Ливонии, которыми когда-то магистр ордена наделил родоначальника семейства Гротгусов. В 1587 г. при урегулировании границы между Курляндским герцогством и Литвой часть этих земель — окрестности городка Жейме, включая имение Гедучи, — отошла к Литве. Но местное население успело перейти в протестантскую веру, и поэтому на протяжении последующих веков округ тяготел к соседней Курляндии, к близлежащим городам Митаве и Бауске. Этим обстоятельством, а также и родственными связями объясняется то, что Гротгус всегда считал себя курляндцем, хотя его имение территориально относилось к Литве, к Виленской губернии [6].

[6] В Вильнюсе существовал тогда крупный научный центр, но, как ни странно, Гротгус не был связан с этим центром; в вильнюсских изданиях того времени нам не удалось найти упоминания



Вид на бывший центр имения Гедучи

Имение Гедучи было расположено в очень глухом месте. Обширная возделанная низменность, заливные луга и поля, множество мелких речушек, образующих бассейн реки Лиелупе, ухабистые дороги, которые весной сами становятся речушками, силуэты ветряных мельниц на горизонте, покосившиеся деревенские избы, обросшие мхом, — вот что представляли собой Гедучи. Посреди всего этого некогда стоял барский дом, в котором жил и работал ученый. Это было полутораэтажное деревянное здание с мезонином, не отличавшееся особой роскошью. Вопреки распространенному мнению, Теодор Гроттус никогда не был владельцем имения. Имение Гедучи принадлежало матери ученого, которая сдавала его в аренду сыну, выплачивая ему, кроме того, ежегодно пятьсот альбертовских талеров на содержание [119, стр. 191].

В первые годы после возвращения из-за границы Гроттус энергично взялся за ведение хозяйства в надежде поднять свое благосостояние и улучшить положение гедучских крестьян. Гроттус относился гуманно и к окрестным крепостным крестьянам, что не так уж часто встречалось

о нем. Вероятно, это обусловлено тем, что Литва и Северная Прибалтика резко различались административными, культурными и историческими традициями, а Гроттус тяготел к Северу.

в его среде. Он проявлял заботу об их здоровье, сам лечил заболевших и даже выискивал для них новые лекарственные средства [37]. До сих пор народ хранит память о помощи Гротгуса крестьянину Ясюну. Однажды ночью, когда спала вся деревня, загорелась изба крепостного. Первым пожар заметил Гротгус, он объехал на коне деревню, разбудил людей. Когда же избу спасти все же не удалось, Гротгус взял двух детей крепостного крестьянина в барский дом и лично за ними присматривал (сведения получены от гедучского учителя Э. Дичмонаса).

Гротгус был внимателен к народным сказаниям, наблюдениям, иногда привлекал слуг в качестве лаборантов к своим экспериментам. Главным помощником Гротгуса был его крепостной слуга Петер, которому в своем завещании Гротгус дал вольную, наделив его фамилией Данкер. Однако чаще свои научные опыты Гротгус проводил один. Он располагал примитивными самодельными приборами, некоторыми оптическими приспособлениями, аптекарской посудой и реактивами, а также установками, привезенными из Парижа. Из обыкновенных питьевых стаканов и золотой фольги он мастерил лейденские банки, ловил лягушек и препарировал их для использования в качестве гальванометров, занимался стеклодувными работами, собирал газы в пневматические ванны над ртутью. Разумеется, и другим ученым той эпохи самим приходилось делать все необходимые приспособления, но в городах, где имелись лавки, мастерские, аптеки, осуществить это было куда легче, чем в уединенной сельской местности. Естественно, что экспериментальные данные, полученные в таких условиях, не всегда отличались высокой точностью. Очень часто в своих статьях Гротгус излагал лишь замысел эксперимента, не имея возможности его осуществить; иногда же благодаря остроумному подходу к опыту ему удавалось на основе несложных операций делать далеко идущие выводы.

Не лучше обстояло дело с научной информацией. Гротгус не только был лишен возможности встречаться с учеными, но даже обмен письмами был затруднен медленной работой почты того времени. Поблизости не было хороших библиотек; даже в Митаве имелись далеко не все новые книги и журналы по естествознанию. Гротгус выписывал ряд изданий для личной библиотеки; научные книги ему поставляли известные книготорговцы Риги. Однако эти

издания поступали в Гедучи с опозданием, а многие источники оставались Гротгусу вовсе неизвестны. Сам Гротгус признавал это: «Проживая в деревне и в стране, которая пользуется *лишь* литературой *других* стран, учитывая к тому же значительное отдаление этих стран, на деле я почти лишен возможности идти в ногу с наукой. Это усугубляется обстоятельством, что как-раз естественнонаучные труды в северо-восточной части Европы имеют наименьший спрос, следовательно, и к книготорговцам они поступают в наименьшем количестве и позднее всего. Поэтому я должен просить у ученой публики снисходительности в этом отношении и пожелать, чтобы она принимала бы лишь то, что я *сам* создал или намерен создать, не осуждая меня слишком строго в том, что я не знаком с *новинками* литературы, что в моем положении немыслимо» [21, S. 173].

Однако одиночество имело и свои положительные стороны. Оно предохраняло Гротгуса от чрезмерного воздействия крупных научных авторитетов, благоприятствовало развитию самостоятельного мышления. Оно избавляло от пустой траты сил на интриги, столь свойственные тогда официальным академическим кругам. Оно подстегивало честолюбивого ученого, придавало уверенность в собственных силах, позволяло отваживаться на дискуссии даже с такими учеными, как Дэви, Берцелиус. Живя в большом научном центре, Гротгус, возможно, не проявил бы свою индивидуальность так ярко. Но, с другой стороны, он не посмел бы выступать со столь самонадеянными, скороспелыми, порою заведомо рискованными идеями или во всяком случае не излагал бы их в печатных трудах. Заметим к тому же, что письма к коллегам вдалеке — основной источник наших сведений о взглядах Гротгуса. Критика со стороны официальных ученых кругов служила для Гротгуса стимулом в работе; его самобытный, неспокойный ум искал все новые доводы для опровержения своих оппонентов. Все это создавало творческую индивидуальность, без которой Гротгус не стал бы Гротгусом. Дело усугублялось еще мучительной болезнью, которой Гротгус страдал всю жизнь.

Перемену в привычном ритме жизни Гротгуса, в равномерном чередовании научных увлечений и припадков изнурительной болезни внес 1812 год. Еще незадолго до начала войны с Наполеоном случилось печальное происше-

ствие. В Гедучах расквартировался Ямбургский драгунский полк. 12 апреля пьяный майор Буткевич без всякого повода напал на Гротгуса, ранил ученого саблей в голову и в руку и не пощадил даже подоспевшей на помощь сыну 60-летней матери. Это ранение изувечило Гротгуса; он утратил подвижность четырех пальцев правой руки и уже никогда больше не мог играть на рояле с прежним совершенством [83, 92]. Это, безусловно, затрудняло ему и проведение научных экспериментов.

При подходе наполеоновских войск Гротгус бежал в Петербург; весьма вероятно, что он был связан с деятелями прусского национально-освободительного движения, которые спасались в России от преследований прусского правительства, находившегося под контролем Наполеона. В Петербурге Гротгус пробыл более полугода; он вернулся в Гедучи только к зиме, после изгнания неприятеля. В русской столице Гротгус познакомился с членом Петербургской академии наук Александром Николаем Шерером (1771—1824). «Именно здесь, — писал впоследствии Шерер, — между нами завязались сердечные узы искренней дружбы, которые непрерывно поддерживались постоянной перепиской и не были ничем омрачены» [79, S. 106].

Шерер — примечательная, но еще недостаточно оцененная личность в истории химии в России. Он был неплохим фармацевтом и химиком-аналитиком, но не в этом крылось его основное призвание. Шерер был прежде всего популяризатором, организатором, издателем, пропагандистом химии. Показав себя когда-то активнейшим проповедником учения Лавуазье в Германии, основателем кружка новой химии в Иене (1795), Шерер впоследствии стал автором первого оригинального учебника по химии на русском языке и издателем основанного им же в Петербурге научного журнала «Allgemeine nordische Annalen der Chemie, für die Freunde der Naturkunde und Arzneiwissenschaft, insbesondere der Pharmacie, Arzneimittellehre, Physiologie, Physik, Mineralogie und Technologie im Russischen Reiche».

Шерер отнесся к Гротгусу весьма благосклонно, их регулярная переписка продолжалась вплоть до кончины Гротгуса. В журнале Шерера «Allgemeine nordische Annalen der Chemie» было опубликовано значительное число заметок и статей Гротгуса. Начиная с 1813 г. Шерер пытался издавать «Allgemeine Nordische chemische Blätter»,

№ XIX.

Allgemeine
nordische Annalen
der Chemie
für
die Freunde
der Naturkunde und Arzneiwissenschaft,
insbesondere der Pharmacie, Arzneimittellehre, Physiologie, Physik, Mineralogie und Technologie
im
Russischen Reiche.

Herausgegeben
von
Alexander Nicolaus Scherer.

Siebenten Bandes erstes Heft.
Mit einem Kupfer. 1821

St. Petersburg.
Im Verlage des Herausgebers;
gedruckt in der Buchdruckerei der besondern Kanzellei
des Ministeriums des Innern.

Обложка журнала, в котором напечатано много статей и заметок Гротгуса

сборники трудов, предназначенные для ознакомления немецких химиков с достижениями русских ученых. Правда, свет увидел лишь первый сборник (Галле, 1817). Это издание не отмечено историками науки, хотя оно интересно как материал к истории русско-немецких научных связей. Для нас же этот сборник важен тем, что сочинения Гротгуса составляют основную часть его содержания. Эти статьи Гротгуса о фосфоресценции, о горении, о кислотности и основности и т. д. написаны либо еще в Петербурге, либо тотчас же после возвращения в Гедучи (1813), они являются вехой в развитии теоретических взглядов Гротгуса, переходной ступенью от первых статей 1805—1807 гг. к замечательному труду 1818 г.

Гротгус получал от Шерера светящиеся камни для своих исследований по фосфоресценции [7]. В свою очередь по просьбе Шерера Гротгус провел тщательное обследование и химический анализ Смардонского (Шморданского) серного источника, находящегося недалеко от имения ученого. Результаты этого исследования вошли в составляемый Шерером «Опыт систематического обзора целебных источников государства Российского» (1820 г.). Следовательно, и петербургский период жизни, о котором до последнего времени в биографиях ученого даже не упоминалось, не прошел бесследно для научной деятельности Гротгуса.

Знаменательным моментом в жизни Гротгуса было избрание его профессором Дерптского университета. В 1814 г. с кафедры химии и фармации ушел в отставку известный фармацевт Д. Г. Гриндель (1776—1836), которого Гротгус именует своим другом. Г. Ф. Паррот, основоположник и первый ректор Дерптского университета, предложил избрать на освободившуюся вакансию Теодора Гротгуса. Мы увидим далее, что Паррот сам занимался электрохимией, хорошо знал и ценил сочинения Гротгуса. Кроме того, Паррот имел весьма либеральные воззрения, был активным борцом за раскрепощение крестьян, за просвещение. Он не посчитался с тем, что Гротгус не имел ни законченного высшего образования, ни докторской степени. Зная его как замечательного ученого, Паррот заступился за «гедучского отшельника». Исход голосования

[7] Минералы для этих опытов Гротгус приобретал также в петербургской лавочке торговца камнями и минералами Эттера.

в совете университета 3 июня 1814 г. был в пользу Гротгуса — он получил 15 голосов за и лишь два голоса против. Однако по состоянию здоровья ученый колебался принять на себя обязательство, предусматриваемое последним указом министра Разумовского, — отслужить на должности профессора шесть лет. Гротгус попросил причислить его к категории иностранцев, на которых это требование не распространялось, мотивируя просьбу тем, что он родился в Лейпциге, провел много лет за границей и имеет там множество родственников. Однако пока велись переговоры, вакантную кафедру занял профессор Ф. Гизе из Харькова [8].

Не получив признания в Дерпте, Гротгус сблизился с научными кругами Митавы, находящейся всего в 50 верстах от Гедучей. В столице Курляндии в те годы кипела научная жизнь, и Гротгус стал деятельным ее участником.

Развитие естественных наук в Митаве (Елгаве) за пятидесятилетие (1775—1825) — занимательная, но малоосвещенная страница истории науки Прибалтики. В указанную эпоху здесь работало несколько крупных ученых, зарождался серьезный научный центр, развитию которого помешали различные неблагоприятные факторы [105].

Еще последний курляндский герцог Петр Бирон намеревался открыть в Митаве университет с четырьмя факультетами. Однако для учреждения университета в герцогстве, находившемся тогда в вассальной зависимости от католической Польши, требовалась санкция римского папы, а от последнего было трудно ожидать разрешение на открытие лютеранского богословского факультета. Поэтому герцог создал в 1775 г. Academia Petrina — полугимназию, полууниверситет. Это училище обладало многими правами и привилегиями высшего учебного заведения, но более сжатыми программами и сроками обучения, и не имело права присуждения академических званий. Академия размещалась в роскошном здании (сохранившемся и поныне), располагала неплохой библиотекой, довольно богатым физическим и астрономическим инструментарием. Здесь проводились довольно значительные работы по астрономии и математике [118]. Из профессоров академии назовем: И. Я. Фербера (1743—1790), ученика Линнея, одного из крупнейших минералогов своего времени, члена-корреспондента Берлинской, Петербургской и Тосканской академий наук; астронома В. Г. Ф. Бейтлера (1745—1811), основоположника обсерватории в Митаве, члена Берлинской и Петербургской академий наук; профессора И. М. Г. Безеке (1746—1802), автора ряда книг по биологии и химии, профессора И. Г. Грошке (1760—1826), почетного члена Медико-хирургической академии в Петербурге, переводчика сочинений Клапрота на английский язык. К работе в академии неоднократно, но безуспешно пытались привлечь великого Канта, немецкого просветителя Гердера и других выдающихся людей того времени.

[8] Центр. гос. истор. архив Эст. ССР, ф. 402, оп. 2, д. 7954; см. также [119].

После присоединения Курляндии к России, в 1795 г., Екатерина II поручила разработать план преобразования академической гимназии в университет. Вскоре, однако, начались ссоры относительно местонахождения нового университета: в Митаве или в Дерпте. Указом Павла I (1800) вопрос был решен в пользу Митавы. Особая комиссия (в которую, кстати, входил дядя Гротгуса) уже приняла для нового университета здание, библиотеку, приборы и прочий инвентарь Петровской академии, были назначены профессора и деканы факультетов, даже намечена дата торжественного открытия — 29 июня 1801 г. Однако убийство Павла свело на нет все эти планы. Александр I распорядился о перенесении университета в Дерпт, который занимал центральное положение в Прибалтике и был связан с Россией более тесно.

Понятно, что после этих событий митавские деятели заняли оппозицию по отношению к вновь учрежденному Дерптскому университету, пытаясь отстоять научное лицо Митавы. Академическая гимназия была расширена, возникли даже проекты создания при ней анатомического театра и химической лаборатории. Однако честолюбивым замыслам митавских профессоров не суждено было претвориться в жизнь. В 1806 г. был определен новый устав Петровской академии, сделавший ее губернской гимназией с некоторыми привилегиями. Правда, оставшиеся учителя сохранили звания профессоров, это не меняло положения — Петровская академия перестала существовать как высшее учебное заведение.

Однако в Митаве оставалось немало образованных естествоиспытателей — профессора Бейтлер, Грошке, врачи Шиман, Биддер, Экгоф; здесь начали свою деятельность молодой Эйхвальд и Купфер, ставшие в дальнейшем петербургскими академиками. Более того, в 1813 г. профессором математики и астрономии в Митавской гимназии стал известный метролог, член-корреспондент Петербургской академии наук Магнус Георг Паукер (1787—1855). Паукер был крупным авторитетом по вопросам обработки наблюдений и математической статистики, одним из первых ученых, осознавших значение теории наименьших квадратов для обработки данных эксперимента, в частности в метрологии.

Паукер сразу сделался патриотом Митавы и энергично взялся за возрождение научной славы города. При его деятельном участии в 1817 г. было создано научное общество, получившее несколько несоответствующее название — Курляндское общество любителей словесности и художеств (Kurländische Gesellschaft für Literatur und Kunst). Это общество, согласно уставу, должно было развивать деятельность в трех сферах: 1) историко-литературной; 2) чисто научной и 3) просветительной. Насколько обширными были замыслы общества на поприще чистой науки, красноречиво говорит следующая выдержка из устава общества:

«В отношении чисто научной деятельности Общество намерено не только объединить разобщенные научные и художественные труды своих прибалтийских членов, объединить их усилия для общей цели и активизировать деятельность отечественных ученых. Оно ставит перед собой задачу расширить общественные слои, участвующие в этих стараниях и интересующиеся ими, распространяя научное сознание и рвение среди образованной публики, знакомя ее с важными, полезными для общественной жизни результатами учености.

Труды, преследующие эту цель, будут напечатаны в ежегодно появляющихся «Сочинениях или Анналах». Здесь преимущественно будут приниматься трактаты большого размера, пытающиеся сделать отвлеченные истины и глубокомысленные исследования общеполезными и применительными для гражданской жизни... Темой для печатаемой в Анналах статьи может быть избрана любая область человеческого знания, все же особо следует выделить: все области естествознания, землеописание и народоописание времен древних и новых, трактаты о торговле, мореплавании и военном деле и т. д., технологию, сельское хозяйство, статистику, историю государств и культуры, языкознание, поэзию и изящные науки вообще, музыку, живопись, скульптуру, строительное искусство и т. д. Между тем и чисто научные или спекулятивно-теоретические сочинения членов общества, интересные лишь для специалиста данной области, будут приняты от них с благодарностью как ценное свидетельство научных стремлений, особенно, если в них будут содержаться оригинальные новые открытия или существенные обобщения и расширения наук» [105].

В начале существования общества естественнонаучное направление было чуть ли не преобладающим в его работе, так как непременным секретарем общества в 1817—1821 гг. был Паукер. Как уже говорилось, он стремился в какой-то мере противопоставить Митаву Дерпту, сплотить вокруг Митавы лучшие научные силы Северной Прибалтики. В первое время Паукера поддерживали митавские ученые, продолжавшие хранить некоторую оппозицию по отношению к Дерпту еще со времен разногласий по поводу местонахождения университета. Это относится, например, к И. Ф. Рекке (1764—1846), статскому советнику, директору Курляндского провинциального Музея, составителю известного словаря прибалтийских литераторов и будущему биографу Гротгуса.

Членами Курляндского общества стали выдающиеся ученые-естествоиспытатели и просветители Прибалтики — К. Бэр, В. Струве, Д. Г. Гриндель, Г. Паррот, Э. Эйхвальд, А. Крузенштерн, И. Х. Броце, Г. Меркель, О. Гун и др. Почетными членами общества состояли великий математик Ф. Гаусс, немецкий анатом и антрополог И. Ф. Блуменбах, историки Н. Карамзин и Л. Герен и др.

Одним из наиболее активных деятелей Курляндского общества любителей словесности и художеств с 1817 г. стал Теодор Гротгус. Он неоднократно докладывал о своих научных открытиях на заседаниях общества, входил в состав комиссий, дававших заключения о полезных изобретениях, например о новом средстве предохранения крыш от пожаров. Собственно говоря, помимо Паукера и Эйхвальда, Гротгус был наиболее ярким представителем естественнонаучного крыла общества и крупнейшим ученым, непосредственно и активно участвовавшим в его жизни.

Не случайно первый том «Ежегодника общества» (Jahresverhandlungen der Kurländischen Gesellschaft für Lite-

ratur und Kunst) после официальных материалов открывается пространным (на 75 страниц) сочинением именно Теодора Гротгуса; это — знаменитый мемуар о химическом действии электричества и света [34] и приложения к нему [35—37]. Издатель «Ежегодника» хотел придать своему детищу характер первоклассного научного издания. И действительно, это издание (в свет вышло лишь два тома) не уступает трудам любой провинциальной академии наук Европы. Труды Гротгуса, Паукера, Эйхвальда, Шимана, Зандта и др. написаны на высоком научном уровне. Тут же мы находим и письмо Ф. Гаусса, в котором великий вычислитель приводит свои расчеты по построению правильного 257-угольника.

Однако вскоре к Паукеру охладело большинство членов общества, не понимавших сугубо научных трактатов и интересовавшихся в основном краеведением, а не наукой. Труды, достойные академии наук, оказались не под силу провинциальному обществу, а распространения за рубежом, в среде специалистов они не получили. Выпуск первых двух томов расстроил финансовое положение общества, и Паукер в 1821 г. подвергся яростным нападкам со стороны большинства членов и покинул пост секретаря. Само же общество, просуществовавшее после этого еще 120 лет (до 1939 г.), утратило облик объединения естествоиспытателей, занимаясь в последующем уже больше краеведением. После 1820 г. Митава постепенно утратила значение естественнонаучного центра, и для Северной Прибалтики таковым стал исключительно Дерпт.

Однако этот кратковременный подъем и стремления близких ему людей глубоко тронули Гротгуса. Это выразилось в его решении завещать все свое состояние Курляндскому обществу словесности и художеств. Гротгус часто бывал в Митаве, обрел здесь близких друзей. Среди них были историк Рекке — член-корреспондент Петербургской академии наук, почетный член Московского университета и многих обществ различных стран; врач и исследователь местных минеральных вод Шиман; молодой биолог Эйхвальд (в библиотеке последнего, переданной впоследствии Петербургской академии наук, сохранились книги с дарственными надписями Теодора Гротгуса) и, наконец, товарищ детства Гротгуса Генрих Биддер [9]. В Куммераусской

[9] В Центральном историческом архиве Латвийской ССР обнаружен ряд рукописей Гротгуса (письма, статьи и т. д.), направлен-

Митавский врач и аптекарь Генрих Биддер, друг Гротгуса

аптеке, принадлежавшей тогда Биддеру, выполнены некоторые исследования Гротгуса, изготовлены препараты и приборы для его работ. В частности, в аптеке Биддера Гротгус разработал в 1819 г. свой метод замораживания жидкостей путем ваккумного испарения серного эфира [40].

Здесь Гротгус нашел и своего единственного ученика. Аптекарским подмастерьем Биддера с 1816 по 1819 г. состоял Генрих Розе (1795—1864), в будущем знаменитый

ных ученым в Курляндское общество любителей словесности и художеств. Материалы эти еще окончательно не расшифрованы и использованы нами в этой книге не полностью.

немецкий химик-аналитик, автор известного учебника аналитической химии. Розе был сыном прославленного берлинского аптекаря, но, рано осиротев, начал самостоятельную, неспокойную жизнь — участвовал добровольцем в войне против Наполеона, побывал с союзническими войсками в Париже, познакомился там с Вокленом, Био, Гей-Люссаком, Бертолле, затем недолго поработал в Берлине у Клапрота и, наконец, выбрал Митаву временным пристанищем в своих скитаниях. Здесь любознательного юношу заметил Гротгус, подружился с ним и привлек к химии.

Под руководством и непосредственным наблюдением Гротгуса в 1818 г. выполнена первая научная работа молодого Розе. Целью работы было более тщательное обоснование электрохимической теории образования металлических дендритов. Эта теория, выдвинутая Гротгусом в 1807 г. в Париже, после быстрого признания вдруг встретила двух опасных оппонентов. Одним из них был бреславский профессор Н. В. Фишер (1782—1850), предшественник Бунзена по кафедре химии. Фишер сам не сделал крупных экспериментальных открытий, но обрел известность своей критикой по адресу других ученых. Так, он опроверг данные Гринделя по искусственному кроветворению, а затем приступил к разгрому теории Гротгуса. Он усматривал причину вытеснения металлов из растворов их солей в силе химического сродства и не разделял мнение об электричестве как первопричине химических явлений. Свои воззрения Фишер развивал в ряде статей и брошюр, получивших широкое распространение в Германии [10–12]. Другим оппонентом Гротгуса [13] был адъюнкт Мюнхенской академии наук Р. Л. Рулянд (1786—1827); обладая острым пером, он слыл многообещающим физико-химиком, но затем внезапно заболел и последние 10 лет жизни провел в психиатрической лечебнице.

---

[10] N. W. Fischer. Abh. der königl. Akad. d. Wissenschaften in Berlin aus der Jahren 1814—1815. Physik. Klasse. Berlin, 1818, S. 241—288.

[11] N. W. Fischer. Über der Natur der Metallreduktionen auf nassem Wege. Nürnberg, 1828.

[12] N. W. Fischer. Verhältnis von chemischer Verwandschaft zur galvanische Elektricität. Berlin, 1830.

[13] R. L. Ruhland. Schweig. Journ., **18**, 49 (1816); **18**, 326 (1816).

Гротгус должен был бы защищаться, опровергать доводы своих противников, однако болезнь не позволила ему это сделать. Убедив в свой правоте молодого Розе, Гротгус просил его предпринять соответствующие исследования. Статья Розе с изложением его результатов впоследствии была напечатана в качестве приложения к избранным трудам Гротгуса. Вот что писал Гротгус в предисловии к статье Розе:

«Я познакомился с автором данной статьи в Митаве во время моей мучительной и затяжной болезни, от которой не освободился еще и сейчас и не надеюсь на это в будущем. Дружеское приглашение с моей стороны и несколько вечерних бесед, которые я имел с г-ном Розе по этому предмету, вызвали появление этой статьи. Будучи слишком больным, чтобы самому защищаться против некоторых (по моему мнению, даже несущественных) возражений, которые предпринимались для опровержения развитой мною *электрохимической* теории металлических вегетаций, я рад, что за дело взялся автор, который не только использовал *мои* воззрения по этому вопросу, но и привлек *свои* собственные идеи и *опыты*; при последних я почти все время присутствовал и за правильность их могу поручиться. Я надеюсь, что читатель с удовлетворением увидит это сочинение в данном месте.., и замечаю лишь, что из рукописи автора я опустил только начало и конец, как не имеющие прямого отношения к делу» [56, S. 139].

К сожалению, сотрудничество Гротгуса и Розе продолжалось недолго. Осенью 1819 г. Розе уехал в Стокгольм учиться у Берцелиуса, и через него Гротгус установил с великим шведским химиком кратковременную научную связь. Надо все же сказать, что сотрудничество с Гротгусом впоследствии доставило Розе неприятности. Когда в 1822 г. он должен был занять должность профессора в Берлине, Фишер разыскал ошибки и слабые места в сочинении Розе и решил публично обличить автора. Лишь заступничество Берцелиуса и Мичерлиха предотвратило эту неприятность, и Фишер опубликовал свои возражения, не называя ни Гротгуса, ни Розе. В последующем Розе о своем сотрудничестве с Гротгусом не вспоминал, но влияние Гротгуса может быть прослежено в некоторых более поздних трудах Розе, когда тот уже стал видным профессором в Берлине: исследования Розе о воспламеняющихся фосфороводородах (1825—1832) перекликаются с ранними работами Гротгуса, так же как и описание явления кристаллолюминесценции.

Нельзя сказать, что Гротгус ограничивался лишь перепиской с Шерером, общением с митавскими коллегами

и Розе. Утратив контакты с учеными Франции и Италии, Гротгус сохранил тесные связи с ведущими физиками и издателями журналов Германии — Л. В. Гильбертом (1769—1824), И. С. Х. Швейгером, И. Л. Г. Мейнеке, направляя свои статьи в их журналы. На протяжении 15 лет со страниц этих журналов не сходили научные сообщения Гротгуса, оканчивающиеся лаконической подписью: Geddutz bei Bauske, in Kurland. (Всю переписку с научным миром Гротгус поддерживал через латвийский городок Бауска, находящийся в 20 верстах от Гедучей.) На титульном листе журнала Швейгера фамилия Гротгуса с 1812 по 1822 г. стояла в качестве фамилии соиздателя рядом с фамилиями Берцелиуса, Деберейнера, Клапрота, Эрстеда, Зеебека, Штромейера и др. Труды Гротгуса были хорошо известны в Германии, часто цитировались в периодике и в учебниках, его имя в научных изданиях Германии того времени упоминается с неизменным уважением. Швейгер, например, пишет: «Нам все же кажется, что заслуги этого ученого за границей более известны, нежели там, где он проживает. Кто подобно издателю этого журнала (Швейгеру. — *Я. С.*) испытал на себе, как трудно исследователю природы постоянно бороться с отсутствием необходимейших приборов, создание которых не всегда по плечу частному лицу, тот, несомненно, пожелает, чтобы господин Гротгус наряду со своим богатством идей смог бы обладать также богатством приборов» [19, S. 161].

В Нюрнберге при содействии Швейгера, состоявшего там профессором физики, было начато издание собрания сочинений Т. Гротгуса, из которых свет увидел лишь первый том в 1820 г. Годом позже там же были изданы таблицы соединительных весов, составленные Гротгусом, которые известный фармацевт Троммсдорф рекомендовал молодым фармацевтам как весьма удобное пособие при аналитических расчетах.

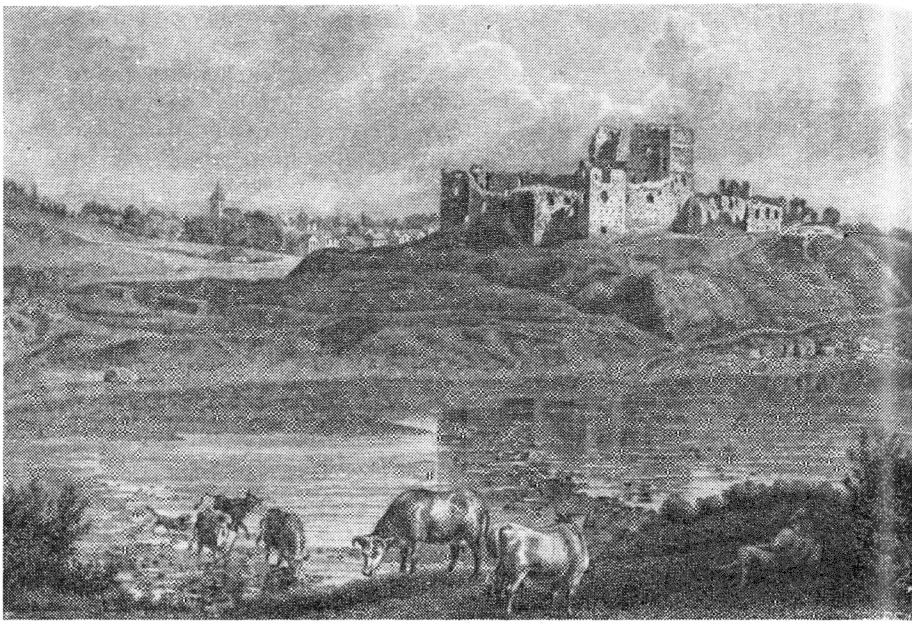
В то же время Гротгус ничего не предпринимал для популяризации своих работ в Англии и во Франции; после 1808 г. в научной периодике этих стран появились некоторые перепечатки статей Гротгуса из немецких изданий, но без участия в этом самого автора. Гротгус не посылал оттисков своих статей ни в английские научные учреждения, ни отдельным британским ученым, как это делали многие немецкие химики. За исключением первых

Генрих Розе, ученик Гротгуса, впоследствии выдающийся немецкий химик-аналитик

сочинений, написанных по-французски, все последующие сочинения автор написал на немецком языке; это дало повод называть его «немецким ученым».

Наши экскурсы в историю взаимоотношений Гротгуса с его современниками, поиски научных связей — пусть даже мимолетных — сделаны для того, чтобы в какой-то мере определить влияние науки того времени в целом на деятельность Гротгуса. Его взаимоотношения с внешним научным миром были разнообразны, и мы можем подтвердить здесь сказанное вначале: взгляд о полной научной изоляции Гротгуса несколько преувеличен.

Каковы научные достижения Гротгуса в Гедучах? И здесь Гротгус исследовал прежде всего два класса явле-



Старинный вид на город Бауска; отсюда Гротгус держал связь с научным миром

ний — фотохимические и электрохимические. Он пытался объединить их, трактовать химические действия света и электричества, а также все другие явления с общих позиций, как скрытые проявления внутреннего молекулярного электричества. Однако сколь важны бы ни были эти труды, они не исчерпывают деятельности Гротгуса. Диапазон его исследований в Гедучах охватывал самые различные разделы науки. Поводом для некоторых исследований служили порой совершенно случайные события, не все работы были принципиального характера, но и при рассмотрении частных явлений Гротгус нередко проявлял блестящую интуицию, раскрывал совершенно новые аспекты.

Вслед за работами по фотохимии, электрохимии и теории света на первое место следует поставить исследования Гротгуса по воспламенению газовых смесей, выполненные в 1809—1812 гг. Эти исследования раскрыли законо-

мерности горения и взрыва и повлияли на последовавшие вскоре замечательные опыты Дэви. Далее интересны систематические исследования роданистоводородной кислоты и ее солей, предпринятые Гротгусом в 1816—1818 гг. Им получены и описаны новые соли, высказаны далеко идущие, но неверные предположения о составе названных соединений, а главное открыты ценнейшие аналитические реакции, оставшиеся и поныне в арсенале аналитической химии. Заслуживают внимания химико-аналитические труды Гротгуса. Он предложил ряд новых методик анализа, составил таблицы соединительных весов, проанализировал многие объекты — минеральные воды, метеориты, растительные вещества. Попутно были высказаны верное предположение о происхождении серных источников в природе и неверное, но нашумевшее в свое время предположение о существовании небесных растений — «аэрофитов».

Из самых последних работ Гротгуса следует указать на исследования, предпринятые после открытия Эрстедтом явления электромагнетизма. Одновременно с Зеебеком и независимо от него Гротгус установил [58], что магнитная стрелка отклоняется не только при протекании тока через близлежащий металлический проводник, но и при протекании тока через проводник II рода, а именно, через льняную нить, намоченную солевым раствором (1820). Это наблюдение имело принципиальное значение — оно помогло уяснить сходство электричества, передвигающегося через металлические проводники, и электричества, проходящего через растворы.

Гротгус был первооткрывателем интересного явления, получившего впоследствии название электростенолиза. Этот эффект обнаружен Гротгусом в 1818 г. [35], а затем заново «открыт» много десятилетий спустя, в 1891 г., Брауном [14] и подробно изучен Когеном [15] в 1898 г. Электростенолиз заключается в том, что при пропускании тока через очень тонкие трещины, например в стекле, на краю трещины, обращенной к аноду, выделяются катионы из раствора, находящегося по обе стороны стекла. Гротгус, в частности, подробно описал выделение дендритов серебра из раствора азотнокислого серебра. Это явление впоследствии

---

[14] K. F. Braun. Ann. d. Phys. [4], **42**, 450 (1891); **44**, 470 (1891).

[15] E. J. Cohen. Zs. phys. Chemie, **25**, 651 (1898).

объяснено тем, что отрицательно наэлектризованные стенки капилляра притягивают положительные ионы, а сам эффект отнесен к разряду капиллярных явлений.

В литературе того времени часто упоминается предложенный Гротгусом [40] способ замораживания жидкостей (1819). Если поместить в сосуд, кроме замораживаемой жидкости, например воды, ртути и т. д., немного серного эфира и откачивать его при помощи вакуумного насоса, то быстрое испарение эфира вызывает сильное охлаждение и позволяет достигнуть желаемого эффекта. Гротгус рассматривал свой способ замораживания как новую разновидность способа замораживания, незадолго до него предложенного англичанином Лесли; последний вместо легко испаряющегося вещества (серный эфир) применял гигроскопическое вещество (серную кислоту). Заметим, однако, что способ Гротгуса был не так уже нов: еще в 1795 г. аналогичный метод описан немецким физиком И. К. Майером [16].

Из мелких работ Гротгуса интересны исследования обесцвечивающих свойств сернистого газа, ряд оптических исследований, попытки установить эффекты электризации при изменении агрегатного состояния воды или при кристаллизации из растворов, исследования электропроводности газов, изобретение приема для усиления действия электризационных машин и т. д.

Вершиной гедучского периода, да и всей жизни Гротгуса, является замечательный мемуар «О химических действиях электричества и света», представленный ученым в Курляндское общество любителей словесности и художеств 27 октября 1818 г. Вся экспериментальная часть, обобщения и выводы сделаны за очень короткий срок — менее полгода. Уже дописывая свой труд, Гротгус ставил кое-какие дополнительные опыты. Очевидно, это обусловлено болезнью ученого, опасениями не завершить труд. Действительно, сразу же по окончании работы болезнь Гротгуса так обострилась, что более года он был совершенно неработоспособен. Болезнь помешала Гротгусу самому доложить обществу о своих результатах — мемуар был зачитан на заседании общества 6 ноября 1818 г. Биддером, а затем напечатан в Ежегоднике общества. В этом мемуаре изложены важнейшие результаты фотохимических

[16] J. C. Mayer. Gren's neues Journ. d. Physik, **2**, 358—364 (1795).

экспериментов Гротгуса, замечательные идеи о сущности фотохимических и электрохимических явлений, представления о мироздании. К сожалению, Ежегодник Курляндского общества, как уже указывалось, для научного мира Европы был изданием малодоступным. Вопреки обыкновению публиковать свои результаты в нескольких журналах сразу, Гротгус на сей раз направил только небольшие выдержки из этого пространного сочинения в журнал Гильберта. Может быть, это тоже связано с болезнью, а может быть, Гротгус берег материал для первого тома своих избранных сочинений, который вскоре должен был выйти. Так или иначе, но получилось, что в отличие от первого, римского, мемуара митавский мемуар Гротгуса не оказал должного влияния на развитие науки. Этот труд был «воскрешен» лишь в 1906 г., когда его переиздали в серии «Классиков Оствальда»; с тех пор он широко цитируется в специальной литературе и в сочинениях по истории науки.

Вся деятельность Гротгуса в Гедучах должна вызвать наше изумление не только потому, что здесь одиноко работал ученый, во многом далеко опередивший науку своего времени. Здесь работал человек, стойко переносивший удары судьбы один за другим. Последнее десятилетие жизни Гротгуса, хотя внешне и не богато событиями, полно глубокого драматизма. С семнадцатилетнего возраста Гротгус страдал неизлечимой болезнью брюшной полости, вызывавшей страшные боли и постоянно державшей его на краю могилы. Диагноз болезни Гротгуса не совсем ясен, но, несомненно, это — болезнь наследственная, явившаяся причиной безвременной кончины его отца. Напряженный темп работы в сочетании с такой серьезной болезнью приводил ученого к психическим срывам; первые срывы наблюдались еще в Париже в 1804 г., а к концу жизни они все учащались.

Еще доктор Зульцер, врач Элизы фон дер Рекке и спутник Гротгуса в путешествии по Италии, советовал молодому Гротгусу беречь здоровье: «Преимущество гореть на мгновение дольше, чем это положено для светлячка нашей человеческой породы, дано лишь немногим. Вы, дорогой друг, могли бы стать одним из них, но, не желая гореть преждевременно, т. е. щадя здоровье, пока не настанет пора настоящей зрелости. Читайте, размышляйте, работайте, но с мерой, вставляйте в промежутки прогулки, общество, развлечения... Ваша навязчивая идея, что Вам

суждено лишь несколько лет жизни, заставляет Вас торопиться и тем самым укорачивать Ваши дни. Если, наоборот, Вы выбросите эту идею из головы, Вы, несомненно, пойдете дальше, не только в смысле длительности жизни, но и в том, что вы сможете сделать для науки» [92, S. 385].

Но Гротгус не внимал таким предупреждениям. Для него в мире существовала лишь наука, она была смыслом его существования. Жил Гротгус очень замкнуто, не общался со светским обществом. Лишь изредка он навещал своих ученых друзей в Митаве, своих родственников в имениях Земгалии, бывал у сестры, которая жила недалеко от Гедучей, в имении Дауджгиряй (Даудзогир); оттуда адресовано несколько писем Гротгуса к Шереру. Ученый остался неженатым и бездетным. Даже заботы об имении, благосостоянии крестьян не долго волновали его; игра на рояле стала затруднительной из-за ранения. В последний этап жизни постепенно отпали все другие заботы, кроме научных. По-видимому, ученого очень тяготили история с профессурой в Дерпте, физическая неспособность осуществить все научные планы, замалчивание его заслуг современниками.

Реакцией Гротгуса на замалчивание его приоритета были неоднократные выступления в свою защиту; такие выступления часто встречаются в его статьях, в авторских комментариях к статьям, перепечатанным в собрании сочинений. Вот о чем пишет он Шереру, например, в письме от 25 июля 1817 г., которое было опубликовано в журнале Шерера под заглавием: «Обоснованные притязания на литературную собственность» (Gegründete Ansprüche auf literarisches Eigenthum) [39, S. 534]:

«Недавно нашел я в книге Берцелиуса «Elementen der Chemie», что при объяснении гальванического разложения воды автор, хотя и полностью приводит мою теорию элементарной полярности воды..., между тем меня самого не упоминает ни словом. К моему удивлению, нахожу я также в Traité de Physique, II, 508 Био следующее место о гальваническом разложении воды: «Il ne s'est élevé à cet égard qu'une opinion qui ait soutenu les regards de l'expérience» (подчеркнуто Гротгусом. — *Я. С.*). Впрочем, Био излагает мою теорию, которая теперь разделяется всеми химиками, однако не называя ни меня, ни кого-либо другого в качестве *автора* этой теории. Получается впечатление, что это opinion возникло *от себя*. Тенар, Клапрот и Вольф меня хоть упоминают; Берцелиус же говорит так, будто он сам выдвинул эту идею... Это верно, что Берцелиус и Хизингер *ранее* меня и *правильнее* меня установили факт накопления кислоты у положительного полюса и основания у отрицательного полюса при

электролизе раствора нейтральной соли. Но *никто*, решительно *никто*, не объяснил разложение правильно при помощи предположенной и *доказанной* мною элементарной полярности; ни разложение воды, ни разложение нейтральных солей в воде. Дэви же, только без рисунка, перенял всю мою теорию в свою статью об электрохимических явлениях, которая появилась полтора года позже моей первой статьи, напечатанной в Риме и несколько месяцев спустя перепечатанной в Annales de Chimie; меня же и он не называет. В области электрохимии мне совершенно несомненно принадлежит установление четырех положений: 1) теории гальванического разложения воды; 2) теории осаждения металлов; 3) объяснения, почему не может быть установлено электричество в химических соединениях при помощи электрометра; а именно потому, что вступающие во взаимодействие тела как будто представляют собой подобие [вольтова] столба, замкнутого накоротко элементарными частицами; 4) идеи о том, что при горении водородного газа свет образуется вследствие соединения —Е, содержащегося в кислородном газе, и +Е, содержащегося в водородном газе».

Особенно резки были выступления Гротгуса против сэра Дэви, который, действительно, не всегда достаточно деликатно обращался с открытиями современников. Правда, не все упреки Гротгуса можно признать справедливыми, порой ясно чувствуется его непонимание того факта, что двигательной силой науки являются строго аргументированные данные, а не просто отвлеченные мысли, пусть даже замечательные, но необоснованные.

В последние годы жизни болезнь Гротгуса стала невыносимо мучительной. В 1819 г. он не смог уже поехать в Теплице и Карловы Вары для поправления здоровья, не говоря уже о посещении лаборатории Берцелиуса в Стокгольме. Ученый становился все более замкнутым и угрюмым, все чаще допускал ошибки в экспериментах, делал поспешные выводы, в которых затем публично каялся. Так случилось и с магнетизмом турмалина [61], и с пресловутой раудской «метеорной бумагой». Это, конечно, глубоко угнетало Гротгуса, видевшего весь смысл своего существования в служении науке.

Вот что пишет о тогдашнем состоянии Гротгуса его врач Биддер: «Около этого времени (после 1815 г. — *Я. С.*) мы встретились снова, и воспоминания о наших мальчишеских занятиях, пример Гротгуса и взор на быстрые успехи химии и физики снова привели меня к наукам, от которых я был отлучен на протяжении 15 лет. Как много я обязан его остроумным беседам! Как дорог он мне был! К сожалению, как врач, я мог ему быть столь же мало полезным, как и остальные мои коллеги, которые почти все были его друзьями. Он страдал неизлечимым органическим недугом в брюшной полости, истинный характер которого не выяснен и мог бы быть опознан,

возможно, лишь при вскрытии, если бы он умер здесь, в Митаве. Непрестанные физические боли омрачали душу нашего друга; его врожденная доброжелательность напоследок часто затемнялась подозрением и недоверием. В последние годы он работал лишь в короткие промежутки сносного самочувствия; отсюда и некоторые пробелы в его последних трудах. Поспешные выводы из неполных и прерванных наблюдений, от которых он вынужден был потом отказываться, его очень огорчали. Он часто говорил, что все поколение будет смотреть на него с презрением и насмешкой, и никакие возражения не могли прогнать темных мыслей. И поскольку к тому же жил он лишь духовной жизнью, а последняя полностью подавлялась физическим страданием, то и физическая жизнь становилась для него бременем. Не раз он писал мне: «К чему мне эта печальная жизнь, если я не могу больше работать и распространяю одни заблуждения» [79].

Гротгус не обманывался относительно своего состояния. Это видно хотя бы из его письма Берцелиусу [17], написанного незадолго до смерти в связи с проведенным Берцелиусом анализом раудской «метеорной бумаги».

«Милостивый государь, письмо, которое Вы имели честь направить мне, доставило мне огромную радость. Единственное, что меня, возможно, еще трогает, поскольку здоровье мое в самом плачевном состоянии, — это беседа с выдающимися людьми науки, той науки, которую я осмеливаюсь называть нашей. Я благодарю Вас, милостивый государь, и за письмо и в особенности за Ваше указание на мою ошибку. Я также проверил пепел метеорной бумаги и действительно не нашел там никеля...

Разрешите, милостивый государь, еще особо поблагодарить Вас за селен, который Вы мне передали в дар. Я уже давно желал увидеть его, а сейчас Вы дали мне возможность даже изучить его наиболее примечательные свойства. Я восхищался статьей, которую Вы посвятили этому веществу, и особенно тому остроумию и искусству, которыми Вы сумели отделить его от всех других веществ, с которыми он находится в смеси. Несколько лет тому назад у меня было намерение нанести Вам визит в Стокгольме; я надеялся, что, возможно, Вы разрешили бы мне свободный доступ в Вашу лабораторию. Судьба заставила меня изменить это намерение. Я чувствую, что мой путь подходит к концу. У меня нет необходимых физических сил, терпения и спокойствия вот уже более двух лет; в связи с этим я не в состоянии производить хорошие опыты и чувствую, что мне скоро придется замолчать. Для меня было очень приятным получить письмо от Вас, милостивый государь, прежде чем уйти из жизни, и я прошу Вас принять заверения в глубочайшем уважении...

Теодор Гротгус

Гедучи, близ Бауски в Курляндии,
19 сентября (1 октября) 1821.

---

[17] Микрофильм этого письма любезно предоставлен нам доктором Арне Хольмбергом, директором библиотеки Шведской королевской академии наук. Полный текст письма напечатан в [119].

Чувствовалось, что надвигается катастрофа. И действительно, 14 (26) марта 1822 г. в упадке духовных и физических сил Теодор Гротгус застрелился. Стояло время весеннего половодья, и весть о его смерти дошла от Гедучей до Митавы лишь на пятый день. Вместе с ней стало известным завещание ученого[18]; свое достояние (около 12 000 рублей), а также библиотеку, химические и физические приборы, препараты и личный архив он передавал Курляндскому обществу любителей словесности и художеств при условии ежегодной выплаты владельцу Гедучей суммы в 300 рублей для освобождения крестьян от сборов в пользу казны, церкви и т. д. Остальные деньги предназначались для создания фонда, проценты с которого шли бы на приобретение научных приборов и на учреждение профессуры по экспериментальной физике и химии в Митавской гимназии. «Эту должность, однако, — сделал оговорку Гротгус, — не должен занимать ни один из профессоров Gymnasii illustris в Митаве и ни один из практикующих в Митаве врачей, а для ее замещения должен быть избран физик и химик, уже получивший некоторое признание работами в этой области». Тем самым Гротгус выразил сомнения, способны ли его митавские друзья продолжить начатое им дело, и хотел создать предпосылки для привлечения в Митаву ученых более высокого ранга.

Сведения о смерти и завещании Теодора Гротгуса появились в митавских и рижских газетах (особенно в последних, о чем позаботился друг Гротгуса химик Гриндель, выполнявший в те годы обязанности редактора рижской городской газеты), но вскоре все замолкло. Дело в том, что родственники ученого опротестовали завещание, ссылаясь на юридические неточности при его оформлении и на тот факт, что ученый не владел имением (он только ожидал получить его в наследство от матери!) и, следовательно, не мог им распоряжаться. В «Замечаниях к Последней воле покойного господина Теодора фон Гротгуса», составленных родней ученого, Теодор Гротгус прямо был объявлен умалишенным. И завещание, и замечания к нему были зачитаны на заседании Курляндского общества

---

[18] Центр. гос. истор. архив Латв. ССР, ф. 7363, оп. 3, д. 581. Завещание Т. Гротгуса и «замечания» его родственников полностью опубликованы в сборнике «Из истории техники Латвийской ССР», т. V. Рига, 1964 [119].

от 1 июня 1822 г., однако друзьям Гротгуса не удалось отстоять последнюю волю ученого. Родственники Гротгуса имели огромное влияние в правящей верхушке Курляндии и могли рассчитывать на аннулирование завещания, противоречащего морали дворянского сословия. И завещание было не только аннулировано, но и сам факт его существования упорно замалчивался на протяжении века.

Влиятельные круги делали все от них зависящее, чтобы предать забвению само имя ученого, и в значительной мере это им удалось. Сейчас неизвестно точно даже место погребения ученого, не говоря уже о судьбе его архива и библиотеки. В течение столетия не было ни одной попытки издать научное наследие или биографию Гротгуса Курляндским обществом любителей словесности и художеств, тем самым обществом, которое он назначил своим наследником. За XIX в. всего лишь один раз (1899) был прочитан доклад о Гротгусе на заседании общества, и только XX век в какой-то мере изменил «традиционное» отношение соотечественников к Гротгусу: в Митавском провинциальном музее появился его портрет.

Лишь население Северной Литвы поныне хранит память об ученом. Литовские фольклористы записали в различных вариантах народное предание о таинственных кладах, якобы затопленных наполеоновскими полчищами, отступавшими из России; какой-то панич пытался найти золото по вкусу воды, но последствия оказались роковыми — в его нутре поселился черт, задушив человека. Так окрестные крестьяне объясняли непонятные для них действия одинокого исследователя (например, изучение минерального источника Смардоны), его таинственную болезнь и трагическую смерть.

В Гедучах со времен Гротгуса сохранились лишь полуразвалившаяся людская, несколько деревьев липовой аллеи да могучий дуб возле дороги. Барский дом, в котором работал Гротгус, снесен в конце прошлого века, когда на его месте владелец имения вздумал выстроить механическую мельницу. Остатки липовой аллеи ведут к опушке леса, где находится одинокая могила; но это не могила ученого, а место погребения более позднего владельца имения — грозного генерала от инфантерии фон Торнава. Старожилы, однако, вспоминают, что склеп был устроен столетие назад вблизи более старой могилы, которой уже нет, — по-видимому, это и было место погребения ученого.

В центре бывшего имения сейчас размещаются складские помещения колхоза «Pirmyn komunismu» Пакруойского района.

В соседнем городке Бауске, на улице Паста, сохранилось старинное здание почтовой станции, через которую шла научная корреспонденция Гротгуса; в местном краеведческом музее в 1960 г. устроен мемориальный уголок Теодора Гротгуса.

Реакция ученых Европы на смерть Гротгуса ограничилась несколькими некрологами. Наиболее пространный некролог (вернее, письмо к Шереру, написанное Биддером) был напечатан в журнале Шерера. Заметки о смерти Гротгуса появились в «Новом магазине естественной истории» И. Двигубского [19] и в фармацевтическом журнале Троммсдорфа. «Его имя занимало почетное место среди естествоиспытателей нашей эпохи, и наука понесла в его лице невосполнимую утрату», — так писал о Гротгусе известный немецкий фармацевт Троммсдорф [20]. У Гротгуса не осталось ни учеников, ни последователей, да и наука в ближайшие десятилетия пошла иными путями, удалившись от проблем, разрабатываемых Гротгусом.

Истинное признание заслуг Гротгуса, его «возрождение» последовали значительно позже, уже в самом конце XIX века.

---

[19] И. Двигубский. Новый магазин естественной истории, ч. 1, 1823, стр. 238.

[20] J. B. Trommsdorff. Trommsdorff's Journ. d. Pharm., VI, St. 2, 1822, S. 384—385.

Глава вторая

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Безусловно, в историю химии Гротгус вошел прежде всего как автор первой теории электролиза, которая вплоть до настоящего времени излагается в любом учебнике физической химии. Историческое значение этой теории не только в том, что на определенном этапе развития науки она была приемлемым и, по сути дела, единственно возможным способом объяснения электропроводности растворов и в дальнейшем послужила основой для перехода к более совершенным теориям. Исходный постулат теории Гротгуса — идея о полярности молекул — является первым в истории химии экспериментальным обоснованием наличия полярных противоположностей в составе отдельной молекулы. Древнее представление о полярных противоположностях, пронизывающее всю предысторию химии, перенесено тем самым из сферы философской спекуляции в сферу научной гипотезы. Представление Гротгуса легло в основу гипотезы химического сродства Риттера и Дэви, и, по сути дела, электрохимическая дуалистическая система Берцелиуса, озарившая химию первой половины XIX в., является развитием идеи, впервые ясно высказанной Гротгусом в 1805 г.

Идея о полярности молекул, так же как и система Берцелиуса, выдвинута в процессе освоения экспериментальных данных новой науки — электрохимии, которая возникла после открытия гальванического электричества (Гальвани, 1789) и изобретения гальванического элемента,

а затем электрической батареи — вольтова столба (Вольта, 1799).

Изобретение вольтова столба впервые позволило получить электрический ток и приступить к его изучению и использованию в научном эксперименте, позволило достигнуть напряжения тока, достаточного для возбуждения химических реакций, для осуществления электролиза. Следовательно, оно открыло путь к изучению нового, удивительного класса химических явлений — электролитических процессов. Рискованно проводить исторические параллели, но изобретение вольтова столба по историческим последствиям, по влиянию на становление теоретических представлений химии и физики, по резонансу в среде ученых напоминает открытие радия. Много общего в этих двух эпохальных открытиях, одно из которых было началом эры электричества, а второе — эрой ядерной энергии. Оба открыли совершенно новые аспекты экспериментального исследования, позволили теоретически обосновать уже известные явления химии и физики.

Десятилетие после изобретения вольтова столба характеризуется крупными экспериментальными открытиями и рождением фундаментальных представлений химии, основанных на аналогии между химическими и электрическими явлениями. Напомним об электрохимическом разложении воды и водных растворов электролитов (Никольсон, Карлейль, 1800), о получении щелочных и щелочноземельных металлов (Дэви, 1807), о появлении дуалистической системы Берцелиуса (1812). Чем же завоевал свое место среди блестящих деятелей той эпохи молодой Теодор Гротгус, в чем, собственно, заключалось значение его мемуара 1805 г. для современности и будущего? Прежде всего он теоретически обосновал причины гальванического разложения воды и электролитов, разрешил возникшую тогда проблему «химического дальнедействия», что было крайне важно для вскрытия связи между веществом и электричеством; над этими проблемами много размышляли лучшие умы того времени.

Гальваническое разложение воды (выделение кислорода и водорода у разноименных полюсов тока) впервые осуществлено Никольсоном и Карлейлем 2 мая 1800 г., вскоре после открытия вольтова столба. В то время уже знали, что вода является окисью водорода; это доказал Лавуазье на основе установленного Кэвендишем факта,

что вода — единственный продукт соединения водорода и кислорода. Эксперимент Никольсона и Карлейля подтвердил, что единственными продуктами гальванического разложения воды являются эти же газы. Казалось бы, были подкреплены взгляды Лавуазье, тем более что Дэви вскоре установил, что объемные соотношения образующихся при электролизе газов отвечают составу воды. Но при электролизе воды наблюдалось явление, вызвавшее у исследователей изумление: выделение продуктов электрохимической реакции было пространственно обособлено — у положительного конца выделялся исключительно кислород, а у отрицательного только водород (парадокс Никольсона).

Объяснить это явление было не так просто, не затрагивая того догмата, что вода, действительно, состоит из водорода и кислорода, а континуум воды образован из отдельных молекул. Ведь со времен Бойля реакции разложения на основе атомистических представлений трактовались как деление отдельных молекул на составные части. Что же делается с водородом молекулы воды у положительного полюса тока, где выделяется один лишь кислород, и наоборот? Откуда берутся оба продукта разложения воды, появляющиеся одновременно на противоположных полюсах, — из одной и той же молекулы воды или из разных? Может быть, вообще не происходит разложения воды и она является отнюдь не тем, чем считает ее Лавуазье? Наконец, связана ли электропроводность раствора с гальваническим разложением электролита? Все эти вопросы глубоко волновали ученых, и недаром Вольта [1] в письме к Ландриани говорит об электрохимических экспериментах Никольсона, что они «поразили Вас и меня и должны поразить всех ученых». Ближайшие два года каждый сколько-нибудь известный химик счел своим долгом выразить собственное мнение по поводу раздельного появления составных компонентов при электролизе воды или электролита [2].

Первую гипотезу высказал скончавшийся в зените своей научной деятельности английский врач Крюикшэнк.

---

[1] A. Volta. Collezione dell'Opera, t. II, p. II, p. 143. Firenze, 1816.

[2] О предыстории теории Гротгуса см. [109].

«Мне показалось легко и просто объяснить это при помощи предположения, что гальваническое электричество (чем бы оно ни было) способно существовать в двух состояниях, т. е. в окисленном и в раскисленном состоянии. Если оно (электричество. — *Я. С.*) переходит из металла в жидкость, содержащую кислород, оно отнимает кислород и становится окисленным; когда же оно снова переходит из жидкости в металл, оно принимает прежнее состояние, становясь раскисленным. Если промежуточной жидкостью является вода и электричество входит с серебряного полюса неокисленным (а мы полагаем, что оно всегда направляется с раскисленной стороны к окисленной), то оно отнимает кислород воды и освобождает водород, который соответственно выделяется в виде газа; а когда электричество приходит в цинковый полюс, оно расстается с кислородом, с которым прежде связано было, и тот высвобождается» [3].

В Парижской политехнической школе этой проблемой занимались Фуркруа, Воклен и Тенар [4]. Результаты их размышлений, схожие с мнением Крюикшэнка, изложены в обзорной статье знаменитого естествоиспытателя Кювье.

«Прежде всего я должен дать отчет о докладе гражданина Фуркруа. В нем подытоживаются многочисленные опыты, приведенные им совместно с гражданами Вокленом и Тенаром, и наряду с весьма искусным объяснением принципиального факта здесь содержится множество новых данных. Указанные авторы предполагают существование особого флюида, названного ими гальваническим (galvanique), который движется от положительного полюса к отрицательному. По их мнению, этот флюид разлагает воду, входя с положительной стороны; он освобождает кислород в виде пузырьков и соединяется с водородом, образуя жидкость, которая проходит через воду, серную кислоту и т. д., чтобы достигнуть отрицательного провода; там гальванический флюид отдает свой водород и освобождает его в свою очередь в виде газа, сам при этом проникая в нить» [5].

К подобному объяснению склонялся и Вольта [6], хотя и считал его «более или менее натянутым»; примерно в том же духе высказываются в своей первой работе (1803) Берцелиус и Гизингер.

Основоположник начертательной геометрии Г. Монж [7] высказал мысль о том, что при электролизе у разноимен-

---

[3] W. Cruickshank. Nichols. Journ. of Natur. Philos., **4**, 257 (1800).

[4] Journal de l'École Polytechnique, T. IV. Paris. An X, p. 284–294.

[5] G. Cuvier. Magazine encyclopédique, t. VI, N 23, Floréal, an IX (1801), p. 375.

[6] A. Volta. Collezione dell'Opera, t. II, p. II, p. 290—291, Firenze, 1816.

[7] G. Monge. Magazine encyclopédique, t. VI, N 23, Floréal, an IX (1801), p. 375.

ных полюсов различные состояния окисления обретает не гальваническое электричество, а, наоборот, вода (eau suroxygénée et eau surhydrogénée); в Германии это мнение разделялось берлинским профессором Симоном[8]. Однако оно не подтверждалось экспериментальными фактами: не замечались различия в свойствах раствора у противоположных полюсов. Тем не менее эту идею подхватил Бертолле, который усматривал здесь новое доказательство своего знаменитого положения о переменности состава химического соединения без потери им индивидуальности[9]. Объяснение Бертолле не встретило поддержки, поскольку после того, как было точно установлено постоянство количественного состава воды, оно звучало явно неправдоподобно.

Все приведенные объяснения парадокса Никольсона были попытками (хотя порою неуклюжими) согласовать новый факт с учением Лавуазье о составе воды и с атомистической теорией. Совершенно иное истолкование пытался дать Риттер. Ярый приверженец немецкой натурфилософии и динамизма, Риттер воспользовался возникшими трудностями для нападок на атомистику и учение Лавуазье[10, 11]. Он провел следующий эксперимент. Наполнив U-образную трубку концентрированной серной кислотой и осторожно добавив в оба патрубка слой воды над ней, Риттер предположил, что тем самым он полностью изолировал друг от друга обе порции воды у разноименных полюсов. При пропускании тока через систему тем не менее наблюдалось выделение кислорода у одного полюса тока, а водорода у другого. Используя серную кислоту в качестве промежуточной среды у отрицательного полюса, Риттер наблюдал только выделение кислорода у положительного полюса, без сопутствующего выделения водорода у отрицательного. Отсюда он заключил, что процессы около разноименных полюсов тока идут независимо друг от друга и что разложения воды не происходит вовсе. Вода, полагает Риттер, является простым телом: вода плюс

---

[8] P. L. Simon. Gilb. Ann. d. Phys., **8**, 32 (1801).

[9] C. L. Berthollet. Essai de Statique chimique, part I. Paris, an XI (1803), p. 216—217.

[10] J. W. Ritter. Voigt's Magazin f. d. neuesten Zustand der Naturkunde, **2**, 256 (1800).

[11] J. W. Ritter. Gilb. Ann. d. Phys., **9**, 265 (1801).

положительное электричество есть не что иное, как кислород, а вода плюс отрицательное электричество — водород.

Разумеется, выводы Риттера, как и его эксперименты, ошибочны. Концентрированная серная кислота не отделяет слоев воды; предполагая выделение одного лишь кислорода, Риттер не учел того, что на противоположном полюсе выделялась сера. Несостоятельность выводов Риттера была доказана его современниками (Симон, Арним, Дэви). Риттер встретил поддержку лишь в Германии, где в то время наблюдался расцвет натурфилософии Шеллинга; в Англии и Франции он не имел сторонников.

Заметим, что в 1801 г. гальваническое разложение воды послужило Дж. Пристли (переселившемуся тогда в Америку) поводом для новых выступлений в защиту флогистона. Пристли довольно остроумно связал электрохимические явления с теорией флогистона, отождествляя последний с отрицательным электричеством [12].

Проблема гальванического разложения воды дискутировалась и в России. Первые опыты с вольтовым столбом в нашей стране проведены в Риге еще в начале 1801 г. Парротом, который в то время был секретарем Лифляндского вольного экономического общества и экспериментировал совместно с Гринделем (кстати, близким другом Риттера по Иенскому университету) [109]. Уже в сентябре 1801 г. Паррот смог создать оригинальные представления об электрохимических процессах. Свою работу он представил на соискание награды Гарлемского общества естествоиспытателей. Общество признало работу достойной золотой медали, но поскольку она была уже частично напечатана, по условиям конкурса ей присудили лишь серебряную медаль, которую Паррот отказался принять.

В этой работе Паррот наряду с химической теорией гальванического элемента изложил свои взгляды на механизм гальванического разложения воды [13]. Паррот был сторонником идеи образования двух видов воды, высказанной впервые Монжем, и отстаивал ее с большим остроумием и настойчивостью даже после появления и всеобщего признания теории Гротгуса [14]. Роль электричества

[12] J. Pristley. Nichols. Journ. of Natur. Philos., **6**, 198 (1802); Gilb. Ann. d. Phys., **12**, 466 (1802).

[13] G. F. Parrott. Gilb. Ann. d. Phys., **12**, 49—73 (1802).

[14] G. F. Parrott. Grundriss der theoretischen Physik zum Gebrauche für Vorlesungen, Th. II. Dorpat, 1811, S. 574—577; G. F. Parrott. Entretiens sur la physique, V. Dorpat, 1822, p. 211—214.

Паррот сводил к изменению агрегатного состояния составных частей воды, к переводу их в газообразное состояние. При выделении газообразного водорода и кислорода у разноименных полюсов тока соответственно образуются недоокисленная и перекисная вода, которые устремляются друг к другу благодаря силам химического сродства: «Роль извозчика в подобных переносах (частиц при электролизе. — *Я. С.*) играет не электричество, а сродство».

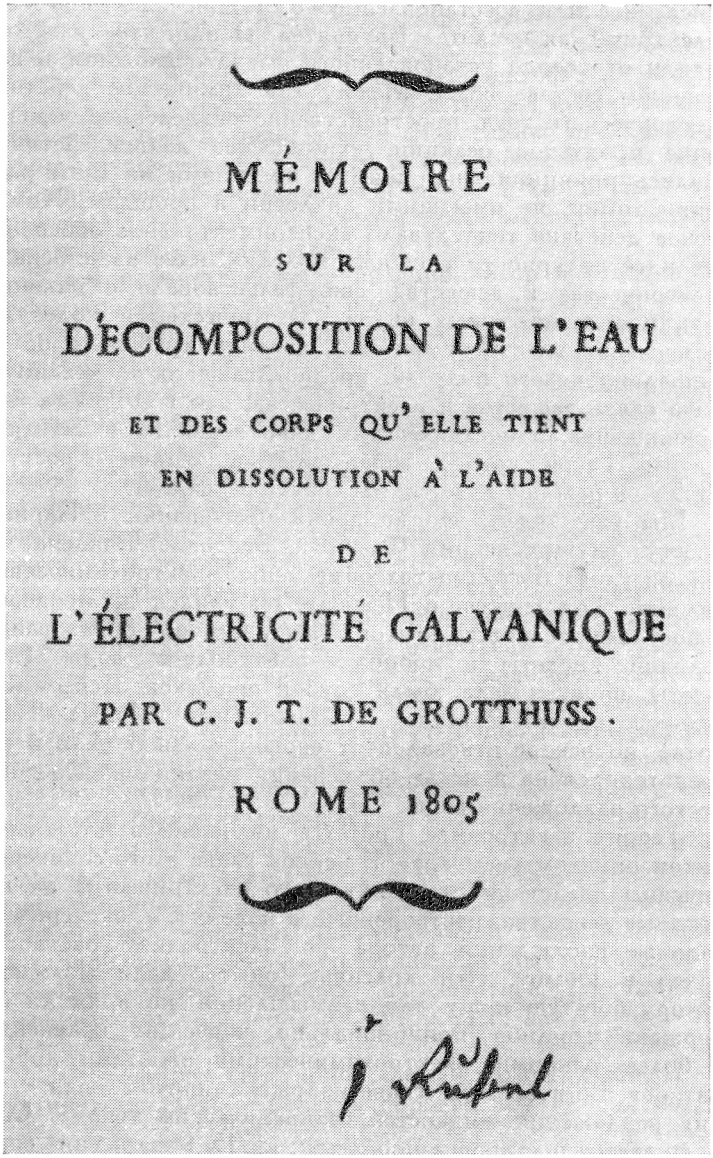
Можно было бы изложить соображения о причинах гальванического разложения воды, высказанные молодым Дэви, немецкими физиками Пфаффом и Эрманом, аптекарем Грунером, итальянским профессором Бруньятелли, варшавским банкиром Кортумом, будущим казанским профессором Эрдманном и многими другими. Об этих теориях Гротгус впоследствии иронизировал, что «они действительно позволяют судить о том, к каким отчаянным средствам порою прибегает ум человеческий, не зная иного выхода». Вот какой интерес вызвала в те годы проблема механизма разложения воды. Отметим, что за ее разрешение Императорская академия в Эрлангене установила награду в 25 дукатов (которую, кстати, Гротгус так и не получил, опоздав со сроком).

После 1802 г. поток объяснений иссяк, так как основные варианты были уже исчерпаны. Большинство химиков склонилось к теории Фуркруа об окислении и восстановлении гальванического флюида, сохраняя, однако, известный скептицизм. Несмотря на общую неудовлетворительность объяснения, здесь содержится ценная идея о переносе через жидкость вещества, соединенного с электричеством. Эта идея противоречит Риттеру, отрицавшему «какое-либо существование того, что можно назвать током, передвижение чего-то, что бы оно ни было, с одного места к другому; ...не существует никакого гальванического флюида, никакого galvanique, который то здесь, то там пробегает по цепи или батарее в том или ином направлении» [15].

Неудачи первых гипотез крылись в том, что ученые пытались втиснуть новые факты в рамки традиционного мышления. Объяснения основывались на надуманных состояниях материи (раствор газа в электрическом флюиде,

---

[15] J. W. Ritter. Beiträge zur näheren Kenntnis des Galvanismus. Bd. II, Jena, 1800, S. 44.


MÉMOIRE

SUR LA

DÉCOMPOSITION DE L'EAU

ET DES CORPS QU'ELLE TIENT

EN DISSOLUTION À L'AIDE

DE

L'ÉLECTRICITÉ GALVANIQUE

PAR C. J. T. DE GROTTHUSS.

ROME 1805

Титульный лист римского мемуара Гротгуса (из фундаментальной библиотеки Тартуского университета)

окисленное или восстановленное состояние электричества, «электрическая кислота» Бруньятелли) или, что хуже, отходили от твердо установленного факта о сложном и постоянном составе воды. Между тем химическое действие электрического тока, пространственно разделенное образование продуктов реакции, «химическое дальнедействие» явились принципиально новыми явлениями на пути развития химии, не имеющими аналогии в прошлом. Химическое действие тока давало экспериментальное обоснование идее полярности сложных молекул, идее взаимосвязи электричества и вещества, свидетельствовало о наличии двух противоположных видов электричества в молекуле. Объяснение электрохимических явлений требовало принципиально нового подхода, предполагавшего не механическую связь вещества и электричества, как у Фуркруа или Крюикшэнка, а органическую связь вещества и электричества. Такой подход содержался в теории Гротгуса 1805 г., к разбору которой мы сейчас перейдем.

Мы уже знаем, что во время пребывания в Париже Гротгус слушал лекции Фуркруа, Бертолле, Воклена; от них он узнал о трудностях объяснения электрохимических явлений. Год спустя, в Неаполе, он взялся за проверку разрекламированных опытов Паккиани об образовании соляной кислоты в процессе электролиза воды (эти опыты, по сути дела, были грубой попыткой экспериментального доказательства предположения Монжа—Парота), но вскоре отказался от первоначальной цели и сосредоточился на поисках объяснения механизма гальванического разложения воды.

Теория электролиза Гротгуса изложена в его знаменитом римском «мемуаре». В первой главе этого сочинения описаны «действия гальванического электричества на некоторые вещества, растворенные в воде», т. е. экспериментальные наблюдения автора по электролизу растворов солей и кислот. Эти красивые опыты дали молодому автору богатую пищу для размышлений, но вряд ли содержали что-либо принципиально новое по сравнению с более ранними электрохимическими работами других авторов. Во второй же главе изложена оригинальная «теория разложения жидкостей гальваническим током». Сначала дается постановка проблемы: «§ 15. Разложение воды посредством гальванического аппарата уже давно привлекает внимание химиков и физиков, для которых эти явле-

ния представляют сложную для решения проблему, поскольку она должна быть приведена в соответствие с теорией, касающейся природы воды. Дело заключается прежде всего в том, чтобы узнать, происходят ли два вещества у обоих полюсов от *одной и той* же молекулы воды или же от *двух разных*; а если справедливо последнее, то возникает вопрос, что произошло с водородом в том месте, где обнаруживается только кислород, и что в свою очередь произойдет с кислородом в таком месте, где обнаруживается только водород?» [1, р. 12].

Ключ к разгадке этого явления автор находит в полярном построении частиц воды или электролита: «§ 16. Вольтов столб, которым обессмертен гений его изобретателя, является электрическим магнитом, в котором каждый из элементов (т. е. каждая пара пластин) обладает своим положительным и своим отрицательным полюсом. Рассмотрение этой полярности навело меня на мысль о том, что *подобную полярность в отношении друг к другу могут принять и элементарные молекулы воды*, если они будут подвергнуты действию такого же электрического агента. *И я должен сознаться, что это было для меня лучом света* (подчеркнуто мною. — *Я. С.*). § 17. Допустим, что в момент раздельного возникновения *водорода* и *кислорода* между обоими этими веществами происходит — будь то от прикосновения, будь то от взаимного трения — такое разделение присущего им электричества, что водород приходит в состояние *положительное*, а кислород в *отрицательное*; отсюда следует, что полюс, от которого непрерывно исходит смоляное электричество [16], притягивает водород и отталкивает кислород, в то время как полюс со стеклянным электричеством притягивает кислород и отталкивает водород. Итак, если гальванический ток пронизывает воду, то каждая из двух ее составных частей подвергается действию притягательной силы и отталкивательной силы, центры действия которых находятся на противоположных сторонах; их действие, происходящее в одинаковом *направлении*, вызывает *разложение* этой жидкости» [1, р. 13].

Сам механизм гальванического разложения воды Гротгус представляет следующим образом: «§ 19. Рассмотрим

[16] Смоляное электричество — отрицательное, а стеклянное — положительное.

теперь некоторую массу воды, состоящую из кислорода, обозначенного отрицательным знаком (—), и из водорода, обозначенного положительным знаком (+) (рис. 9). Лишь только пропустим через эту воду *гальванический ток*, между ее *элементарными частицами* (атомами) начинает действовать электрическая полярность таким образом, что они становятся как бы *дополнением к действующему столбу*. Одновременно *все* частицы кислорода, находящиеся на пути тока, устремляются к положительному полюсу, в то время как все частицы водорода, находящиеся на том же пути, стремятся достигнуть отрицательного полюса. Отсюда следует, что когда молекула воды oh [17] отдаст свой кислород o стеклянному электричеству положительного полюса, ее водород h тотчас же снова окислится при сближении с другой частицей кислорода o', водород которого h' свяжется с r, и т. д. Такое явление, но в противоположном направлении, произойдет по отношению к молекуле воды $Q\rho$, которая, после того как ее водород Q будет отдан смоляному электричеству отрицательного полюса, тотчас же вновь окислится при приближении атома X; эта последовательность смен разложений и соединений элементов воды будет продолжаться, пока вся вода не будет разложена. § 20. Очевидно, в течение всего этого процесса разложатся *одни только* молекулы воды, находящиеся у *концов* проводников, в то время как все промежуточные будут взаимно и попеременно менять свои составные части, не изменяя своей природы» [1, р. 15—17].

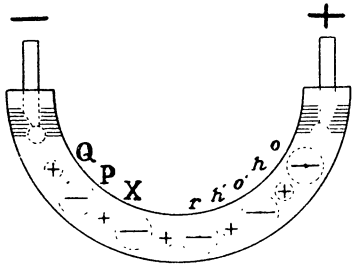


Рисунок в сочинении Гроттгуса, поясняющий гальваническое разложение воды

Наконец, Гроттгус высказал мнение о том, что аналогичный механизм разложения должен быть свойствен не только воде, но и любому другому электролиту: «§ 24.

[17] Интересно, что Гроттгус употребляет здесь для обозначения молекулы воды символ oh. Отметим еще, что в первых своих трудах Гроттгус не пользуется термином «атом», а соответствующее понятие обозначает словом «элементарная частица» (molécule élementaire, Elementartheilchen).

Такое же распределение полярности, какое существует между элементарными частицами воды, когда через нее проходит гальванический ток, должно быть также и между элементарными частицами любого другого вещества, если оно находится под действием тех же сил. В металлических растворах электрическая полярность распределяется между элементами окисла так, что кислород идет к положительному полюсу, в то время как металл отлагается на отрицательном. Кислота действует на эти металлические частицы, которые содержит она в растворе, но после разложения вследствие реакции либо от действия электрической силы больше не происходит возвращения в прежнее состояние» [1, p. 20].

В мемуаре Гротгуса еще не вполне отчетлива трактовка полярности как свойства, неизменно присущего молекуле воды. Предполагается, что полярность индуцируется электрическим током или возникает вследствие взаимной электризации атомов. Тем не менее в этой работе впервые вырисовывается идея о наличии (или возникновении) противоположных электричеств в самой молекуле воды (или электролита), отсутствующая у всех предшественников Гротгуса.

Механизм электропроводности, по Гротгусу, — это цепочка последовательных разложений и воссоединений молекул воды и выделение крайних звеньев цепочки в виде свободных элементов у полюсов тока. Такое представление ясно и наглядно объясняет парадокс Никольсона и согласуется с известными тогда экспериментальными фактами. На становление представления «цепи Гротгуса», несомненно, повлияло учение Бертолле о подвижном равновесии, которое Гротгус ценил высоко.

Уместно, однако, вспомнить, что механизм «цепочки Гротгуса» дискутировался Риттером уже в 1801 г.[18], но им же был и отвергнут, так как не согласовывался с воззрениями Риттера о простом составе воды. Вот что писал Риттер:

«Нечто гораздо более далекое от всего, что предлагалось (или в известном отношении более близкое), была возможность, мерещившаяся перед моими глазами. Вот, думал я, вдруг выступит кто-либо и скажет: у кислородного провода, например, на самом деле разлагается вода; атом водорода, возникающий вследствие разложения в соприкасающейся с проводом точке, оттягивает (покуда его кисло-

[18] J. W. Ritter. Gilb. Ann. d. Phys., **9**, 280—281 (1801).

род остается у провода) кислород у близлежащего, еще не разложенного атома воды и с ним снова образует воду, тогда как освободившийся при этом водород действует подобным образом на следующий, третий атом воды; водород в свою очередь — на четвертый и т. д., пока, наконец, не дойдет черед до атома воды, непосредственно граничившего с водородным проводом; теперь в линии проводимости рядом с ним уже не окажется нового атома воды, поэтому водород останется свободным и выделится в виде газа. Подобны первому лучу такого действия были бы и другие, и так легко объяснилось бы наблюдаемое образование кислорода и водорода».

Когда Швейгер в 1808 г. впервые знакомил немецкие научные круги с мемуаром Гроттуса, то после обстоятельной критики экспериментальной части сочинения (вполне справедливо упрекая молодого автора в незнании работ своих предшественников) он оценил предлагаемую Гроттусом теорию следующими словами: «Видно, что она является той же теорией, которую уже в 1801 г. Риттер заблаговременно оспаривал, как невозможную, но тогда еще никем не высказанную теорию» [19].

Однако вряд ли справедливо приписать Риттеру авторство этой теории. Очень верно ситуацию оценил впоследствии сам Гроттус, когда писал комментарии при переиздании своего старого римского мемуара [56, S. 113—115]: «Среди разнообразных более или менее принужденных гипотез, которые выдвигались по поводу этого важного факта (парадокс Никольсона. — *Я. С.*), насколько я знаю, лишь предположение Риттера, высказанное им в 1801 г. (следовательно, ранее меня), *похоже* на то, которое я в статье 1805 г. полагал *доказанным* в качестве *истинной теории* явления. Однако моя теория *существенно* отличается от вышеупомянутой теории Риттера тем, что, согласно моему воззрению, *элементарные атомы воды сами принимают противоположные электрические состояния* (а именно кислород — $-E$, водород $+E$). Об этом в гипотезе Риттера *ничего* не говорится. Впрочем, Риттер напряг всю мощь своей проницательности, чтобы ради утверждаемой им *простоты* [состава] *воды* (одна из его любимых идей) *опровергнуть* вышеупомянутую, похожую на мою идею и даже представить ее как *невозможную*. В этом отношении с ним вышло почти как с превосходным химиком Пристли, который (по выражению одного остроумного парижского ученого) наотрез отказался признать собственную дочь,

[19] [J. S. C. Schweigger.] Gehlen's Journ. f. Chemie und Physik, Bd. 5, S. 117 (1808).

новейшую пневматическую химию Лавуазье!.. Последующая статья была мною набросана в 1805 г. в Неаполе и напечатана в том же году в Риме. Я тогда еще был новичком в химии и совершенно не знал сочинений Риттера, которые и без того вряд ли сумели бы достать в Италии. Даже если бы я их и знал, то они, по-видимому, тогда могли бы лишь запутать мои идеи о гальваническом разложении воды, поскольку Риттер счел *невозможным* то представление, которое (правда, в существенно отличном виде) мне казалось не только *возможным*, но и в действительности *доказанным*. Вряд ли имеется необходимость добавить, что это существенное отличие — именно *предположение об электрических состояниях элементарных частиц тел* (±), *взаимодействующих между собою химически — или скорее электрохимически*, — одновременно является *основной идеей всей электрохимии* и что эта фундаментальная идея была выдвинута мною на целый год *раньше* сэра Дэви».

Сопоставление подходов Гротгуса и Риттера показывает, как сильно сказываются философские взгляды ученого на его научные концепции. Риттер отказался от правильной мысли не столько из-за самолюбия экспериментатора (ошибочность своих экспериментов он признал еще в 1801 г.), сколько в силу своего динамического мировоззрения. Риттер неизменно подчеркивал проявление двух противоположных электричеств во всех химических и электрохимических процессах, рассматривая последние как результат «конфликта противодействующих сил». Однако Риттер вместе с Шеллингом считал электричество не особой формой существования материи, а «чистой» нематериальной силой. Отрицая атомистику, он не приложил идею единства противоположностей к отдельной молекуле. Последнее является заслугой Гротгуса, который исходил в своих представлениях из материалистической атомистики.

Еще раз подчеркнем, что Гротгус усматривал особенность своей теории электролиза не столько в механизме обмена партнерами по цепи, сколько в идее электрополярности молекул, в основной идее электрохимии начала XIX в., легшей в основу теории химического сродства Дэви и системы электрохимического дуализма Берцелиуса. Именно в защиту своего приоритета направлены все многочисленные (начиная с 1812 г.) полемические выпады Гротгуса против Дэви и Берцелиуса, замалчивающих его авторство.

В этой связи всплывает вопрос: повлиял ли мемуар Гротгуса на становление взглядов Дэви? В знаменитом бэкерианском чтении 20 ноября 1806 г. Дэви пользуется как идеей полярности молекул, так и самим механизмом электропроводности Гротгуса, не называя, однако, его имени [20]. В связи с этим Оствальд писал: «Объяснение Дэви такое же, как у Гротгуса: представление о последовательных разложениях и воссоединениях в круге тока; и здесь, по-видимому, Дэви не знаком с более ранними работами, так как имя Гротгуса не упоминается» [87, S. 354]. Однако маловероятно, чтобы Дэви не знал о мемуаре Гротгуса: Томсон направил из Неаполя несколько экземпляров статьи в Англию сразу же после ее появления, а вскоре мемуар целиком перепечатали в летнем номере 1806 г. журнала Тиллока — одного из наиболее популярных английских научных органов.

Не исключено, правда, что ко времени ознакомления с трудом Гротгуса Дэви уже сам дошел до подобных мыслей и счел излишним упомянуть своего предшественника. Кстати, Фарадей, ученик Дэви, с присущей ему объективностью отмечает заслуги Гротгуса в установлении механизма гальванического разложения воды [21].

Нельзя не признать, что Дэви, быть может, больше, чем кто-либо, содействовал быстрому признанию и распространению теории Гротгуса. Причина того, что указание Риттера в 1801 г. не привлекло внимания, кроется как в отрицательном отношении к этой идее самого Риттера, так и в том, что за пределами Германии труды Риттера не были популярны. Но еще важнее то, что в 1801 г. научный мир еще не был подготовлен к принятию такой идеи, хотя логически для ее выдвижения достаточно одного лишь парадокса Никольсона. Надо было доказать, что пространственно разделенное образование продуктов электролиза — не единичный факт, а общее явление при всех электрохимических действиях. Поэтому и теоретические положения Дэви, и его экспериментальные работы по электрохимии оказали решающее влияние на принятие теории Гротгуса. По этому поводу Гротгус писал: «При-

---

[20] Г. Дэви. О некоторых химических действиях электричества. М.—Л., 1933, стр. 23—24.

[21] M. Faraday. Experimental Researches in Electricity, vol. 1. London, 1839, p. 137.

мерно на год позже появилась интересная статья Дэви, где я нашел *свою* же теорию, и был этим немало обрадован, так как хорошо знал, что она войдет в употребление естествоиспытателей благодаря авторитету этого талантливого химика» [14, S. 249].

В последующее десятилетие идея электрополярности молекул и теория электролиза Гротгуса настолько укоренились в науке, что полностью забытыми оказались неудачные старания предшественников Гротгуса, о которых Гротгус писал: «Истина стерла преждевременно порожденные фантазией картины, успехи науки выплеснули их в поток забвения» [56, S. 113]. Более того, теория Гротгуса казалась настолько естественной, что она излагалась как нечто «само собою разумевающееся», а имя Гротгуса как ее автора упоминалось не всегда.

Однако теория электролиза Гротгуса в том виде, как она обычно излагается, не исчерпывает представлений этого ученого о механизме электропроводности растворов. Гротгус не удовлетворился своим первоначальным объяснением и к концу жизни высказал новые соображения, которые не только дополняли и уточняли его первоначальные тезисы 1805 г., но и существенно отличались от них. Свое последнее слово Гротгус сказал в 1818 г. В митавском мемуаре Гротгуса [34] имеется раздел «Об электрохимии», свидетельствующий о значительной эволюции, по сравнению с 1805 г. Правда, уже в 1805 г. мы читаем у Гротгуса: «Если бы было возможно ток пропустить через воду так, чтобы он обошел *по полной окружности*, то все молекулы жидкости, находящиеся на этой окружности, разлагались бы и мгновенно воссоединялись бы; отсюда следует, что в данном случае вода, хотя и подвергалась бы действию гальванического тока, но неизменно оставалась бы в виде *воды*» [1, p. 17].

В 1818 г. Гротгус пришел к выводу, что *благодаря электрополярному строению молекул воды такое «круговое разложение» воды происходит реально и повсеместно, в любом растворе, без необходимости участия внешнего электрического напряжения* [34, S. 169]. По Гротгусу, элементарные атомы воды полярно притягиваются и отталкиваются от соседних элементарных атомов во все стороны. Вследствие этого между частицами происходит непрерывный обмен «разнородных элементов», что Гротгусом представляется в виде элементарно-полярного круга.

Благодаря наличию таких разнородных элементарных частиц непрерывный молекулярно-электрический обмен происходит в растворе без всякого действия внешнего тока; существуют замкнутые цепи — постоянные круговые токи. «*Уже в самой жидкости должен действовать постоянный гальванизм благодаря наличию в ней разнородных элементарных частиц. Он не проявляется ни в каком химическом явлении лишь потому, что все действующие элементарные электрические силы уравновешены. Как только равновесие нарушится, немедленно наступит химический эффект*» [34, S. 168]. Внешнее напряжение размыкает круговые токи, и у электродов выделяются части молекул в свободном виде: «Вообще каждое гальваническое явление есть лишь *разрыв* самопроизвольного и постоянного гальванизма между элементарными частицами *воды, или* (иными словами) выпрямление *бесконечного кругового* в конечное линейное» [34, S. 172].

При растворении в воде соли происходит включение частичек солей «в бесконечно действующий гальванический круг молекул воды». «Эта интерполяция должна, несомненно, *повысить* гальваническую молекулярную деятельность воды», — пишет Гроттус. «А именно вследствие этого увеличивается ее *электропроводность*» [34, S. 173]. Например, при растворении поваренной соли атомы Na (+) и Cl (—) комбинируются с атомами воды следующим образом: $\pm\mp$, причем снова возникает круговое электромолекулярное движение. Представлением о бесконечном, постоянно действующем молекулярно-электрическом обмене Гроттус объяснил и растворимость солей в воде, и жидкое агрегатное состояние, и многие другие свойства материи.

Гениальная мысль о том, что уже в самом растворе происходит самопроизвольный обмен партнерами по цепи, а следовательно, разложение электролита, без всякого участия внешнего электричества, согласуется с учением о свободных ионах в растворе, развитом гораздо позже в трудах Виллиамсона, Клаузиуса и Аррениуса. Однако сочинение Гроттуса 1818 г. не вызвало почти никакого резонанса в среде современных ему ученых; его идеи не были тогда подхвачены и развиты. По поводу поздних представлений Гроттуса Оствальд писал: «Здесь мы видим, сколь часто хорошая и полезная мысль предлагается науке напрасно, пока не проявилась польза от приложения этой мысли

к какому-либо практическому случаю, или, еще лучше, ко многим. С подобными явлениями мы встретимся еще не раз» [87, S. 357].

В науку вошло первоначальное представление Гротгуса, где автор еще не решает вопроса о том, происходит ли разложение электролита только под действием тока или же это разложение присуще всякому раствору. Прав Ю. И. Соловьев, который пишет: «Широкое распространение получило ошибочное мнение, согласно которому отличительная черта теории Гротгуса заключается в том, что, пока нет электролиза, каждый ион связан с другим ионом и прочно им удерживается. Для того, чтобы наступил электролиз, необходима определенная разность потенциалов, при которой электрические силы в состоянии преодолеть химическое притяжение между противоположными ионами в молекулах электролита. Между тем, сам Гротгус в своих работах нигде об этом не говорит» [101, стр. 146]. Подобная трактовка теории Гротгуса укоренилась благодаря авторитету Фарадея, который в своих замечательных трудах неоднократно излагает взгляды Гротгуса, но дает им собственное толкование. Фарадею принадлежит термин «ион», который он предложил в 1834 г. для обозначения электрически заряженных фрагментов молекул воды, или электролита, по Гротгусу.

Теорией электролиза Гротгуса 1805 г. завершился первый этап борьбы мнений по поводу механизма электропроводности водных растворов и разложения электролитов. Она была общепринятой в течение всей первой половины XIX столетия; за это время был высказан еще ряд теорий, так или иначе ее дополняющих (Берцелиус, Де-ля-Рив, Ампер, Фехнер и др.), но не могущих ее заменить. Основные предпосылки теории Гротгуса оказались в несогласии с экспериментом лишь много десятилетий спустя, когда Гитторф ввел понятие о числах переноса ионов (1853—1859), а Кольрауш нашел количественную связь между подвижностью ионов и электропроводностью раствора и открыл закон независимости перемещения разноименных ионов (1873). Примерно в то же время Клаузиус указал, что молекулы разлагаются на ионы не внешним напряжением [22]. Если было бы так, то каждое химическое соединение характеризовалось бы определенной специфической э. д. с., необходимой для преодоления хими-

[22] R. Clausius. Poggend. Ann., **101**, 338 (1857).

ческого сродства; на деле же уже самая незначительная электродвижущая сила вызывает электролиз во всяком электролите. Поэтому Клаузиус предположил, что в любом растворе электролита часть молекул диссоциирована на ионы. Диссоциация молекул происходит непрерывно, без всякого участия внешнего напряжения, но в то же время при случайных встречах ионы непрерывно воссоединяются, в результате чего устанавливается некоторое состояние подвижного равновесия. Электрический ток не создает ионов, а действует на уже существующие ионы, направляя их к противоположным полюсам. Впрочем, почти подобные взгляды о самопроизвольной диссоциации молекул в растворах высказал еще шесть лет до Клаузиуса Виллиамсон [23].

Таким образом, идея о самопроизвольной и полной диссоциации молекул электролитов в растворах возникла в трудах Клаузиуса и Виллиамсона несколько десятилетий спустя после смерти Гротгуса. По мнению этих авторов, диссоциация кратковременна, ионы существуют в виде обособленных частиц очень недолго. Нетрудно заметить, что такие представления почти тождественны с представлениями Гротгуса 1818 г., если заменить упорядоченные круговые молекулярно-электрические перескоки по Гротгусу хаотическим молекулярно-кинетическим движением по теории Клаузиуса.

Решающий шаг в создании научной теории электрохимических явлений сделал Аррениус, прочно обосновавший в 1884—1887 гг. теорию электролитической диссоциации. Его теория уже предполагала не кратковременное существование свободных ионов, притом в небольшом количестве, а существование значительной части молекул в диссоциированном состоянии, давала количественный критерий для характеристики равновесия ионизации — степень диссоциации. Только теория Аррениуса смогла окончательно заменить теорию Гротгуса, которой до этого все еще придерживалось большинство химиков, так как взгляды Клаузиуса особой поддержки не встретили. Несомненно, что для создания теории электролитической диссоциации Аррениуса имелись уже глубокие научные предпосылки, восходящие до первой теории электролиза Гротгуса. Сам Аррениус дал высокую оценку труду своих

[23] A. Williamson. Lieb. Ann., **77**, 45 (1851).

предшественников: «Как правило, утверждают, — писал Аррениус, — что новая теория пришла внезапно, полагая при этом, что заслуга новых теорий по этой причине возрастает. Но я совершенно противоположного мнения. Упомянутые идеи могут быть найдены в эмбриональном состоянии в прежних заключениях относительно химического поведения растворов» [24].

Отметим непосредственную преемственность теорий электролитических явлений. Свои размышления о механизме электролиза Фарадей начинает с разбора римского мемуара Гротгуса; этим же начинается цикл статей Гитторфа о переносе электрического тока через раствор. Интересны соображения Оствальда по поводу теории Гротгуса об электромолекулярных перескоках. Как известно, Оствальд всегда критиковал теорию Гротгуса с точки зрения термодинамики; по его мнению, электромолекулярные перескоки противоречат II началу термодинамики. Однако Оствальд показал, что при более строгом термодинамическом анализе основные предпосылки Гротгуса неожиданно приводят к доказательству существования свободных ионов в растворе [87, S. 881].

Победа теории свободных ионов над представлениями Гротгуса об электромолекулярных перескоках, об образовании и распаде молекулярно-ионных комплексов была неокончательной. Науке XX века в ряде случаев пришлось вернуться к идее о переносе электричества по Гротгусу, т. е. путем последовательных чередований актов разложения и воссоединения молекул электролита. В частности, такое представление позволило объяснить аномально высокие подвижности ионов водорода и гидроксила в растворах, где электролит и растворитель имеют общий ион. Оно неоднократно обсуждалось в трудах Данееля, Гоша, Э. Хюккеля, Бернала и Фаулера, Бьеррума, А. В. Измайлова и в настоящее время для частного случая H^+ и OH^- снова является общепринятым.

Высокое значение подвижности H^+ иона, во много раз превышающее подвижность других ионов, можно объяснить, если принять, что протон движется не самостоятельно и даже не в виде гидратированного иона H_3O^+, а перескакивает от одной молекулы воды к соседней путем последовательных разложений и воссоединений: $H_3O^+ + H_2O \rightleftarrows H_2O + H_3O^+$.

[24] S. Arrhenius. Theories of Solutions. New Haven, 1912, p. 72.

Теоретически обосновано это в замечательной работе английских ученых Бернала и Фаулера (1933)[25], рассмотревших вопрос с точки зрения квантовой механики. Принципы квантовой механики допускают переход любой микрочастицы из одной системы в другую, имеющую равное энергетическое состояние; этим снимается упрек Оствальда о несогласии теории Гротгуса со вторым началом термодинамики.

Теория Гротгуса применена также в 1912 г. Лоренцем для объяснения механизма переноса электричества в расплавленных солях. Многие современные гипотезы о переносе протонов в химических и биологических системах (так называемый бригадный механизм переноса протонов) исходят из предположения Гротгуса о воссоединении и разложении молекул, и можно предвидеть, что значение этой теории в будущем еще возрастет[26].

Нам довелось встречать специалистов, которые были искренне убеждены в том, что Гротгус является ученым XX века, настолько современно зазвучали его представления.

Суммируя сказанное, можно прийти к заключению, что историческая роль теории Гротгуса далеко превосходит границы ее частного приложения. Это была первая наглядная трактовка движения частиц раствора в электрическом поле, учитывающая взаимодействие электричества, приложенного извне, с электричеством, присущим самой элементарной частице. Эта теория показала, что электропроводность раствора неизменно сопровождается его разложением, имеющим место не только у полюсов тока, но и внутри раствора в виде последовательных актов разложения и воссоединения. Отсюда в дальнейшем наметился логический переход к понятию иона — обособленной, электрически заряженной, свободно и независимо движущейся частице в растворе. Что же касается представления о последовательном разложении и воссоединении частиц, то для частного случая воды (т. е. H^+ и OH^-), к которому оно было первоначально приложено, идея Гротгуса оказалась даже ближе к действительности, чем представления о движении свободных ионов. Именно поэтому она возродилась в современной науке.

[25] J. D. Bernal, R. H. Fowler. J. Chem. Physics, **1**, 515 (1933).

[26] M. Eigen. Angew. Chemie, **75**, 489 (1963); Горизонты биохимии. Сборник статей. М., 1964, стр. 403.

Глава третья

ЭЛЕКТРОМОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНЦЕПЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

На протяжении всей жизни Гротгус стремился создать единую целостную картину микро- и макромира, рассматривая первопричиной самых разнообразных природных явлений скрытые действия электричества, а основной формой движения в микромире — электромолекулярный обмен между разнородными частицами, последовательные разложения и воссоединения молекул, подобные тем, которые он в 1805 г. постулировал для гальванического разложения воды.

Гротгус не был одинок в таких попытках. В начале XIX в., после открытия гальванического электричества и изобретения вольтова столба, спекулятивные попытки объяснения разнообразных явлений действием электричества были весьма распространены в науке. Наиболее ранним представителем таких мыслителей был Риттер, который еще с 1798 г. последовательно проводил идею полярности в трактовке разнообразных природных явлений и впервые отметил аналогию между электрохимическими процессами и химическими реакциями окисления — восстановления, между электрохимическими и фотохимическими реакциями, высказал предположение о тесной связи между электричеством и светом. Заметим, что личность и мысли Риттера оказали сильнейшее влияние на философские взгляды его ближайшего друга — основоположника немецкой натурфилософии Шеллинга, а через последнего — на становление диалектики Гегеля. В частности, установление за-

кона единства и борьбы противоположностей в значительной мере опиралось на научный фундамент, созданный гальваническими открытиями.

Представления, которые развивал Гротгус несколько позже Риттера, но, несомненно, независимо от последнего, имеют немало общего со взглядами Риттера, но в то же время коренным образом отличаются от них. Основная мысль Гротгуса та же, что и у Риттера, — *самые разнообразные процессы в природе обусловливаются скрытыми действиями электричества.* Но если Риттер считал электричество «чистой» нематериальной силой — проявлением мистического мирового духа, то у Гротгуса электричество — свойство, *органически* присущее всем известным видам материи — весомым и невесомым. Риттер отрицал атомарное строение вещества, для Гротгуса же атомистика являлась отправной точкой всех рассуждений. Если Риттер, отходя от экспериментальных фактов, увлекался заумными рассуждениями, то Гротгус в лучших своих трудах, наоборот, всегда стремился объединить теорию и факты. «В естествознании, без сомнения, лучше возводить теорию для явлений, нежели последние подводить под теорию», [20, S. 173], — писал он. Наконец, если при чтении Риттера порою вообще непонятно, о чем говорит автор, то идеи Гротгуса облечены в простую, понятную, изящную форму.

Подход Гротгуса оценивается уже в первой рецензии на его римский мемуар, появившейся в одном из митавских журналов и подписанной R. (по-видимому, Рекке — курляндский историк, будущий биограф Гротгуса).

«Основательная химия является источником всего нашего познания, позволяющим правильно оценивать и толковать явления вещественного мира. Лежащая перед нами статья представляет новое доказательство этой истины, вместе с тем дает похвальное свидетельство превосходного таланта и беспредельного прилежания господина автора, который является нашим земляком. Весьма отрадно отметить, что он, придерживаясь надежной руки опыта, избежал ложных путей гиперфизической натурфилософии, столь охотно принимаемой невеждами и лентяями, и не стал навязывать, по дурной привычке наших дней, заумные способы представления как единственно верные, игнорируя всякий опыт; что он не строил из понятий физических гипотез и не преподносил их на языке категорической достоверности; не прятал реальный мир в идеях, *а наоборот, раскрывал* его в идеях» [1].

[1] Wöchentliche Unterhaltungen f. Liebhaber deutscher Lektüre in Russland, Bd. 2, N 18—19, Mitau, 1807.

В трудах Гротгуса развиты теория электролитического разложения воды, взгляды об электрохимической сущности реакций вытеснения металла из раствора его соли, электрохимические представления о горении, кислотности и основности, электрическая трактовка теплоты и света, идея сложности металлов и, наконец, сделано предположение об электрополярном движении как первопричине жидкого и газообразного состояний. Не всегда Гротгусу принадлежит первенство в установлении отдельных положений, иногда он доводил свои идеи до крайностей, отличаясь этим от осторожного и трезвого Берцелиуса; но нельзя отрицать участия Гротгуса в становлении, оформлении и популяризации передовых теоретических идей физики и химии той эпохи. Более того, Гротгус во многом далеко опередил эпоху, и его представления смогли найти понимание и оценку только у последующих поколений, которые решали эти проблемы иными путями и уже на новом, более высоком уровне науки.

Несомненно, уже в первых трудах Гротгуса — о гальваническом разложении воды и о механизме дендритной кристаллизации — основные положения автора являлись конкретизацией более общих принципов, но эти принципы здесь еще не были четко провозглашены. Римский мемуар Гротгуса завершается словами: «*Поразительная простота закона, которому подчиняется это явление, сказывается, к нашему удивлению, в законе вселенной. Природа не может ни создать, ни уничтожить, так как количество вещества не может быть ни увеличено, ни уменьшено; но все вещества без исключения подчинены взаимному обмену своих элементов; рассматривая чудесные проявления электричества, которое часто действует скрыто, хотя распространено оно повсюду, нельзя удержаться от того, чтобы не признать в нем одно из самых мощных действующих начал в великих процессах природы*» [1, p. 22]. В этих словах — обещание раскрыть и в других процессах проявление электричества как скрытого действующего начала.

Это Гротгус пытался сделать уже в следующем сочинении — парижском мемуаре 1807 года [2], в котором предложена электрохимическая теория образования так называемых металлических вегетаций. Задолго до Гротгуса отмечалось, что при выделении, например, металлической меди из раствора медной соли на поверхности погруженной в раствор пластинки цинка образуются ден-

дритные кристаллы причудливой формы, напоминающие растения. Поэтому они и получили названия «arbor Dianae» [серебряные дендриты], «arbor Martis» [железные дендриты], «arbor Veneris» [медные дендриты] в зависимости от божества, которому посвящался данный металл. О подобных дендритах немало говорится уже в римском мемуаре Гротгуса при рассмотрении электрокристаллизации металлов в ходе электролиза: металл гальванически осаждается на электроде в виде дендритных кристаллов. Гротгус пытается объяснить, почему образуются дендриты при чисто химической окислительно-восстановительной реакции, при вытеснении из раствора одного металла другим без какого-либо внешнего электрического поля. Гротгус нашел, что «выделение металлов из раствора, обусловленное присутствием некоторых других металлов, являет собой настолько заметную аналогию с химическими эффектами гальванического тока, что во всех этих явлениях нельзя не узреть одну и ту же причину» [2, p. 5]. Действительно, здесь так же, как в электрохимических процессах, химическая реакция пространственно разделена: свинец выделяется не в том месте, где растворяется цинк. Гротгус предполагает, что образование пространственно разделенных продуктов вызывается тем же механизмом электромолекулярного переноса, что и электролиз воды. Следовательно, внутренний гальванизм молекул проявляется не только в электрохимических, но и в химических явлениях.

Идея эта не совсем нова. Уже Риттер, Никольсон, Арним и Сильвестер указывали, что вытеснение металлов из растворов их солей действием других металлов протекает, вероятно, как процесс гальванический. Риттер правильно объяснил, что так называемые цепи Бухгольца фактически являются гальваническими элементами, состоящими из двух проводников второго рода и одного проводника первого рода. Однако до Гротгуса указанная мысль не была облечена в простую и наглядную схему, конкретно объясняющую данные эксперимента.

Гротгус правильно полагает, что химическая система «соль металла I — металл II» становится гальваническим элементом из двух проводников первого рода и одного проводника второго рода сразу после того, как на металле II произошло химическое осаждение первых атомов металла I; затем система сама может производить элек-

тричество, и процесс дальше идет уже как гальванический. Как только возникло электрическое напряжение, молекулы воды упорядочиваются и включаются в гальванический круг. Выделение металла из соли происходит по такому же механизму, как электролиз, т. е. путем разложения крайней молекулы на «электроде» данного знака и последовательным обменом партнерами в массе раствора. Вследствие этого продукты реакции образуются в пространственно раздельном виде, т. е. цинк растворяется не в том месте, где выделяется медь; возникают дендриты, а не сплошная пленка меди на цинковой пластине.

Появление полярности молекул воды или соли Гротгус рассматривал как вторичный эффект, возникающий под влиянием контактного электричества. Вода — это вторичный «вольтов столб», проявляющий свои гальванические свойства вследствие возникновения электричества. Внутреннее же электричество ни молекул воды, ни металлов, по Гротгусу, невозможно измерить электрометром, поскольку система замкнута накоротко. В этом отношении Гротгус расходится с Дэви, который высказал предположение о том, что противоположные заряды в молекуле возникают благодаря взаимной электризации атомов и макрозаряд тела, приобретаемый им при электризации трением, характеризует также электрическое состояние данного атома в какой-либо молекуле.

Гротгус говорит здесь и о количественной связи между окисляемостью и вытеснением металла: «Мне кажется, что количество теплорода, выделяющееся при вытеснении одного металла другим, равно разности между теплородом, который содержался в окиси восстановленного металла, и теплородом, поглощенным окисью растворяющегося металла» [2, p. 29]. Такие неясные соображения об энергетической стороне процессов появляются и в последующих трудах Гротгуса.

Уже говорилось, что статья Гротгуса о металлических дендритах сначала получила широкие отклики и одобрение современников, затем же подверглась острой критике со стороны Фишера и Рулянда. Необходимость опровергнуть доводы противников привела Гротгуса к дальнейшей эволюции его взглядов, касающихся аналогии между химическими и электрохимическими процессами. Более ясно, чем в первых статьях, эта аналогия подчеркивается в последующей статье Гротгуса «Chemisch-galvanische Beobachtun-

gen» (1808): «Чем больше сопоставляешь явления гальванического электричества с химическими явлениями, тем больше убеждаешься, что последние суть лишь разультат первых, т. е. электрических напряжений, приобретаемых химически взаимодействующими телами при их взаимном контакте. Поэтому, пока нам не будут точно известны законы этих напряжений для всех тел и при всех возможных условиях, теория сродства всегда будет неполна и перегружена неисчислимыми противоречиями. Правда, до сих пор мы не имеем таких совершенных приборов, которые позволили бы *точно* измерить электрическое состояние, возникающее в телах при их взаимном соприкосновении. Тем более следует пожелать, чтобы естествоиспытатели направляли бы свое остроумие преимущественно на этот предмет, который мы осмеливаемся, возможно, считать (если так можно выразиться) центром тяжести всех химических явлений» [5, S. 709].

Аналогичные соображения в 1807 г. легли в основу электрохимической теории химического сродства Дэви. Систему электрохимического дуализма в стройном виде развил в 1812 г. Берцелиус, составляя свой знаменитый учебник химии. Берцелиус дал рациональную классификацию элементов, их реакционной способности, пытался обосновать сущность сил химического сродства, возникновения тепловых и световых эффектов при химических процессах, дополнить и углубить кислородную теорию горения Лавуазье.

Как близко подошел Гроттус к подобным представлениям, следует из его письма Шереру от 20 марта 1813 г., опубликование которого, правда, задержалось по независящим от автора причинам. Очевидно, Гроттус тогда еще не знал системы Берцелиуса, которая только оформлялась, но его мысли звучат весьма схоже. Вот несколько отрывков из этого письма:

«Опыты Риттера, Дэви и мои собственные достаточно убедительно свидетельствуют о том, что всякое химическое действие является результатом электрического или гальванического напряжения, которое приобретается в известных условиях химически взаимодействующими телами при их взаимном соприкосновении. По нашему мнению, *горение вызывается электрической искрой, возникающей при химическом соединении атомов горючих веществ.* Горение — процесс гальванический, протекающий совершенно независимо от кислорода и водорода; более того, и последние тела подчиняются общему закону и столь склонны к горению только потому, что при взаимном

Nordiſche Blätter

für

die Chemie.

Herausgegeben

von

D. Alexander Nicolaus Scherer,

Ruſſiſch-Kaiſerlichem Staatsrathe; — wirklichem Akademiker der Kaiſ. Akademie der Wiſſenſchaften zu St. Petersburg; — Ehrenmitgliede, Akademiker und ordentl. Profeſſor der Chemie der Kaiſ. mediciniſch-chirurgiſchen Akademie; — Inſpector und Profeſſor der Chemie des Kaiſ. Berg-Cadetten-Corps; — Ehrenmitgliede der Kaiſ. Univerſitäten zu Charkow und Wilna u. ſ. w.; — Ritter des St. Wladimir-Ordens vierter Claſſe.

Erſten Bandes drittes Heft.

Halle,
bey Hemmerde und Schwetſchke. 1817.

Обложка сборника Шерера, издаваемого в Галле для ознакомления немецких ученых с трудами ученых России. Здесь напечатаны многие статьи Гротуса

соприкосновении, нагревании или сжатии приобретают друг с другом наибольшие электрические напряжения. Поэтому все возгорающиеся вещества и вообще все химически взаимодействующие тела можно расположить таким же образом, как Бергман, Вильсон, Герберт, а в последнее время Гаюи, Ланди, Кортум и Риттер расположили тела, электризуемые трением. Так, например, при нынешнем состоянии науки, когда мы знаем лишь немного случаев горения в отсутствие кислорода, возгорающиеся вещества можно было бы расположить в следующем порядке:

—

сера
водород, фосфор, углерод
металлы
кислородсодержащие тела

+

Каждое из этих тел при соприкосновении, трении или нагревании с нижестоящим телом приобретает —Е, а с вышестоящим +Е. Так, например, сера становится отрицательной при сплавлении с металлами, а в кислородном газе и кислородсодержащих газах — еще более отрицательной, в то время как металлы и тем более указанные газы по отношению к ней положительны. По аналогии с электрическими явлениями, весьма вероятным представляется также, что *интенсивность горения серы в металле, плюс интенсивность горения металла в кислородном газе равна интенсивности горения серы в кислородном газе, если продукты двух последних горений равны по массе.* Здесь открывается широкое поле для дальнейших исследований, которые могут дать интереснейшие результаты для науки!» [29, S. 104].

Гротгус особо подчеркивает мысль о том, что горение — понятие относительное: оно вовсе не обязательно связано с кислородом [29, S. 101].

«С тех пор, как опыты бессмертного и несчастного Лавуазье опровергли шталевские устои флогистона, общепринято положение о том, что горение может иметь место лишь в кислородном газе или в кислородсодержащих газах, хотя такой вывод опровергается наблюдением Шееле о том, что свет и теплота образуются при соединении металла и серы и без доступа кислорода, а в последнее время — и наблюдением Дэви о том, что металлический калий прекрасно горит в сероводороде. Но даже если не рассматривать эти особые, еще неясные случаи, указанное положение является относительным и справедливо лишь при выборе атмосферного воздуха в качестве terminus comparationis. В атмосфере из чистого водорода наиболее легко возгораемыми оказались бы те вещества, которые мы сейчас считаем в высшей степени окисленными, и, наоборот, легковозгораемые вещества оказались бы наименее реакционноспособными».

Для подтверждения своей мысли Гротгус изучил взаимодействие с газообразным водородом и фосфористым водородом при повышенных температурах таких невозгораемых веществ, как сулема, хлористый калий, азотнокис-

лое серебро. Чтобы лучше понять эволюцию гроттусовых представлений о горении, следует добавить, что уже в 1807 г. он трактовал свет как результат соединения двух электричеств + Е и —Е, освободившихся в ходе химической реакции: «Свет, возникающий при горении водородного газа, является продуктом воссоединения двух электрических флюидов, освободившихся в процессе горения» [2, p. 34]. Совершенно аналогично возникновение света при горении позднее объяснил и Берцелиус. Вообще, свет рассматривался химиками того времени как невесомый химический элемент, но одновременно он служил своего рода мерой различия состояния молекул: чем больше разность молекулярных электричеств, тем больше света и теплоты выделяется в химической реакции.

Мы ознакомились с некоторыми мыслями Гроттуса о химическом сродстве, высказанными до окончательного оформления и всеобщего признания системы Берцелиуса. Во многом воззрения Гроттуса предвосхищают теорию Берцелиуса. Однако нельзя согласиться с претензиями Гроттуса на авторство этих идей; так как он высказал их в отрывочном, несистематическом, порою противоречивом виде. С другой стороны, можно полагать, что высказывания Гроттуса содействовали уяснению принципиальных основ системы Берцелиуса и ее принятию в Германии, где в то время сильны были натурфилософские течения.

Примечательны соображения Гроттуса (1818) по поводу основных положений электрохимической системы Берцелиуса и Дэви: «В общем всю *электрохимическую систему* следует рассматривать лишь как *крайне правдоподобную*, но все еще не полностью *доказанную* теорию. Это потому, что до сих пор ни Дэви, ни кому-либо другому не удалось установить *при помощи электрометра* электричество, которое возникает при горении и других химических процессах в таких неимоверных *количествах*, что часто предстает перед глазами как ярчайший свет и ощущается как уничтожающая жара. Причину, в силу которой *никто не смог при помощи электрометра доказать интенсивность действия соответствующего электричества*, я установил уже в 1807 г.» [34, S. 162].

Далее Гроттус приводит многочисленные примеры из литературы, говорящие о том, что «электрическое поведение масс тел по отношению одного к другому — по крайней мере во многих случаях — не связано с электрическим

поведением *элементарных частиц* этих тел, которое проявляется в химическом обмене. Я хотел бы добавить, что лишь в очень немногих случаях электризация соприкасающихся *масс* по своему *характеру* и *интенсивности согласуется* с *химическим* поведением этих масс. Дэви рассчитывал доказать *противоположное* посредством множества произведенных им наблюдений; однако этот отличный химик нашел бы по крайней мере столько же *исключений*, противоречащих его взгляду, если он поставил бы это своей целью и *искал* бы их с тем же рвением и остроумием, какие он проявлял в отношении подтверждающих фактов. Пока эти *многочисленные исключения* надлежащим образом не *объяснены*, пока мы не в состоянии определенно установить, *почему* имеются исключения. До того времени, я полагаю, важное положение о том, что *электричество лежит в основе химизма, — если оно обосновывается лишь опытами об электрическом поведении масс тел,* — остается весьма *проблематичным*» [34, S. 164]. Гротгус полагает, что опыты с электризацией, быть может, доказывают, что некоторые тела, элементарные частицы которых проявляют друг к другу химическое сродство, при трении электризуются аналогичным образом, но этим не доказывается противоположное — что электричество является причиной химических явлений. К тому же электрометр указывает ничтожное электричество, в то время как при химической реакции высвобождается больше тепла и света, чем в состоянии дать самая крупная электрическая машина. С этой справедливой критикой Дэви следует вполне согласиться, но добавить, что в критике этой стороны учения Дэви Гротгус был неодинок: представление об электризации критиковал также немецкий физик Пфафф, да и Берцелиус был о нем скептического мнения.

Во всяком случае Гротгус был одним из первых ученых, стремившихся разграничить проявления внутреннего электричества молекул от эффектов электризации, получающихся при трении тел. Это имело принципиальное значение, так как способствовало крушению механистических представлений о сущности электричества и, кроме того, предупреждало от переоценки значения явлений электризации для объяснения химических процессов. «Механизм этих весьма капризных явлений (электризация трением.— *Я. С.*) не может считаться вполне выясненным, — пишет А. Н. Фрумкин, — несомненно, однако, что главную роль

здесь играет адсорбция и распределение различных ионов, в частности ионов водорода и гидроксила, а также, быть может, и переход электронов из одной фазы в другую»[2]. Ясно, что во времена Гротгуса применение электрометра и эффекты электризации трением могли лишь запутать объяснение химического сродства.

Чем же доказать электрическую сущность химического сродства?

Гротгус считает, что «полярное электричество как *первопричина* в действительности *доказано* лишь для одного класса *химических* явлений, а именно для выделения (в виде дендритов) металлов из их солей посредством других металлов... При этом я не пользовался, как г-н Дэви, *электрометром*, который в данном случае мне *ничем* не помог бы, а прежде всего обратил внимание на проявляющуюся при этих металлических вегетациях actio in distans и убедительно показал, что оно может быть объяснено не иначе, чем *последовательной электрохимической полярностью элементарных частиц жидкости*... Это *доказательство*, это *объяснение* и ранее указанную *причину*, *почему* электричество, возникающее при химическом действии, *не* обнаруживается при помощи *электрометра*, можно, по-моему, *с полным правом* считать *подлинной опорой электрохимической системы*. Они позволяют нам, по крайней мере, с большой вероятностью заключить *по аналогии*, что *то*, что в одном *классе химических явлений* есть *причина или действующее начало*, должно быть таковым и *во всех других химических явлениях*. Если же *обосновывать электрохимическую систему* наблюдением Дэви о *электрическом поведении масс* тел, имеющих друг к другу химическое сродство, то *основание* с трудом выдерживает *тяжесть здания* и рушится...» [34, S. 165—167].

Вряд ли можно согласиться с Гротгусом, что явление дендритной кристаллизации — основной аргумент электрохимической системы. Ведь теория металлических дендритов, изложенная выше, лишь доказывает, что с началом химической реакции образуется гальванический элемент, а далее уже реакция протекает как типически электрохимическая, вроде электролитического разложения солей. Но

---

[2] Г. Дэви. О некоторых химических действиях электричества (примечания А. Н. Фрумкина). М.—Л., 1933, стр. 157.

теория ничего не говорит о первичном акте образования первых молекул ствола дендритного дерева; а ведь этот акт должен осуществиться все теми же таинственными силами химического сродства. Строгое обоснование электрохимического дуализма не могло быть получено экспериментальными средствами той эпохи, — оно кроется в сложном, полярном строении атомов, — и могло быть дано только в XX в. Но электрохимическая система химического сродства располагала важным, хотя и косвенным аргументом — поведением электролитов у полюсов тока. Из самого факта разложения растворов солей, кислот и оснований на две части, выделяющиеся на разноименных полюсах, довольно логично вытекает вывод о том, что молекулы любого сложного вещества состоят из двух частей — электроположительной и электроотрицательной. Где такое положение выполнялось (в мире неорганических соединений), там и система Берцелиуса хорошо объясняла тонкости реакционной способности химических тел. Когда же Берцелиус попытался перенести свою систему и на органические соединения, он зашел в тупик; в конечном счете это и привело к крушению электрохимической системы в середине XIX в.

Кроме высказываний о сущности химического сродства, Гротгусу принадлежит интересная трактовка понятий кислоты и основания. Со времен Лавуазье и при поддержке авторитета Берцелиуса понятие «кислота» и «основание» связывалось с составом вещества и прежде всего с наличием в нем элемента кислорода; в дальнейшем в качестве носителя свойств кислотности принимался элемент водород (Дэви, Либих). Однако наряду с этой эмпирической трактовкой были попытки обобщить понятия кислотности и основности, сделать их независимыми от наличия какого-либо отдельного элемента. Бертолле писал, например, что отличительным признаком кислоты является способность нейтрализовать основания и, наоборот, признаком основания — способность нейтрализовать кислоты. Важное наблюдение Берцелиуса и Гизингера (1803): при электролизе все щелочи собираются у отрицательного полюса, а все кислоты, наоборот, — у положительного, позволило предположить обратное, а именно: всякое тело, устремляющееся при электролизе к положительному полюсу, является кислотой, а всякое тело, устремляющееся к отрицательному полюсу, — основанием. На основе этого пред-

положения Авогадро в 1809 г. дал обобщенное понятие кислоты и основания[3]. Начиная с 1813 г. схожие взгляды мы встречаем и в письмах Гротгуса, который, видимо, не был знаком с работой Авогадро, так как не цитирует ее.

«Любое тело, вступающее с водой в такое гальваническое напряжение, как положительный полюс батареи, является кислотой, — пишет Гротгус, — и любое тело, проявляющее по отношению к названной жидкости свойства отрицательного полюса батареи, является основанием или, по крайней мере, ведет себя как таковое». Следовательно, «*принципом кислотности является положительный гальванический флюид, в то время как принципом основности — отрицательный гальванический флюид* (подчеркнуто мною. — *Я. С.*)... Согласно этому воззрению, например, окислы металлов могут при взаимодействии с основаниями принять положительное состояние (+E), напротив, при взаимодействии с кислотой — отрицательное состояние (—E), и этим объясняется, почему в первом случае они ведут себя как кислоты, а в последнем — как основания» [29, S. 108]. Более того, любое проводящее тело, например железо, платина, уголь, любой металл, по Гротгусу, могут стать кислотой, если они соединены с положительным полюсом батареи, и в то же время они становятся основанием, если соединены с отрицательным полюсом батареи.

По Гротгусу, свойства кислотности и основности не являются абсолютными. «Легко видеть, что нет *кислоты*, которая не была бы *электроположительной* по отношению к еще более *сильной* кислоте и нет *основания*, которое не было бы более *электроотрицательным* по отношению к более *сильному* основанию». Значит, все кислоты и основания можно расположить в такой же ряд как окислители и восстановители. Но «такое объяснение заставляет нас, следовательно, рассматривать в качестве *абсолютной* кислоты лишь *одно* тело, которое к тому же вовсе *не обладает кислотными свойствами*, а именно кислород, а в качестве *абсолютного* основания рассматривать одно тело — абсолютное кали, которое *не имеет основных свойств*. С другой стороны, оно не позволяет нам считать кислотами и основаниями вещества, наделенные *наиболее типичными* свойствами *кислот* и *оснований*, — а именно *кислым* или *ще-*

[3] A. Avogadro. Gilb. Ann. d. Physik, **34**, 64 (1810).

лочным вкусом, способностью окрашивать растительные соки и т. д. *Отождествлять* понятие *кислого* с понятием *электроотрицательного*, а *щелочного* с *электроположительным* на деле значит обижать язык и *путать* такие понятия, уточнение которых требует, наоборот, их *отделения друг от друга*» [24, S. 266]. Для устранения этого противоречия Гротгус полагал, что при определении понятий кислотности и основности требуется еще одно условие — взаимодействие с водой: «Вообще, нам кажется, кислоты и основания как таковые существуют лишь в присутствии воды» [29, S. 107], так как безводные кислоты и основания не проявляют характерного вкуса, ни воздействия на сухие органические тела.

Гротгус полагал, что могут быть кислоты, в составе которых содержатся основания (например, аммиак). К таким кислотам, правда ошибочно, он причислил изученную им роданистоводородную кислоту, а также молочную кислоту, аминокислоты, жирные кислоты; стехиометрию этих соединений он считал необходимым изучить более тщательно. Наконец, и вода в зависимости от партнера может быть кислотой или основанием и у полюсов тока окрашивает лакмус в красный или синий цвет [16, S. 332]. Заметим, что идею об амфотерности веществ развили Гей-Люссак и Тенар в 1814 г., исходя из чисто химических соображений.

Гротгус удачно использовал признак электрической сущности кислотно-основного взаимодействия. В этом отношении его классификация в отдаленной степени предвосхитила современную классификацию реагентов. Кислоты Гротгуса напоминают электрофильные реагенты по Ингольду, и в то же время они являются кислотами в понимании М. И. Усановича; основания Гротгуса соответствуют нуклеофильным реагентам Ингольда и основаниям в понимании Усановича. Интересно, что Гротгус объединил понятия «кислота» и «окислитель» (соответственно «основание» и «восстановитель»), но в то же время отметил специфические различия этих двух понятий, указывая на то, что кислотно-основные свойства проявляются только в водной среде.

Принцип электрохимического дуализма Гротгус пытался использовать и при определении понятий света и теплоты. Правда, здесь он не был последователен, рассматривая свет и теплоту то как невесомые вещества све-

тород и теплород, то как различные формы движения электричества. Вот что он пишет по этому поводу:

«Свет, электричество и теплота по своей сути мне представляются *одним и тем же* веществом, а *различаются* они между собой по *характеру движения* [электричества]. *Свет образуется повсеместно, где соединяются* $+E$ *и* $-E$ *при одновременном преодолении некоторых препятствий, противодействующих соединению,* например изолирующей атмосферы или изолирующего пустого пространства. *Теплота также возникает при соединении* $+E$ *и* $-E$ *в одном теле; но при этом не ставится условие одновременного преодоления препятствий.* Имея хорошую вольтову батарею, мы наблюдаем возникновение искры *еще до того,* как гальваническая дуга замкнута электрическим проводником. При известном сближении проволок электричество преодолевает сопротивление изолирующего воздуха или вакуума и т. д., перескакивает искра, возникает *свет.* Если же цепь замкнута, то через несколько минут металлическая проволока нагревается, раскаляется и плавится; здесь возникает *теплота* и в результате вторичного эффекта также свет. Полностью выравненное воссоединение $+E$ и $-E$, т. е. *индифферентное* электричество, следовательно *тождественно* так называемому *теплороду.* $+E$ и $-E$ *являются элементами теплорода; отделенные друг от друга, они именуются электричеством.* Для нагревания тела требуется либо *быстро* соединить в массе тела большие количества $+E$ и $-E$ до взаимного выравнивания (индифферентности), либо подвести телу *индифферентное электричество,* т. е. тепло. Индифферентное электричество высвобождается также при ударе и трении» [20, S. 174].

Основываясь на электрической природе света, Гротгус объяснил прямолинейное распространение световых лучей. Возникнув вследствие физико-химического микропроцесса, свет проявляется как полярная ориентировка зарядов индифферентного электричества в теле или в мировом пространстве [34, S. 132]. Такая полярная ориентировка, обусловленная тенденцией к взаимному отталкиванию противоположных электричеств, и является причиной прямолинейного распространения света. Подобными представлениями Гротгус широко пользовался для объяснения экспериментально открытых им закономерностей фотохимии и люминесценции, для опровержения теории цветности Ньютона (стр. 102).

Индифферентное электричество или теплоту Гротгус отождествлял также с «гипотетическим мировым эфиром», повсеместное присутствие которого он признавал.

Чрезвычайно интересно, что химически простые тела, например металлы, Гротгус считал сложными, состоящими из атомов металла и второго партнера —Е: «Вообще, любое способное к горению тело, следовательно, и любой металл, считающийся простым, а также алмаз и фосфор следует рассматривать как *тело сложное*, которое содержит по крайней мере одну *невесомую* составную часть, а именно —Е, *химически* связанное с *весомой*. Это вытекает из того, что, согласно электрохимическому воззрению, горение немыслимо, если в теле не содержится способное к горению Е, которое с +Е кислорода или хлора дает *теплоту* или, в зависимости от условий, и свет. Металлы отличаются друг от друга прежде всего различной способностью к горению, а остальные химические различия, возможно, суть лишь *следствия* первых. Различная способность к горению же зависит от различного соотношения связанного —Е; поэтому можно считать, что лишь этим определяется *различие* металлов. Во всяком случае *я непременно считаю, что все металлы содержат химически связанное отрицательное электричество*» [34, S. 176].

Для обоснования этой гипотезы Гротгус напоминает, что при электролизе растворов солей у положительного полюса освобождается кислород, а на отрицательном выделяется металл, соединившись с отрицательным электричеством. «Итак, — заключает он, — *отрицательное электричество может являть собою в новом виде уже давно забытый знаменитый флогистон Шталя, и тем самым мы можем с ликованием воскресить его из антифлогистической могилы, вырытой Лавуазье*» [4].

Видно, что Гротгус не только обладал большой широтой взглядов, но и поразительно тонким чутьем: он предвосхитил и современную электронную теорию окислительно-восстановительных процессов. Его мысль о сложности атомов (металл состоит из собственно металла и от-

---

[4] Аналогию между флогистоном и отрицательным электричеством в конце XIX в. настоятельно подчеркивал Оствальд. Как видно, у Гротгуса эта мысль возникла значительно раньше. Еще раньше, в 1801 г., сразу после изобретения вольтова столба, об этом заговорил последний из могикан теории флогистона Дж. Пристли.

рицательного электричества) вошла в науку лишь столетие спустя.

Мы коснулись соображений Гротгуса о наличии и проявлении электричества в разнобразных явлениях. Скажем и о второй, весьма характерной стороне его воззрений, конкретизирующей характер движения электричества. Электричество не только присутствует в телах, не только обусловливает химическое сродство, способность к горению, кислотно-основные свойства. Оно непрерывно движется, и характер этого движения — непрерывные разложения и воссоединения биполярных молекул.

Гротгус применил представление о таком электромолекулярном движении не только к химическим и электрохимическим явлениям. Он полагал, что подобное электрогальваническое движение свойственно молекулам вообще и является причиной жидкого и газообразного агрегатного состояния: «Указанный гальванизм, возникающий между разнородными элементарными частицами в жидкости, является *истинной причиной жидкого состояния*. Это мне кажется правдоподобным потому, что, если у жидкости *отнять* то, что обусловливает гальванизм, а именно *теплоту* или *индифферентное электричество*, она вследствие этого *затвердевает* (замерзает) и что, наоборот, любое *твердое* тело можно превратить в *жидкое*, если придать ему то, что *вызывает* гальванизм между его элементарными частицами, а именно, теплоту» [34, S. 168].

Он предполагал, что в любой жидкости элементарные частицы вступают в молекулярно-электрический круг, чем обусловливаются специфические свойства жидкости. Например, взаимные полярные притяжения и отталкивания между молекулами Гротгус считал причиной того, что давление жидкости определяется лишь высотой его столба, а не массой; этим же определяется и текучесть жидкости. В твердом теле сохраняется полярное расположение частиц, но прекращается взаимный обмен электричеством между элементарными частицами.

Растворение соли в воде Гротгус рассматривал как «включение элементарных частиц соли в бесконечный гальванический молекулярный круг воды или участие элементов соли в гальванической деятельности молекул воды» [34, S. 173]. Такое участие повышает молекулярную деятельность воды и тем самым увеличивает ее электропроводность. Соли, неспособные к включению в молекуляр-

ный круг, нерастворимы. Подтверждение этого Гротгус находит в факте равномерного распределения молекул соли по всей жидкости.

Представление об электромолекулярном движении Гротгус распространяет и на газы, объясняя им закон Дальтона и взаимную диффузию газов.

«*Атомы в жидкостях*, по моему, *наделены способностью двигаться* так же, как *небесные тела* во *вселенной*, и, вероятно, и эти миры являются по отношению к окружающему их пространству всего лишь *атомами*» [38, S. 63]. Гротгус называет химию астрономией атомов и полагает, что раскрыл истинный характер движения атомов — взаимные перескоки полярных частиц, обмен партнерами по кругу. «Эти идеи, — пишет он, — сводят область неживого к области живого (наделенного способностью двигаться. — *Я. С.*)». Гротгус считал, что его точка зрения позволяет примирить атомистические и динамистические представления, взглянуть на молекулярную физику с общих позиций. Однако экспериментальные данные не подтвердили решающей роли электричества в явлениях молекулярной физики.

Эти воззрения Гротгуса резко критиковались его современниками. Вот что пишется, например, по поводу гротгусовой теории жидкостей в «Физическом словаре» Гелера (1827): «Нельзя согласиться с гипотезой, согласно которой Гротгус выводит жидкое состояние из постоянного, порожденного гальванизмом движения атомов, а гальванизм считает результатом различия составных частей; это свойственно, по его мнению, для всех жидкостей, в том числе и тех, которые до сих пор считались простыми. Если эта гипотеза была бы справедлива, то смесь цинка и серебра, резко различных по своим гальваническим свойствам, должна была бы остаться жидкой. Можно ли предполагать, что кислород и водород воды в процессе своей гальванической деятельности просто сосуществуют и не принимают новое, специфически гальваническое состояние — это также вопрос. В целом вся теория неприемлема, ибо она в известной степени предполагает, что тело сначала должно быть жидким, а затем уже его составные части посредством гальванизма приобретают движение — как причину своего жидкого состояния» [5].

Теперь мы можем сказать, что Гротгус в какой-то мере предвосхитил молекулярно-кинетическую теорию жидкостей и газов Клаузиуса. Однако вместо хаотического движения молекул он предполагал упорядоченные элементарно-полярные перескоки. Увлекшись электрохимической

[5] Gehler's Physikalisches Wörterbuch, Bd. 4[1]. Leipzig, 1827, S. 492.

идеей, Гротгус вывел эту идею из ее сферы, пытаясь объяснить с ее помощью простые явления молекулярной физики.

Важно заметить, что Гротгус не только объединил идею атомарного строения материи с представлением о движении микрочастиц, но и близко подошел к понятию энергии. В его рассуждениях об интенсивности горения, об усилении движения, о переходе избыточного сродства в индифферентное электричество — теплоту или свет, о том, что правильно измеренное электрическое напряжение является мерой химического сродства, что электричество, проявляющееся при электризации, является лишь ничтожной частью всего электричества, содержащегося в теле, — везде как бы присутствует зарождающееся понятие энергии. Гротгус даже выводит из закона сложения электрических напряжений закон, схожий с законом Гесса! К сожалению, все виды энергии он необоснованно сводит к количеству электричества и, не находя способа для опытного измерения количества скрытого в теле электричества, сбивается с пути.

Вместо экспериментального измерения тепла, выделяющегося в физических и химических процессах, Гротгус пытался измерить количество электричества, выделяющегося при этих процессах [8]. Вслед за Вольтой, Дэви, Сосюром, наблюдавшими электризацию сосуда при выпаривании из него раствора поваренной соли, Гротгус изучал электризацию воды в лейденской банке при ее замораживании. Оказалось, что прокладка, соединенная со льдом, приобретала положительный заряд; при размораживании, наоборот, получался отрицательный заряд. Величина заряда в обоих случаях была обратно пропорциональна времени замораживания и растапливания. Подобную электризацию Гротгус наблюдал и при кристаллизации из воды и обратном растворении квасцов, глауберовой соли, нашатырной соли и других веществ. Однако, не установив каких-либо закономерностей в знаке электричества и его величине, он вскоре прекратил эти опыты.

Для Гротгуса характерно то, что он часто выводит из своих опытов далеко идущие следствия. Примером могут служить его соображения о возникновении северных сияний. Гротгус ставит вопросы: отчего возникает атмосферное электричество, почему оно появляется именно в холодных странах и особенно в холодное время года, почему

перед появлением северного сияния местность покрывается густым туманом (наблюдение Мэрана)? И отвечает на них: «Водяной пар, находившийся в воздухе или еще в более высоком безвоздушном пространстве, при внезапных изменениях температуры в холодных странах очень быстро сгущается, и при внезапном переходе воды из парообразного в твердое состояние возникает столько электричества, что оно вынуждено пробиться через разреженное или вакуумное пространство верхних слоев. Возможно, путем применения очень большой стужи искусному экспериментатору когда-либо удастся водяной пар в безвоздушном пространстве заморозить так быстро, что выделяющееся при этом электричество засветится» [8, S. 225].

Тут мы вступаем в область фантазий Гротгуса, которые могут интересовать нас лишь как характерные черты облика ученого. Вот, например, как объясняет он процесс брожения: «Жидкость, способную к брожению, например водный раствор сахара, в который *заложены* дрожжи, следует рассматривать как совершенно схожую с ней, но *неспособную* к брожению жидкость, в которую введено *неисчислимое* количество маленьких простых гальванических цепей. Брожение, без сомнения, началось бы и в такой жидкости во всевозможных направлениях, с сильным выделением газов, и продукты были бы теми же. Сахар и дрожжи создают в первой жидкости бесконечное число простых гальванических цепей» [19, S. 159]. Подтверждением такого объяснения Гротгус считает тот факт, что вода, прекрасно проводящая ток, поддерживает брожение, а органические неэлектролиты (эфир, масла), наоборот, консервируют продукты. Такие взгляды после доказательства микробиологической природы процессов брожения явно неправдоподобны и не содержат никакого рационального зерна.

Еще менее реальны идеи, высказанные Гротгусом в конце жизни по поводу возникновения магнетизма земли и природы тяготения. Он поставил вопрос: не является ли тяготение следствием электрического действия солнца на магнитные поля планет? Электрическое действие солнца на всю массу планеты, по мнению Гротгуса, обусловливает притяжение, а действие на магнитную ось — отталкивание (тангенциальную силу). Первое соответствовало бы центростремительной силе Ньютона, второе — центробежной силе, и поэтому Гротгус предлагает изгнать эти поня-

тия из физики: «Своими ранними трудами (1805 г. и 1807 г.), с которыми я пришел в литературный мир, я *впервые* ясно и однозначно доказал, а в дальнейших трудах развил мысль о том, что все *химические* явления можно свести к *полярному электричеству* (гальванизму атомов), и поэтому можно изгнать из физики *молекулярное притяжение* или сродство, ранее считавшееся *особой* силой. Ныне же на основании вышеизложенных представлений и наблюдений над турмалином я показываю, что принятие *особых* сил, тангенциальной и центростремительной, при *движении* небесных тел и их взаимном *притяжении* *является излишним*, и тем самым я стремлюсь свести все силы, действующие во вселенной, к *электромагнетизму*. В будущем, следовательно, механическая физика будет рассматривать *только две основные силы*, а именно *электричество* и *магнетизм*» [58, S. 153]. Далее следуют надуманные соображения о происхождении морских течений, о том, что на полюсах земного шара отсутствует ледяной покров из-за сосредоточения магнетизма и электричества на них, и т. д.

Такие поспешные выводы, появившиеся в последних трудах Гротгуса, естественно, настраивали против него большинство ученых того времени. Может быть, поэтому они недооценили и тех глубоких идей, которые содержались в его мемуаре 1818 г. Чрезмерные экстраполяции, которых Гротгус избегал в начале своей деятельности, незаметно вкрались в его последние работы. В отличие от многих современников в Германии Гротгус никогда не был приверженцем натурфилософии, но все же известное влияние спекулятивной натурфилософии чувствуется в его последних работах, когда он, порою подменяя недостающие факты домыслами, стремится втиснуть свои взгляды в предвзятую схему. Правда, схема Гротгуса гораздо более конкретна, чем схема Риттера, но все же также неадекватна многообразию природы.

В общих чертах миропонимание Гротгуса можно рассматривать как вариант своеобразного механистического материализма. Качественно многообразное движение он пытался свести к одному виду движения — правда, не к механическому перемещению, а к электромолекулярному обмену зарядов.

Интересно заметить, что в ранних трудах Гротгуса высказывается мысль о невозможности обосновать теоре-

тическую химию законами простой механики, как это пытались делать многие из его современников: «Статика физическая не есть статика химическая, и до сего времени никто, даже сам Бертолле, не создал подлинной химической статики» [14, S. 245]. Основная идея Гротгуса — последовательное разложение и воссоединение, динамическое электромолекулярное равновесие в природе. Испытывая сильное влияние французского материализма, Гротгус иногда все же преодолевал его ограниченность, когда, например, применял к материальному миру идеи внутреннего движения, признавал единство и борьбу противоположностей. Однако здесь он был непоследователен: например, он подчеркивал электрическую природу теплорода и светорода, но само электричество ($\pm$E) рассматривал то как невесомый флюид, то как проявление движения материи.

Уровень науки времен Гротгуса не позволил ему прийти к правильному пониманию совокупности природных явлений. Его умозрительные представления, хотя и были оригинальными и предвосхитили некоторые реальные связи многообразного мира, не привлекли пристального внимания современников и оказались забытыми. Но они, несомненно, интересны для исследователя истории методологических проблем естествознания и крайне важны для понимания и оценки научного наследия Теодора Гротгуса.

Глава четвертая

СВЕТ И ВЕЩЕСТВО

(теории цветности, фосфоресценции и фотохимии)

«Хотя свет освещает тьму, нет ничего темнее света» (lux lucet in tenebris, quamvis nihil obscurius luce). Это латинское изречение Гротгус избрал эпиграфом к своему портрету, подчеркивая тем самым и свое горячее желание проникнуть в тайну света, и исключительную сложность световых явлений. Эпоха Гротгуса была порой ожесточенных дискуссий по основным проблемам оптики. Открытие явлений интерференции и дифракции света (Френель и Юнг) вскрыло во всей остроте старые противоречия между корпускулярной теорией света Ньютона и волновой теорией Гюйгенса—Эйлера. Открытие гальванического электричества с вытекающими отсюда проблемами внесло новые веяния и в объяснения световых явлений. Наблюдения над химическим действием света, ставшие с конца XVIII в. более или менее систематическими, приводили к мысли, что в самой сущности света, тепла и электричества есть что-то общее. Являются ли эти начала видом материи (невесомыми флюидами) или ее состоянием? Тождественно ли химическое действие света химическому действию тепла и электричества? Справедливы ли представления Ньютона о свете и окраске тел или их следует видоизменить с учетом новых фактов? Подобные вопросы занимали многих ученых той поры; привлекли они и внимание Гротгуса.

Можно утверждать, что наряду с проблемами электричества сущность света была вторым основным вопросом,

занимавшим Гротгуса на протяжении всего его короткого научного пути. Свои усилия он сосредоточил на экспериментальном изучении и теоретическом обосновании трех моментов — цветности тел, фосфоресценции и фотохимических явлений.

Первые печатные труды Гротгуса по оптике посвящены проблеме цветности, объяснению возникновения окраски предметов. В первой статье этого цикла [6] описываются результаты опытов с призмой. Гротгус предлагает простой прием для приближенного измерения свечения и отражательной способности тел, с помощью которого можно сравнивать интенсивность слабо светящихся объектов. Он поддерживает общепринятое ньютоновское представление о цветности, замечая лишь, что во многих случаях, пользуясь призмой, можно лучше определить окраску предмета, чем визуально. Уже в этой статье Гротгус затрагивает вопросы физиологической оптики, но более полно он излагает их в следующей статье, появившейся два года спустя: «О случайной окраске теней и ньютоновском учении о цветности» [13]. Это сочинение, до сих пор не отмеченное историками науки, довольно широко цитировалось в литературе своего времени [1].

Что же утверждает Гротгус в 1811 г.? Для объяснения так называемой случайной окраски (couleur accidentale) цветных теней, впервые рассмотренной Бюффоном, он обращается к психологической закономерности, раскрытой австрийским иезуитом Шерфером и гласящей: если субъект должен воспринимать одновременно несколько эффектов различной интенсивности, то он становится невосприимчивым к более слабому. Именно вследствие этого, заключил Гротгус, слабое свечение фосфора или горение свечи незаметно на фоне яркого солнечного света. Но сильный световой раздражитель может повысить восприимчивость глаза к более слабому, если слабый имеет противоположную окраску.

Согласно учению Ньютона, предмет кажется белым, если его поверхность равномерно отражает все элементарные лучи видимого спектра. При этом подразумевается, что зрительный нерв обладает одинаковой восприимчивостью ко всем видам элементарных лучей. Если же восприимчивость глаза к какому-либо одному цвету нару-

[1] Gehler's Physikalisches Wörterbuch, Bd. 4. Leipzig, 1827, S. 123.

шается, заключает Гротгус, то белый предмет обретает окраску, синтезирующуюся из цветов всех элементарных лучей, за исключением того, к которому потеряна чувствительность, т. е. обретает противоположную ему окраску. Используя цветовой круг Ньютона, можно предугадать, какую окраску обретет предмет при определенных условиях его рассматривания; а это и есть ключ к разгадке происхождения цветных теней.

Гротгус приводит множество опытов, подтверждающих такое объяснение, и полагает, что этот принцип выгодно использовать для конструирования зрительных труб, содержащих цветные стекла с бесцветной точкой в центре. Такие трубы позволили бы изучать цветные оттенки небесной лазури, солнечных лучей и дальних предметов. Более того, Гротгус считает, что цветовой контраст расширяет восприимчивость глаза в области невидимых лучей, открытых незадолго до этого Гершелем и Риттером на противоположных концах видимого спектра: «Этим свойством цветового контраста можно воспользоваться как аналитическим средством для установления наличия и окраски таких невидимых лучей» [13, S. 155]. Гротгус пишет о значении этого принципа для развития теории ахроматических стекол. Он замечает также, что «в природе часто появляются цветные тени, и для искусства живописи небезынтересно точно изучить условия, при которых они возникают» [13, S. 155]. И наконец, он советует учесть закон цветного контраста при выборе цвета платья или обоев и оконных занавесей.

«Все описанные и еще многие относящиеся сюда же явления... — пишет Гротгус, — удовлетворительно объясняются *частным* напряжением и вытекающим отсюда нарушением *равномерной* возбудимости органа нашего зрения. Если, например, глаз встречается с оранжевым светом надлежащей силы, то его возбудимость по отношению к этому свету подавляется или даже парализуется, а в то же время (по аналогии с электрическими и магнитными явлениями) повышается возбудимость к противоположному (синему) свету» [13, S. 156]. И далее: «Представляется поэтому правдоподобным, что орган нашего благороднейшего чувства напряженным наблюдением *одного* простого цвета переводится в противоположное состояние возбуждения, свойство, в основе которого лежит полярность, что в равной мере наблюдается при электри-

ческих, гальванических и магнитных явлениях» [13, S. 158]. Следовательно, Гротгус сравнивает цветные контрасты с явлениями электрической и магнитной индукции, способностью возбудить в теле электричество или магнетизм противоположного знака при приближении одного из своих полюсов. Гротгус и в этой статье придерживается теории цветности Ньютона и разграничивает истинный, независимый от наблюдателя род световых лучей и воспринимаемую глазом окраску предмета. Статья даже заканчивается словами: «Превосходная теория цветности наипервейшего среди экспериментаторов, бессмертного Ньютона, хотя и нуждается в некоторых видоизменениях и пояснениях, все же навеки останется непоколебимой благодаря своим основным столпам — *опыту* и *простоте*, истинной физике на славу, ожесточенным нападкам славнейших ученых наперекор» [13, S. 170].

Интересно заметить, что опубликование этой статьи Гротгуса по времени совпало с появлением знаменитого сочинения Гете «Набросок учения о цвете»[2], которое открыло новый раздел науки — физиологию цветного зрения. Великий немецкий поэт резко выступил против теории цветности Ньютона. Происхождение всех цветов он объяснил взаимодействием «первичных феноменов», утверждая, что любой из цветов зависит только от сравнительной интенсивности света и тьмы и условий их взаимодействия. «Физиологические цвета являются началом и концом всего учения о цвете и поставлены во главе его изложения; мало-помалу они будут признаны во всей их важности и значимости, и вместо малозаметных ошибок глаза, какими их считали прежде, они отныне будут утверждены в качестве нормы и основы всего прочего видимого», — писал Гете.

Нетрудно видеть, что некоторые положения Гротгуса перекликаются с идеями Гете. Недаром Швейгер в комментариях к статье Гротгуса писал: «Читатель сам увидит согласие этих опытов с опытами, приведенными Зеебеком[3].

---

[2] J. W. Goethe. Entwurf einer Farbenlehre. Bd. 1—2. Weimar, 1810. И. В. Гете. Избранные сочинения по естествознанию. М., 1957, стр. 261—342.

[3] Зеебек Томас (1770—1831), немецкий физик, уроженец Таллина, друг И. В. Гете. Открыл явление термоэлектричества и дополнил сочинение Гете о цветности рядом оригинальных опытов, опубликованных в приложении к этому труду.

Но ни с этими сочинениями, ни с теорией цветности [Гете. — *Я. С.*] уважаемый г-н автор, проживающий в России, не был знаком, когда писал это. Тем важнее, следовательно, покажутся приводимые им интересные замечания» [13, S. 161].

Известно, что критика Гете, направленная против учения Ньютона, оказалась несостоятельной. Несмотря на упорную работу над своей теорией в продолжение многих десятилетий, Гете не добился успеха. Подавляющее большинство современников относилось к гетевскому учению о цвете отрицательно. В числе немногочисленных союзников Гете по критике теории цветности Ньютона неожиданно оказался Теодор Гротгус. Правда, он никогда не разделял учения Гете, и вряд ли сочинение Гете, с которым он ознакомился вскоре после сделанного Швейгером замечания, побудило его восстать против Ньютона. Гротгус отказался от оптики «бессмертного Ньютона» в силу совершенно других причин и доводов, опираясь не на данные физиологии, как Гете, а на явления фосфоресценции.

Мы видели, что в своих первых трудах Гротгус был убежденным сторонником учения Ньютона. Перелом произошел после 1812 г., когда Гротгус получил в Петербурге от Шерера несколько кусочков природных кристаллофосфоров — минерала хлорофана из Нерчинска и миемита — и принялся за изучение свечения этих минералов. Здесь, несомненно, сказалось влияние Шерера, который сам ранее изучал фосфоресценцию кантоновского фосфора и опубликовал работы в этой области.

Фосфоресценция природных минералов открыта еще в XVI—XVII вв., но объектом строгого научного изучения стала в XVIII в. [99]. До исследований Гротгуса в этой области было сделано немало интересных эмпирических наблюдений (Беккариа, Дюфе, Вильсон, Линк, Гейнрих, Дессень и др.), но удовлетворительной теории явления не было. Хлорофан (или пиросмарагд) был описан князем Д. А. Голицыным в 1795 г., отметившим замечательное свойство этого минерала принимать в нагретом состоянии изумрудно-зеленую окраску, а при остывании становиться лиловым. Гротгус [20, 21] и Гейнрих[4] первыми занялись изучением фосфоресценции этого мине-

[4] P. Heinrich. Die Phosphorescenz der Körper. Nürnberg, 1811—1820.

рала. Оказалось, что по длительности и интенсивности послесвечения хлорофан превосходит все кристаллофосфоры, известные дотоле, в том числе популярный кантоновский фосфор. После предварительного освещения хлорофан светится целыми неделями. Гротгус наблюдал длительность послесвечения хлорофана 500—1000 часов.

Не останавливаясь на ряде интереснейших экспериментальных наблюдений Гротгуса по фосфоресценции, обратимся лишь к одной закономерности, привлекшей особое внимание исследователя. На многочисленных примерах, начиная с сильнейшего фосфоресцирующего вещества — хлорофана — и кончая слабейшими, например бумагой, Гротгус установил, что «ни один из всех, до сих пор известных поглотителей света во тьме не излучает свет той *окраски*, который до этого падал на него через призму или окрашенное стекло; каждый поглотитель светится только *своим собственным* светом» [20, S. 154]. Этот факт уже ранее бегло отмечался некоторыми физиками (Цаноти, Вильсон, Крафт, Шерер), и именно он, по мнению Гротгуса, поставил под сомнение теорию «бессмертного англичанина». Остальные аргументы против Ньютона, в том числе теория Гете, не казались Гротгусу «таковыми, которые не опровергались бы путем применения некоторого остроумия».

«С некоторым, все еще продолжающимся опасением, с внутренней борьбой я отрекся в этом сочинении от учения бессмертного Ньютона, от учения, ревностным сторонником которого я был долгое время», — писал Гротгус в 1815 г., излагая свои наблюдения по фосфоресценции и предлагая тут же общую теорию этих явлений и новую теорию цветности. Что не удовлетворяло Гротгуса в теории цветности Ньютона? Ньютон рассматривал лишь простейшие случаи взаимодействия света с веществом (отражение, поглощение, преломление света) и не учитывал возможности качественного изменения света при соприкосновении с веществом. В своих знаменитых «Лекциях по оптике» Ньютон писал: «Я нашел, что модификация света, от которой происходят цвета, врождена свету, а не происходит при отражении или при преломлении, или из качеств тел, или каким-либо иным образом и не может быть разрушена или каким-либо способом изменена».

Очевидно, эти представления не объясняли явлений люминесценции, которые, собственно, и занимали Грот-

гуса, так же как и фотохимических явлений, к изучению которых он вскоре приступил. И Гротгус со свойственной ему поспешностью и стремлением к обобщению не только отказался от приложения ньютоновского учения к изучаемым им явлениям, но и отбросил учение о цветности в целом. Он предложил новую теорию света, исходящую из представления о тесном взаимодействии света и материальных тел.

Недостатком оптики Ньютона, с точки зрения Гротгуса, являлось то, что цвет предметов рассматривается просто как результат механического разделения лучей различной цветности путем отражения, преломления и частичного поглощения, без учета способности веществ преобразовывать свет, испускать лучи, не содержащиеся в воздействующем световом потоке. Последнее заставляло по-новому ответить на вопросы: чем же объясняется взаимодействие света и вещества, что представляет собою свет? Это и попытался сделать Гротгус.

Если теория Ньютона рассматривает свет как совокупность (набор) различных цветов, то Гротгус противопоставил ей иной взгляд: свет по своей природе един, а цвета возникают благодаря разнородному движению частиц светового потока и изменению этого движения при взаимодействии света с телами. В подтверждение мысли о единстве света Гротгус приводит интересный довод философского характера: «Повсеместно мы видим, что природа создает *бесконечное множество* явлений при помощи *наипростейших* средств. Если, следовательно, она в состоянии произвести ряд различных, но все же относящихся к одному и тому же разряду (т. е. воздействующих на один и тот же орган чувств) явлений (цвета) посредством одного объекта (света) и лишь изменением характера его движения, то мы можем полагать, что для этой цели она создала не более этого *одного* тела, а не *бесконечное множество* особых тел (или цветов, как полагает Ньютон). Впрочем, среди всех *элементарных* (до сих пор неразложенных) веществ[5] свет представляется именно таким, какое мы с наибольшим основанием можем считать *элементарным*. Это подтверждается хотя бы его *невесомостью*. Если же это *невесомое тело*, как полагает Ньютон,

[5] Свет в то время рассматривался как невесомый химический элемент.

сложено из *бесконечного числа различных невесомых*, — что же тогда говорить о *химических элементах*, об аналитических поисках человеческого разума? В таком случае следовало бы ожидать, что *число элементов бесконечно больше*, чем число их *всевозможных соединений*» [20, S. 191].

Происхождение цветов Гротгус объясняет тем, что световой луч наделен двумя видами движения: одно движение прямолинейное, второе колебательное, направленное перпендикулярно к поступательному движению. Все лучи наделены прямолинейным движением с одинаковой скоростью, доказательством чего служит одновременное восприятие глазом тел на большом расстоянии. Колебательное же движение у белого (прозрачного) света отсутствует вовсе, но оно присуще любому цветному лучу и различно для различных цветов. Цвет луча определяется частотой колебания луча, подобно тому, как музыкальные тона определяются колебанием струны. «*Латеральное* или *колебательное* движение способно принять любую мыслимую степень быстроты или медленности. Правда, чувство зрения, равно как и чувство слуха, неспособно воспринять более *семи* основных видов последнего движения, что наиболее отчетливо проявляется в призматическом спектре» [20, S. 165].

Окраска тела зависит от характера колебаний, которые частицы тела придают белому, еще не находящемуся в колебательном движении световому лучу. А для этого необходимо, чтобы луч проник в тело хотя бы на небольшое расстояние. Если этого не произойдет, луч отразится неизменным, не придя в колебательное движение. Этим Гротгус объясняет прозрачность очень тонкой фольги, даже золотой. При освещении же тела цветным лучом колебательное движение отраженного луча остается прежним либо вследствие того, что колебательное движение луча не позволило ему проникнуть в межмолекулярное пространство тела вовсе, либо потому, что межмолекулярные расстояния в теле не помешали лучу сохранить уже имеющуюся частоту колебаний. Кстати, Гротгус полагал, что амплитуда колебания светового луча соизмерима с расстояниями между элементарными частицами тела, т. е. очень мала.

При прохождении простого луча через призму разнообразные цвета возникают в результате притяжения

стекла, сила которого ослабевает в той мере, в какой она воздействует на лучи. Наиболее притягательные лучи преломляются сильнее других, и их колебания состоят из более коротких и быстрых колебательных дуг, чем колебания красных лучей, выходящих последними и наделенных медленными и длинными колебаниями. Постоянство рефракции цветных лучей объясняется Гротгусом своего рода резонансным взаимодействием. Препятствиями, создаваемыми движению света веществом, Гротгус впоследствии (1818) объяснил и темные линии, открытые тогда в солнечном спектре Фраунгоффером. Таким образом, Гротгус полагал, что вещество способно воздействовать на свет и менять его основную колебательную характеристику. Эта концепция сводит цвет к амплитуде колебательного движения, но Гротгус тут же добавляет, что она должна быть дополнена физиологическими данными, на что указывал еще Эйлер. Такова вкратце теория цветности Гротгуса.

Далее Гротгус переходит к рассмотрению сущности света, к рассмотрению родства между светом и электричеством. Сначала сопоставляется свет и теплота. Гротгус считает одной из крупнейших ошибок естествознания утверждение, что черные тела поглощают свет, а белые, наоборот, полностью отражают. При изучении фосфоресценции тел он якобы на опыте убедился в противоположном: лучшими фосфорами являются белые (прозрачные) тела, следовательно, они должны больше всего поглощать свет. Наоборот, ни одно черное тело, по мнению Гротгуса, не является люминофором. В качестве примера сопоставляются уголь и алмаз, из которых лишь последний обладает сильным свечением. В то же время Гротгус отмечает, что белые тела не нагреваются солнцем, черные же нагреваются сильнее всех. Отсюда делается заключение, что белые тела преимущественно поглощают свет, выделяя его в неизмененном виде, черные же превращают свет в теплоту. Возможность такого превращения заставляет Гротгуса предположить, что свет и теплота едины по своей сущности и оба они возникают из электричества.

Мысль о происхождении света путем слияния двух противоположных электричеств высказана Гротгусом еще в 1807 г. [2, p. 34], но стройный вид эта гипотеза обрела в 1815—1818 гг. По мнению Гротгуса, теплота является «индифферентным электричеством», т. е. результатом бес-

препятственного воссоединения двух противоположных электричеств, а свет — это невесомое начало, состоящее из разделенных +E и —E; последние встречают на пути воссоединения известные препятствия и находятся поэтому в динамическом состоянии постоянного разложения и воссоединения; от частоты этих актов зависит цвет луча.

Концепции света и цветности Гротгуса сегодня интересны прежде всего тем, что они впервые дали и довольно правильное объяснение явлению люминесценции и химическому действию света. Существующие до Гротгуса объяснения фосфоресценции были весьма примитивны. В XVIII в. господствовала «теория губки», согласно которой люминесцирующее тело впитывает в свои поры невесомый светород, а затем выделяет его. В начале XIX в. Десень и Гейнрих отказались от мысли, что фосфоресцирующее тело должно поглотить свет, прежде чем засветиться; внешний свет, по их мнению, лишь возбуждает уже ранее содержавшийся в теле свет. Гейнрих полагал, что любое люминесцирующее тело содержит кислоту, соединенную со светом; при облучении, нагревании или трении такие соединения частично разлагаются, и кислота «испускается» вместе со светородом. По мнению Десеня, свет связан с водой и люминесцируют лишь те тела, которые содержат воду в свободном или связанном виде. Ни одна из этих теорий не находилась в согласии с известными фактами.

Теория Гротгуса (1815) объясняла фосфоресценцию с более общих позиций и, по сути дела, была первым научным объяснением люминесцентных явлений. Гротгус считал, что при фосфоресценции происходит реальное, «материальное» поглощение света, а не возбуждение уже находящегося в теле света; его мнение обосновалось рядом не лишенных остроумия доводов.

Рассматривая свет как соединение двух электричеств, он предположил, что на поверхности тела свет разлагается на свои электрические элементы: +E и —E, взаимодействуя при этом с электрическими полюсами атомов вещества; последующее воссоединение элементов света обусловливает фосфоресценцию [20, S. 142]. Если тело является изолятором электричества, то свет проходит через него в неизмененном виде, так как полюсы элементарных частиц тела неспособны взаимодействовать со светом; поэтому изоляторы электричества плохо фосфоресцируют.

их фосфоресценция обусловлена всецело неоднородностью поверхности [30, S. 73] и усиливается трением или нагреванием. В равной мере фосфоресцировать неспособны металлы и электропроводящие жидкости; в данном случае +E и —E воссоединяются слишком быстро, без преодоления препятствий, в самый момент освещения; тело нагревается, а не светится. «Отсюда, наконец, вытекает объяснение, почему *превосходнейшие поглотители света* (люминофоры. — *Я. С.*) встречаются в классе *полупроводников*; ибо в последних *свет, разложенный* среди элементарных частиц на +E и —E, может (в силу плохой проводимости этих тел) только *постепенно* воссоединяться в свет, а следовательно, в данном случае будет наблюдаться только *фосфоресценция*, а не выделение тепла» [30, S. 74].

В обширной истории люминесценции Гарвея (1957) отмечается что «в некоторых отношениях Гротгуса можно считать пионером в установлении теории, которая имеет некоторое сходство с современной концепцией взаимодействия квантов света и электронов» [99, p. 363]. «В теории Гротгуса, — писал С. И. Вавилов, — несмотря на ее вычурность и искусственность, есть черты, сходственные с современной теорией фосфоресценции, впервые развитой Ленардом» [6].

Исходя из своей теории, Гротгус объяснил также экспериментально установленный им характер влияния температуры на фосфоресценцию. Тепло расширяет люминесцирующее тело, раздвигает его элементарные частицы и ослабляет полярную силу, необходимую для притяжения частиц света. Поэтому +E и —E света при высоких температурах легко высвобождаются из соединения с элементами тела и воссоединяются между собой; тем самым обеспечивается большая интенсивность свечения. Так был выведен закон, гласящий, что «*охлаждение способствует поглощению света, а тепло, наоборот, его излучению*» [20, S. 141]. Последний закон часто приписывается Эдмону Беккерелю, который на самом деле в своих трудах лишь подчеркнул важность закона, ссылаясь при этом на Гротгуса [7].

---

[6] С. И. Вавилов. Собрание сочинений, т. III. М., 1956. стр. 192.

[7] E. Becquerel. Recherches sur divers effects lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Paris, 1859.

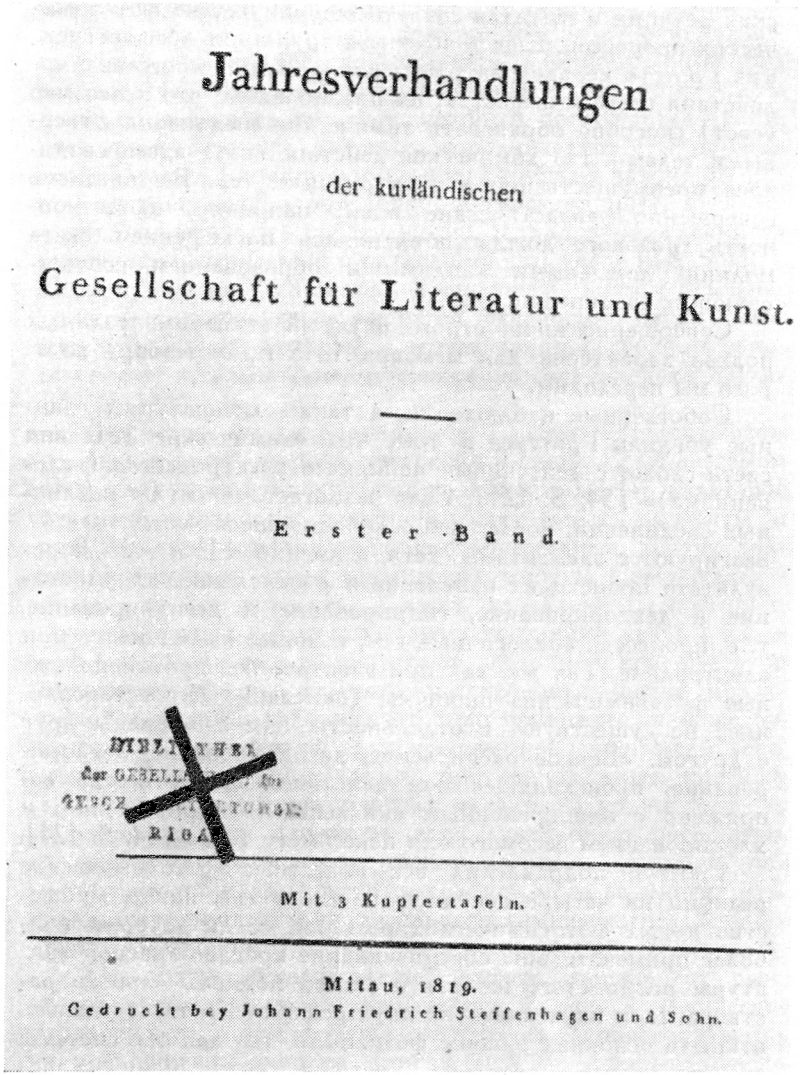
Все это позволяет считать Гротгуса одним из пионеров теоретического изучения люминесценции. Гарвей справедливо отмечает, что несколько десятилетий после Гротгуса не появляется новых принципиальных работ по люминесценции; следующий сдвиг в этой области начинается с исследований Брюстера, Стокса и Беккереля, обратившихся от фосфоресценции к флуоресценции и впервые приступивших к количественному изучению явлений люминесценции.

* * *

Еще более замечательны исследования Теодора Гротгуса в области фотохимии. «Гротгус является также основоположником фотохимии. В его классических работах, относящихся к этой области, были не только сформулированы основные законы фотохимии, но и впервые выдвинута теория химического действия света, тесно связанная единой системой взглядов с его оригинальной концепцией происхождения цветов», — так оценил значение исследований Гротгуса советский фотохимик Б. Я. Даин [97, стр. 93]. Не менее высоко ставил эту сторону деятельности Гротгуса академик П. П. Лазарев, подробно осветивший фотохимические труды Гротгуса в своей докторской диссертации и руководствах по фотохимии. Можно было бы согласиться с этими оценками, но следует оговориться, что именно фотохимические труды Гротгуса незаслуженно не привлекли внимания современников, и установленные им закономерности впоследствии были заново открыты другими исследователями, из-за чего фактическое влияние Гротгуса на развитие фотохимии не было столь определяющим, как это могло бы представиться при чтении его труда.

Фотохимические эксперименты и идеи Гротгуса обобщены в его замечательном мемуаре 1818 г. [34] и вкратце изложены в анналах Гильберта [38].

До Гротгуса попытки научного изучения и теоретического истолкования фотохимических явлений были весьма немногочисленны, хотя явления эти известны с очень давнего времени. Следует упомянуть работы швейцарского ботаника Сенебье, основоположника физиологии растений, изучавшего действие света на растения и вещества и впервые указавшего (правда, в виде допущения), что для достижения определенного химического эффекта сила света должна изменяться обратно пропорционально времени экспозиции (1782).



Jahresverhandlungen

der kurländischen

Gesellschaft für Literatur und Kunst.

Erster Band.

Mit 3 Kupfertafeln.

Mitau, 1819.

Gedruckt bey Johann Friedrich Steffenhagen und Sohn.

Титульный лист I тома ежегодника Курляндского общества словесности и художеств, в котором напечатан труд Гротгуса о химическом действии света

Гротгус открыл новые важные примеры фотохимических реакций и пытался создать общую теорию фотохимических процессов. Еще в 1815 г. в трудах по фосфоресценции Гротгус мельком затронул вопрос химического взаимодействия света и вещества; он предположил, что невесомое (свет) способно образовать химические соединения с твердыми телами. Но химическое действие света здесь сводилось преимущественно к электризации тел. Выдвигались совершенно фантастические идеи: например, плодотворность грозового дождя объяснялась поглощением света молнии дождевыми каплями и образованием соответствующих соединений.

Совершенно иной, строго научный экспериментальный подход характерен для мемуара 1818 г., к разбору которого мы переходим.

Собственные наблюдения, а также литературные данные убедили Гротгуса в том, что «химические действия света схожи с действиями *полярного электричества* (гальванизма)» [34, S. 121]. Свет разлагает молекулы различных соединений, после чего освободившиеся части молекул реагируют с элементами света, а именно +E и —E. В результате происходит окисление и раскисление, хлорирование и дехлорирование, гидрирование и дегидрирование, т. е. процессы, аналогичные тем, которые имеют место при электролизе. Так же, как при электролизе, противоположные фотохимические процессы (окисление и восстановление) не существуют в отдельности, они сопряжены друг с другом. «Всякое раскисление, дегидрирование, дехлорирование, происходящее под действием света, всегда сопряжено с одновременным окислением, гидрированием и хлорированием весомого или невесомого тела» [34, S. 123].

Гротгус подразделил все известные фотохимические реакции на четыре основных класса и сам нашел множество новых фотохимических реакций, среди которых наиболее примечательны обесцвечивание кроваво-красной тинктуры роданистого железа и синего йодкрахмального раствора. При изучении этих двух реакций Гротгусу удалось открыть основные законы фотохимии, так как обе системы оказались исключительно светочувствительными, удобными для эксперимента.

Фотохимические эксперименты Гротгус начал с выяснения проблемы, вытекающей из его теории цветности, а именно, с изучения воздействия окрашенного света на

вещество. До Гротгуса отдельным лучам спектра приписывалось определенное химическое действие. Считалось, например, что красные лучи спектра действуют окисляюще, а синие лучи — восстанавливающе (Риттер, Гейнрих и др.). Наблюдения Гротгуса показали, что химическую реакцию вызывает тот свет, который поглощается телом, свет, цвет которого является дополнительным к окраске тела. Отсюда Гротгус формулировал общий закон: «*Цветной свет стремится разрушить в теле тот цвет, который противоположен его собственному, и, напротив, стремится сохранить собственный или близкий ему цвет*» [34, S. 126]. Поэтому «*при действии окрашенным светом сильнее должны реагировать те вещества, независимо от их химической природы, которые в естественном состоянии обнаруживают окрашивание, противоположное окраске света*» [34, S. 124].

Открытую им закономерность Гротгус истолковывает, пользуясь своей теорией цветности и света. Если на самом деле свет действует на тело подобно полюсам вольтовой батареи, раскисляя электроположительные элементы и одновременно окисляя электроотрицательные, то тут должен иметь силу закон противоположности. Светочувствительны не все вещества, а лишь те, элементы которых, взаимодействуя с электрическими частицами света (+E и —E), поглощаются телом: «Если, например, красные лучи падают на красное тело, то они без затруднений пропускаются им, при условии, что тело прозрачно, или же отражаются без остатка, если тело непрозрачно. Если зеленовато-голубые лучи (лучи, противоположные красным в ньютоновском круге цветов) падают на то же тело, то в обоих случаях множество этих лучей будет поглощено, и это поглощение, это проникновение с затруднением в субстанцию тела может, по крайней мере во многих случаях, быть причиной значительного химического действия» [34, S. 124].

Это общеизвестный закон Гротгуса: *только тот свет, который поглощается телом, может вызывать химическое превращение в нем.* Будучи следствием закона сохранения и превращения энергии (тогда еще не сформулированного), он не имеет исключений и является основным законом фотохимии. Однако в начале XIX в. открытие Гротгуса не было оценено, и почти в сходной форме его закон заново высказали Дрейпер и Гершель (1843). Только

в XX в. общепризнан приоритет Гротгуса и закон назван его именем.

Даин считает Гротгуса автором и количественного закона фотохимического действия, открытие которого обыкновенно приписывается Бунзену и Роско (1855). Действительно, опыты Гротгуса с тинктурой роданистого железа фактически основаны на использовании этого закона. Гротгус вполне отчетливо говорит, что «*средние интенсивности света обратно пропорциональны временам, потребным для обесцвечивания*» [34, S. 139]. Устройство химического актинометра, о котором речь пойдет ниже, также основано на количественном законе фотохимического действия: «Из всех этих наблюдений следует: 1) что интенсивность света можно измерять: а) по обесцвечиванию красной тинктуры за разные периоды времени, б) по периодам времени, необходимым для обесцвечивания тинктуры до определенной степени; 2) что наблюдаемые интенсивности света находятся в отношении, обратном периодам времени» [34, S. 143]. Отсюда Даин заключает, что открытие количественного закона фотохимического действия сделали не Бунзен и Роско, а Гротгус, и предлагает оба основных закона фотохимии назвать I и II законами Гротгуса. Следует, однако, заметить, что предположение о пропорциональности фотохимического эффекта времени еще до Гротгуса высказал Сенабье, а затем до работ Бунзена оно неоднократно подтверждалось и обосновывалось другими исследователями (Гротгус, 1818; Малагутти, 1839; Дрейпер, 1843, и др.). Заслугой Бунзена и Роско[8] была не формулировка закона, а его точная количественная проверка, разработка количественных методов фотохимии и, следовательно, подведение научной основы под этот закон, являющийся, кстати, и научной основой фотографии.

Чтобы охарактеризовать Гротгуса как фотохимика, стремящегося ставить количественные эксперименты в области фотохимии, остановимся подробнее на его опытах с тинктурой роданистого железа. Выставляя тинктуру на солнечный свет в наполненном и закрытом сосуде, Гротгус нашел, что она обесцвечивается тем быстрее, чем интенсивнее падающий свет; при фокусировании света вогнутым зеркалом полное обесцвечивание происходит за несколько

[8] R. Bunsen, H. E. Roscoe. Poggend. Ann., **100**, 43 (1856).

минут. Гротгус предложил использовать сосуд, наполненный тинктурой железа, в качестве химического фотометра.

Вот что пишет Гротгус: «Высокая интенсивность окраски кровавой тинктуры позволяет наблюдать множество *степеней воздействия* света, и поэтому тинктура кажется пригодной для создания химического фотометра. Он имеет и то преимущество, что уже выцветшую жидкость можно применить заново, если ее выпарить при

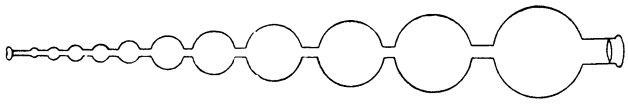


Схема химического фотометра Гротгуса. Шарики различного диаметра наполнены спиртовым раствором роданистого железа. При освещении светом различной интенсивности шары разного диаметра обесцвечиваются с неодинаковой скоростью. После взбалтывания с воздухом раствор окисляется и принимает прежнюю окраску

свободном доступе атмосферы и остаток затем растворить в алкоголе. Наилучшее устройство для использования этой жидкости в качестве фотометрической представляет ряд бутылочек различного размера, имеющих форму термометрических шариков с короткими трубочками; некоторые из них можно использовать как *приборы наблюдения*, другие — как *приборы сравнения*. Последние должны наполняться тинктурами различного разведения, первые же должны наполняться одной и той же неизменной тинктурой. Приборы сравнения никогда не должны выставляться прямо на солнечный свет, и, когда ими не пользуются, они должны храниться в темной шкатулке. Легко видеть, что при использовании совершенно одинаковых трубочек наблюдения и сравнения можно очень хорошо сравнивать интенсивность света в различных точках земного шара, а это может дать большое количество интереснейших наблюдений в будущем. Бутылочки, впрочем, следует накрепко закупорить и находящуюся в них жидкость предохранять от доступа воздуха... Поскольку прибор может быть устроен таким образом, что в течение каждого часа или каждых двух часов окрашивается следующий шар, если солнце светит одинаково ярко, то он может служить не только как фотометр, но в ясные дни — и в качестве *химических солнечных часов*, подобно цветкам в цветочных часах Линнея» [34, S. 139].

Гротгус заметил, что «этот химический фотометр, правда, гораздо менее чувствителен по сравнению с физическим, предложенным Лесли. Но мое устройство имеет то преимущество, что оно испытывает исключительно специфическое действие света, фотометр Лесли, напротив, указывает не это, а исключительно побочное действие света, а именно *тепло*, возбужденное светом в телах» [34, S. 140].

Таким был первый в мире химический фотометр, при помощи которого Гротгус пытался определить не только интенсивность солнечного свечения, но и сопоставить свечение искусственных источников света с солнцем. Правда, с ним «было трудно ставить точные опыты, так как в нашем климате Курляндии всего лишь несколько ясных дней в году, зато тучи и туманы часто и постоянно закрывают солнечный шар» [34, S. 142].

Еще более интересные явления Гротгус наблюдал при изучении тинктуры роданистого железа в незакрытом или плохо закрытом стеклянном сосуде. Выставляя такой сосуд под действие солнечных лучей, он видел удивительную метаморфозу — каждое утро до 10—11 час. тинктура полностью обесцвечивалась, в полдень же до 1—2 час. она снова окрашивалась, причем повторялось это регулярно. Гротгус выяснил причину удивительного превращения. Оказалось, свет, падающий через боковое стекло и не соприкасающийся с кислородом воздуха, обесцвечивает раствор, а полуденный свет, падающий сверху и перпендикулярно, проходит через слой кислорода и возвращает тинктуре кроваво-красную окраску. Хорошо прикрытый цилиндр обесцвечивается независимо от времени дня. Следовательно, это связано с комбинированным воздействием света и кислорода на тинктуру, с фотохимическим активированием кислорода, выражаясь современной терминологией. Гротгус не только открыл это интереснейшее фотохимическое явление, но и дал ему правильное и четкое толкование [34, S. 150]. Правда, он отметил, что «разгадка всех этих, казалось бы, противоречивых явлений доставила мне много хлопот, и я должен признаться, что в моих физико-химических исследованиях я никогда еще не встречался с *более запутанным* явлением» [34, S. 155]. Известный немецкий фотохимик Лютер замечает: «Открытое Гротгусом ускоряющее действие света на окисление свободным кислородом, как мы сейчас знаем, является

очень общим явлением (фотохимическая активация кислорода)» [77, S. 198].

И снова этот важный и вполне достоверный факт Гротгус использует как повод для далеко идущих и неверных предположений. «Я полагаю, что и вода ведет себя по отношению к свету и воздуху как тинктура антразотионовокислого железа и что в областях, где солнце стоит высоко над меридианом, морская вода поглощает кислород из воздуха, в то время как поглощенный кислород выделяется из морской воды в областях, где солнечные лучи падают почти горизонтально или почти параллельно уровню воды. Таким образом, возможно, возникают морские течения в тропических зонах от востока к западу, пассатные ветры и т. д. Это было бы химическим объяснением важнейших метеорологических явлений. Но ведь Бэкон говорит: «Quod mavult homo esse verum, id facile credit», и так может получиться и со мной. Поэтому я не придаю большого значения гипотезам, пока они надлежаще не обоснованы фактами. Для случая воды не достает фактов» [41, S. 134]

Наконец, для создания принципиальных основ фотохимии очень важной была критика гипотезы Румфорда, высказанная Гротгусом. Гипотеза Румфорда, пользовавшаяся поддержкой большинства химиков того времени (среди ее сторонников были Бертолле, Гей-Люссак, Тенар), трактовала действие света подобно действию тепла и усматривала причины фотохимических явлений в нагревании молекул, приводящем к их диссоциации. Эта гипотеза сводила химическое действие света к чисто тепловым эффектам. Она не удовлетворила Гротгуса: «Общепринятые до сих пор взгляды, согласно которым... химические действия света тождественны другим явлениям, ни в коей мере не кажутся мне удовлетворительными» [34, S. 121]. Если бы гипотеза Румфорда была верна, считал Гротгус, то фиолетовые лучи, дающие мало тепла, должны были бы вызывать более слабые химические эффекты; на опыте же наблюдается противоположное. Но в то же время Гротгус отверг мысль и об особых «химических лучах», считая, что любой свет, поглощаемый телом, может действовать химически [34, S. 124].

Отвергая гипотезу Румфорда, Гротгус сумел показать своеобразный характер химического действия света. Эта специфика близка к специфике действия электричества, поэтому Гротгус объединил оба класса явлений. «Эта оригинальная и богатая по своим следствиям мысль..., — писал об идее Гротгуса век спустя П. П. Лазарев, — только в настоящее время приобретающая в фотохимии подобающее ей положение, была долгое время забыта и в литературе вопроса совершенно не играла присущей ей роли».

В целом же надо сказать, что Гротгус дал основные качественные закономерности фотохимии и, отбрасывая гипотезу Румфорда (кстати, имевшую сторонников еще весь XIX в.), показал специфику этой отрасли химии. Если вообще рождение научной дисциплины позволительно связывать с именем одного ученого, то Гротгуса с большим правом, чем кого-либо другого, можно назвать основоположником фотохимии. Его экспериментальные результаты тем более поразительны, что основной источник света — солнце — в условиях приморского климата Прибалтики весьма капризен; он так часто портил опыты, что ученый имел основания горько жаловаться на него.

Почему же все-таки фотохимические труды Гротгуса не получили признания современников? Фотохимические явления, казалось Гротгусу, подкрепляли его критику ньютоновской теории цветности. Если уже цветность испускаемых при фосфоресценции лучей определялась не светом, а веществом, то при фотохимических реакциях цветность поглощаемых и химически действующих лучей тем более должна определяться не составом падающего света, а характером поглощающего вещества. Гротгус еще смелее стал отвергать оптику Ньютона и формулировать свои выводы в терминах антиньютоновской концепции. Вероятно, именно несогласие Гротгуса с господствующей теорией цветности и было одной из причин малой популярности фотохимических трудов Гротгуса, как и его теории фосфоресценции. Такая же участь постигла гетевскую теорию цветности, и в конце жизни Гете при переиздании своего труда намеревался выбросить оттуда всю полемическую часть, направленную против Ньютона.

Гротгусова теория света, фосфоресценции и фотохимических явлений — интересная страница в истории учения о свете. Гротгус впервые осознал глубину взаимодействия света и вещества, подчеркивая решающую роль своеобразия природы вещества, его частиц в поглощении света, в выборе телом цветности. Сегодня мы знаем, что поглощение света соответствует переходам между энергетическими уровнями молекулы, которые строго квантованы. Это обстоятельство нашло отражение в квантовых законах люминесценции, в законе фотохимической эквивалентности Эйнштейна, заменившем фотохимический закон Гротгуса. В эпоху Гротгуса такого глубокого познания не было и не могло быть, да и примеры явлений фосфоресценции и

фотохимии вообще были немногочисленны. Ньютоновская теория света и цветов, относящаяся к простым случаям геометрической оптики — поглощению, отражению, светопреломлению, не могла объяснить тех явлений, которые занимали Гротгуса. Однако для случаев, которые преобладали в тогдашней оптике, представления Ньютона были вполне справедливы, и не было оснований переносить закономерности относительно узкого класса специфических явлений на всю оптику, что пытался делать Гротгус.

Необходимо подчеркнуть еще одну черту теории света Гротгуса. Это была своего рода попытка примирения корпускулярной и волновой теорий света. С одной стороны, Гротгус рассматривал свет как передвижение корпускул (элементарных электрических зарядов), с другой стороны, он полагал что, кроме прямолинейного движения, свету присуще и колебательное движение, частотой которого определяется цветность луча. Гротгус прямо писал: «Я вынужден сейчас принять основу теории Эйлера, а именно, что различные цвета определяются различными колебаниями света» [30, S. 80].

Пророческой является мысль Гротгуса о том, что свет представляет собою находящееся в движении электричество. Правда, Гротгус как сын своей эпохи трактовал взаимосвязь между электричеством и светом примитивно, механистически. Он, как и Лавуазье, рассматривал свет как один из химических невесомых элементов, стремился доказать, что при фосфоресценции происходит поглощение света в буквальном смысле слова, проникновение частиц света в тело: «Фосфор вбирает в себя и при нагревании снова излучает свет, что является надежнейшим доказательством *материальности* света. Поглощенной и снова излученной может быть только *материя*» [20, S. 153]. Следовательно, и движение электрических зарядов он мыслил в виде разложения и воссоединения частиц электричества на пути света, а луч света представлял как гигантскую вольтову батарею, сложенную из +E и —E. Какими бы примитивными не казались эти идеи, следует вспомнить, что после Риттера (глашатая идеалистической натурфилософской системы) Гротгус был первым ученым, последовательно проводившим мысль о тесной связи между световыми и электрическими явлениями. Развитие этой идеи привело последующие поколе-

ния к представлению об электромагнитном поле, к электромагнитной теории света Максвелла.

Трагедия Гротгуса заключалась в том, что его теоретический ум далеко опередил ограниченные понятия и экспериментальные возможности эпохи. Пытаясь делать обобщения на шаткой основе, он не смог создать целостной картины, удовлетворительно объясняющей явления. Поэтому к своим же теориям он должен был отнестись скептически и признаться, что «вообще, во всем естествознании нет ничего *более темного*, чем именно *свет*» [20, S. 134].

С известной натяжкой можно сказать, что теория люминесценции Гротгуса оправдала себя в качестве грубой модели. Трактовка явлений испускания света люминофорами, фотохимические идеи Гротгуса отражают особенности большого класса световых реакций окисления и восстановления, связанных с фотопереносом электронов квантами света. Поэтому теория Гротгуса в той или иной мере возрождалась по мере развития фотохимии. Представление о том, что при выцветании железных тинктур свет действует подобно полюсам вольтовой батареи, весьма созвучно теории молекулярного электролиза швейцарского ученого XX в. Баура [9], утверждавшего, что процессы обмена электронами на полюсах молекулы в ходе фотохимического процесса тождественны тем процессам, которые имеют место на электродах в электролитической ячейке. Теория эта впоследствии модернизирована Вейссом и Вебером. Известный отзвук этих представлений мы находим в трудах академика А. Н. Теренина 50—60-х годов об отщеплении и миграции электронов под действием света в сложных органических молекулах. Но они уже вытекают из совершенно иного круга идей и новых экспериментальных возможностей XX в.

Представления Гротгуса о свете сохранили сегодня лишь исторический интерес, но они оставили незыблемый памятник — открытые Гротгусом основные законы фотохимии, значение которых не убудет по мере дальнейшего развития науки.

---

[9] E. Baur. Zeitschr. f. phys. Chemie, **45**, 625 (1903).

Глава пятая

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГАЗОВ

Закономерности протекания химических реакций в газообразных системах занимали многих физиков и химиков конца XVIII—начала XIX в. Именно изучение таких реакций позволило обосновать антифлогистическую химию и расшифровать состав воды, а затем привело к правилу кратных и простых объемов Гей-Люссака, к закону Авогадро. Однако газовые реакции рассматривались преимущественно с химической точки зрения, влиянию же физических факторов на протекание процесса уделялось меньше внимания. Между тем исследования такого рода сулили важные результаты. От них можно было ожидать раскрытия условий, механизма и скорости взрывов и распространения пламени, а для тогдашней техники эти проблемы становились все более актуальными. Именно изучение воспламенения газов позволило Дэви изобрести безопасную рудничную лампу, что считалось в свое время величайшим событием. «Два великих события потрясли Британию в 1815 году: победа Веллингтона над Наполеоном и победа Дэви над рудничным газом», — так оценивалось это открытие современниками.

Гротгус был предшественником Дэви по установлению основных физико-химических закономерностей воспламенения газовых смесей. Он раскрыл раньше него влияние разрежения, формы сосуда, примесей на протекание реакций в газовых смесях.

Исследования Гротгуса в этой области начаты в 1808 г., сразу после возвращения ученого из Парижа, и продолжались до 1812 г. Весьма вероятно, что систематические исследования влияния давления на воспламенение газовых смесей Гротгус предпринял под влиянием Гей-Люссака. Ведь в 1805 г., когда он в Неаполе встретился с Гей-Люссаком и Гумбольдтом, оба ученых занимались именно изучением газовых реакций с физико-химической точки зрения. Гей-Люссак и Гумбольдт тогда впервые занялись проблемой влияния давления на ход химических реакций в газовой фазе и постулировали, что существует некоторая степень разрежения, при которой перестает воспламеняться гремучая смесь. «В этом отношении было бы весьма интересно попробовать, — говорится в их статье, — осуществимо ли электрической искоркой воспламенение смеси водородного и кислородного газов, если смесь посредством воздушного насоса предварительно сильно разрежена... По-видимому, должна существовать известная степень разрежения, при которой воспламенение более не наступает. У нас еще не было времени самим взяться за соответствующие опыты; однако таково наше намерение, и мы надеемся в ближайшем будущем это осуществить» [1]. Но своего обещания ученые не выполнили: в ходе исследований Гей-Люссак открыл закон простых и кратных объемов и в дальнейшем сосредоточился на обосновании этого закона.

Поэтому в первом своем сочинении по воспламенению — в статье «О синтезе воды» (1809) — Гротгус имел право писать: «До сих пор физики не учитывали той важной роли, которую играет атмосферное давление в явлениях горения. Больше внимания уделялось химическому, а не физическому действию воздуха. Но без последнего (без давления. — *Я. С.*) мы знали бы разве только окисление (Oxygenation), но не горение (Combustion) в собственном смысле этого слова, даже в том случае, если весь наш мир был бы окутан чистым кислородом» [10, S. 260].

Гротгуса занял вопрос о причинах появления света при внезапном расширении сильно сжатого газа, например при выстреле из пневматического ружья. Он пришел к выводу,

---

[1] A. v. Humboldt, J. L. Gay-Lussac. Journ. de Phys., **60**, 140 (an XIII); Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften, N 42. Leipzig, 1893.

что это результат действия двух противоположных сил — тенденции сжатого газа к расширению и противодействующего ей сопротивления атмосферы. Поэтому, заключил Гротгус, появление света — и в равной мере воспламенение газовых смесей — должно прекратиться как в чрезвычайно плотной среде, так и в очень разреженном пространстве, ибо в первом случае тенденция к расширению, а во втором случае сопротивление минимальны. Рассматривая с подобных позиций воспламенение газов, Гротгус впервые пытался измерить давление, при котором газовая смесь перестает воспламеняться, и нашел, что «первоначальный объем гремучего газа, состоящего из одной части кислорода и двух частей водорода, необходимо увеличить в 16 раз, чтобы он более не мог воспламениться электрической искрой из лейденского сосуда» [10, S. 255]. Отсюда, по мнению Гротгуса, следует, что на высоте 35 000 футов (впоследствии эта величина им же уточнялась) в атмосфере должно прекратиться всякое горение.

Положение о влиянии разрежения среды на горение газовых смесей Гротгус далее развил в статье [12] «О границах воспламенения газовых смесей при убывающей плотности и о цвете электрической искры в различных средах» (1811). Здесь рассмотрено воспламенение не только гремучего газа, но и смесей других газов, а также паров винного спирта и серного эфира.

Свое объяснение Гротгус удачно связывает с учением Бертолле о химическом равновесии и влиянии внешних факторов на химическое сродство: «Изменение атмосферного давления поразительно меняет игру химического сродства. Водородный газ и все остальные горящие тела при упразднении или соответствующем уменьшении давления без сомнения должны утратить способность к воспламенению. Совершенно аналогично, не только с известной правдоподобностью, но с полной уверенностью можно заключить, что при удвоенном, удесятеренном или еще более повышенном давлении нам показались бы чрезвычайно воспламенимыми многие вещества, для которых ныне это свойство мы, самое большое, лишь подозреваем. Нитрозный, солянокислый, сероводородный газы в таких условиях, быть может, будут обладать столь же легкой воспламеняемостью, как сейчас фосфорный газ, и соответствующие опыты, поставленные искусными наблюдателями, несомненно дадут чрезвычайно ценные для науки результаты» [12, S. 132].

Следует отметить, что экспериментальные выводы Гротгуса не всегда точны; например, он установил, что смесь хлора и водорода перестает реагировать при меньшем разрежении, чем гремучий газ, тогда как более тщательные опыты обнаруживают противоположное; эту ошибку Гротгус впоследствии заметил Дэви. В оправдание своих погрешностей Гротгус неоднократно ссылается на неблагоприятные условия работы. Например, он пишет: «Неосторожным толчком был разбит мой хорошо пригнанный приемник воздушного насоса, привезенный мною еще из Парижа, чем я лишился столь необходимого прибора — потеря, которая в Литве, где я ныне живу, не так легко возместима. Поэтому для меня оказалось невозможным точно установить степень расширения, при которой теряет способность к воспламенению смесь окисленного солянокислого газа (хлора. — *Я. С.*) и водородного газа» [12, S. 131]. Однако Гротгус не унывал: вместо разрежения газа посредством воздушного насоса он воспользовался тепловым расширением газов и нашел, что закономерности воспламенения при этом остаются теми же.

Особого внимания заслуживают два положения Гротгуса. Во-первых, то, что *горючая смесь газов, заключенная в узкой трубке, не воспламеняется*: «А именно, я не смог воспламенить горючий газ, когда заключил его в узкую стеклянную трубочку и постепенно приближал в отвесном положении нижнее ее отверстие к верхушке пламени» [12, S. 140]. Впоследствии это наблюдение послужило Дэви отправной точкой в открытии принципа безопасной лампы; и до настоящего времени явление представляет интерес в связи с разработкой теории цепных реакций и обрыва химических цепей на стенках сосуда. Во-вторых, Гротгус заметил, что водород, несмотря на легкую воспламенимость, *не загорается при контакте с раскаленным телом, а для взрыва необходима искра или открытое пламя.* Гротгус дает этому явлению (замеченному ранее и другими исследователями) следующее объяснение: «Раскаленное тело, еще до непосредственного соприкосновения с газом, в сфере своей дальней активности медленно расширяет газ до порога невоспламенимости. Пламя же, напротив, не оказывает заметного влияния до того момента, пока оно не приходит в соприкосновение с газом. Тогда же газ внезапно и насильно, а именно лишь в месте контакта, расширяется, а это наряду с сопротивлением атмосферы придает далее лежащим частицам необходимую для воспламенения степень сжатия» [12, S.140].

Отметим попутно, что этот факт послужил Гротгусу для критики классического эксперимента Гей-Люссака и Тенара, при помощи которого была доказана элементарная природа хлора. Гротгус заключил, что пропускаемый над раскаленным углем хлор не реагирует (окись

мурия не отдает своего «кислорода», по представлениям того времени) именно потому, что жар расширяет газ до невоспламеняемости [12, S. 138]. Несостоятельность этого вывода видна, если сравнить поведение хлора и поведение кислорода в тех же условиях.

Таким образом, в 1811 г. Гротгус описал два основных явления, необходимых для изобретения безопасной лампочки. На самом деле, идея лампочки Дэви и обоснование ее автором исходят из изучения закономерностей воспламенения газовых смесей, в частности смесей метана и воздуха. Дэви установил, что пламя не прорывается через узкие трубки и отверстия. Развивая это положение, британский ученый пришел к мысли создать «сито для пламени», т. е. окружить лампу металлической сеткой, являющейся, по сути дела, системой тончайших отверстий, через которые должна прорваться воспламененная смесь. Если окружить лампу такой сеткой, то, согласно Дэви, воспламеняющаяся смесь охлаждается металлической проволокой и утрачивает способность к горению за пределами лампы. Таков принцип безопасной лампочки, и является он, очевидно, не случайной находкой, а закономерным итогом изучения воспламенения газовых смесей, начатого Гротгусом и блестяще развитого Дэви.

Статья Гротгуса, содержащая эти два принципиальных положения, была опубликована в журнале Швейгера и нашла большой отклик среди современников. Так, упомянутый в предыдущей главе исследователь фосфоресценции Гейнрих весьма лестно отозвался о «поучительном сочинении господина Гротгуса» [2]. Немецкий химик Фогель, работавший в то время в Париже, перевел статью Гротгуса на французский язык и напечатал ее на страницах Annales de Chimie, откуда ее далее перепечатал Nicholson's Journal of Natural Philosophy.

Опыты Гротгуса вызвали возражения со стороны кильского профессора Х. Г. Пфаффа [3] (брата известного немецкого математика). На них Гротгус ответил специальной статьей [14], в которой полемизирует с Пфаффом по поводу интерпретации процесса воспламенения. В этой, третьей, статье Гротгус обращает внимание и на роль других физических факторов, таких, как температура, со-

---

[2] P. Heinrich. Die Phosphoreszenz der Körper. Nünberg, 1811—1820, S. 444.

[3] C. H. Pfaff. Schweig. Journ., 1, 393 (1811).

отношение отдельных газов в смеси, характер среды, плотность газов и т. д. Весьма интересно наблюдение Гротгуса о том, что присутствие даже ничтожного количества углекислого газа полностью лишает гремучую смесь способности к воспламенению. Это, по сути дела, первое указание на чрезвычайную чувствительность цепных газовых реакций к каталитическим воздействиям [117].

Указанными тремя статьями, собственно, и исчерпывается экспериментальное изучение Гротгусом воспламенения газовых смесей. Видимо, наполеоновское нашествие и отсутствие приборов, необходимых для более точных экспериментов, помешали развитию работ. Гротгус не вывел из своих опытов практических следствий, но установленные им закономерности вскоре нашли резонанс в Англии при создании безопасной рудничной лампочки [115; 121].

Изобретателем безопасной рудничной лампочки по праву считается Гемфри Дэви. Не случайно Англия явилась родиной лампы; именно на Британских островах благодаря быстрому развитию промышленности и широкому применению паровых машин впервые начаты разработки глубинных залежей каменного угля, связанные со страшными подземными взрывами из-за воспламенения рудничного газа. Взрывоопасность рудничного газа препятствовала использованию более двух третей обнаруженных залежей угля, ибо освещать подземелье свечами можно было лишь в районах с относительно низкой концентрацией газа. Для освещения шахт чаще всего применялись вращающиеся стальные колеса, соприкасающиеся при вращении с кремнем и высекающие из него искры. Однако получаемый свет был очень слабым, а сам источник освещения — небезопасным. Были испробованы светящиеся минералы и различные фосфоресцирующие материалы, а также электрические разряды в закрытых трубках; однако все эти источники освещения не оказались удовлетворительными.

В 1815 г. за решение проблемы взялся Дэви. В августе этого года он ознакомился с рудниками в Ньюкастле, а 9 ноября смог на заседании Королевского общества сделать доклад «О рудничном газе в угольных копях и о методах освещения рудников, позволяющих предупреждать взрывы». В январе 1816 г. лампа Дэви успешно прошла испытания и вскоре стала необходимейшим предметом

шахтерского снаряжения не только в Англии, но и во всем мире.

Весьма интересно напомнить о том, что одновременно с Дэви к изобретению рудничной лампы, почти аналогичной по конструкции, пришел другой англичанин — Джордж Стефенсон, скромный мастер на шахте близ Киллингсворса; впоследствии он вошел в историю как изобретатель паровоза. Сталкиваясь ежедневно с постоянной опасностью подземных взрывов, Стефенсон стремился создать безопасный источник освещения и независимо от Дэви пришел к тому же принципу, основанному на непрохождении пламени через узкие трубочки и отверстия. Однако Стефенсон не успел завершить работу до появления лампы Дэви, а затем уже Дэви, отстаивая свой приоритет, с небывалой яростью обрушился на Стефенсона. Сам Стефенсон в то время не имел достаточного образования и не мог отстаивать себя и свои идеи ни на страницах научной печати, ни в публичных выступлениях. Зато старались его друзья, и в Англии разгорелась ожесточенная полемика, продолжавшаяся более трех лет [121, р. 129—131].

В ходе этой полемики обе стороны прежде всего подчеркивали свои заслуги в открытии принципиального факта — невозможности воспламенения газовых смесей в определенных условиях. Чтобы подчеркнуть научную преемственность своего изобретения, его сугубо научный характер, а тем самым неспособность «необразованного» Стефенсона совершить подобное дело, Дэви указывал на своих предшественников по этому вопросу, в том числе на Гротгуса. Последнее весьма примечательно, так как Дэви не имел обыкновения ссылаться на предшественников. Вот как начинает Дэви свою знаменитую лекцию «Исследования пламени», прочитанную им перед Королевским обществом 16 января 1817 г.: «Уже прежние физики, производившие первые опыты с воздушным насосом в разреженном пространстве, приметили, что пламя в сильно разреженном воздухе тухнет; однако разрежение, необходимое для этого, еще точно не установлено. Среди современных физиков, экспериментировавших в этом направлении, разрежению особое внимание уделил господин Гротгус. Он утверждает, что смесь кислородного газа и водородного газа не может быть доведена до взрыва электрической искрой, если она разрежена в 16 раз, а смесь хлора и водорода перестает взрываться, если раз-

режение увеличено всего лишь шестикратно. Наконец, он считает, что влияние разрежения в общем одинаково, независимо от того, вызвано ли оно нагревом или уменьшением атмосферного давления. Я начну свое сочинение дискуссией по поводу экспериментов этого проницательного (ingenious) ученого. Я пришел к иным результатам и вывел из них выводы иного характера» [4].

Весьма вероятно, что Дэви знал труды Гротгуса уже к началу своей работы над изобретением безопасной лампочки. Правда, Швейгер, посетивший Англию летом 1816 г., впоследствии писал: «Я лично имел удовольствие, во время моего пребывания в Англии, впервые ознакомить этого превосходного химика (Дэви. — *Я. С.*) с замечательным открытием господина Гротгуса, частично в устной беседе в Лондоне, частично и в одном письме, которое я написал ему об этом из Бирмингема, когда он выехал в угольные копи для новых опытов со своей безопасной лампой, а я не смог последовать его любезному приглашению и прибыть туда вслед за ним. Я считаю, в частности, его так называемое сито для пламени очень счастливым приложением открытых господином Гротгусом принципов; подобного мнения я придерживаюсь и сейчас, хотя посему вовсе не отрицаю, что сетка действует также охлаждающе» [5].

Утверждение Швейгера о том, что он впервые ознакомил Дэви с открытием Гротгуса в 1816 г., вряд ли обоснованно. Мало вероятно, чтобы Дэви не читал ранее статьи Гротгуса либо в ведущем французском журнале, либо уже, во всяком случае, в популярном английском издании Никольсона. В Германии же самые первые сообщения о новой рудничной лампе определенно связывались со ссылками на «красивые опыты» Гротгуса [6].

После появления доклада Дэви о пламени Гротгус в 1818 г. написал еще две статьи на эту тему, отвечая на критику Дэви в свой адрес, а также выступая в защиту своего приоритета в открытии ряда принципиальных положений; одновременно он критиковал объяснение дей-

---

[4] H. D a v y. Über die Sicherheitslampe. Ostwald's Klassiker, N 242. Leipzig, 1937, S. 27; Philos. Transact. of Royal Soc. of London, 1817, p. 46.

[5] J. S. Ch. S c h w e i g g e r. Schweig. Journ., **40**, 13 (1824).

[6] Schweig. Journ., **15**, 371 (1815).

ствия безопасной лампы, предложенное Дэви. Полемическое выступление Гротгуса начинается словами: «Один из наших крупнейших и счастливейших исследователей в области естествознания, сэр Гемфри Дэви в Лондоне, удостоил в последнее время своим особым вниманием одну тему, которая ранее разрабатывалась мною и в отношении которой я уже давно желал, чтобы она изучалась далее кем-либо из физиков, живущих в условиях, более благоприятных для научных занятий, чем мои. В таком положении находится сэр Гемфри Дэви; он располагает не только великолепнейшими приборами, но и поддержкой в своих исследованиях со стороны искусных механиков и помощников. И, на самом деле, он обогатил этот предмет новыми интересными фактами; мало того, что он его расширил, — он вывел отсюда практическое приложение великой значимости» [33, S. 345].

Признавая в некоторых отношениях критику своих прежних работ со стороны Дэви обоснованной, Гротгус в то же время упрекает Дэви в том, что эта критика основана на изучении лишь одной статьи; Дэви якобы приписывает Гротгусу мысли, им не высказанные; наконец, Дэви сообщает о некоторых явлениях, ранее описанных Гротгусом, как о своих собственных открытиях. «Господин Дэви, — упрекает Гротгус, — в своей статье о пламени... упоминает меня *лишь* там, где он пытается опровергнуть или исправить мои наблюдения или выводы; там же, где они им *подтверждаются*, он *выдает за свои* не только предлагаемые мною опыты, но даже явления, которые я наблюдал гораздо *раньше* его» [33, S. 366]. Так, Гротгус отстаивает свой приоритет на открытие «тихого», происходящего без взрыва синтеза воды из элементов, на установление способности углекислого газа подавлять воспламенение, на открытие явления, что воздействие кислорода на горючие тела вызывает фосфоресценцию.

Большая статья Гротгуса, содержащая и пространные толкования закономерностей горения, заканчивается словами: «Господин Дэви заметил одно интересное обстоятельство, открытие которого *всецело* принадлежит ему; а именно то, что во время «тихого» воздействия кислорода на возгораемые пары горячий металл получает еще столько *тепла*, что это горячее (но не раскаленное) тело может *раскалиться*. Если, проводя свои опыты, я имел бы платиновую или палладиевую проволоку вместо горячего

железа, то и я не прошел бы мимо этого замечательного явления, открытого господином Дэви» [33, S. 369].

Из письма редактора журнала Гильберта к Гротгусу, датированного 28 апреля 1818 г., видно, что Гильберт полностью разделял претензии Гротгуса. «Непостижимо, как столь заслуженный человек, как Дэви, может обладать столь малой долей справедливости и так охотно все присваивать», — писал Гильберт [92, S. 387]. Далее он высказал мнение, что англичане вообще слишком мало считаются с открытиями ученых других стран, особенно Германии. Гильберт обещал Гротгусу довести его выступление до сведения Дэви.

Издатель Лейпцигского журнала направил семь оттисков статьи Гротгуса различным ученым, в том числе в Париж и в Лондон. К тому времени здоровье Дэви было уже подорвано, и он, уделяя научным занятиям мало времени, больше путешествовал. Ответ Дэви направлен Гильберту из Рима и датирован 13 декабря 1818 г. К сожалению, до нас дошли лишь отрывки этого письма, опубликованные Гильбертом на страницах его журнала. «Мне очень жаль, — пишет Дэви, — что я не имею ни времени, ни повода для возражений на замечания господина Гротгуса. Я не владею немецким языком в таком совершенстве, чтобы самому взяться за перевод его статьи, а найти здесь переводчика — дело весьма трудное. Вы можете, однако, быть убежденным в моем намерении отдать ему справедливость, хотя я не склонен вступать в письменные пререкания. Я очень сожалею, что Вам пришлось жаловаться на пренебрежение со стороны Англии к открытиям, сделанным в Германии. Язык Вашей страны у нас не настолько знаком, как он этого заслуживает. Но я заверяю Вас, что мы охотно признаем (we are very sensible), как много обязана наука в ее ежедневных успехах трудам Ваших земляков, и Вы не должны оценивать мнения британских химиков по таким журналам, как ... (название опущено Гильбертом. — *Я. С.*), которые отражают характер и воззрения лишь их издателя» [73, S. 251].

Последняя статья Гротгуса по данному вопросу [73] написана в 1818 г., но опубликована Гильбертом лишь спустя три года. В ней Гротгус критикует предложенное Дэви объяснение механизма действия безопасной лампы. Основной причиной, препятствующей прорыву пламени, британ-

ский ученый считает охлаждение металлической сетки проходящей смесью газов. Гротгус сомневается в этом и выдвигает не лишенные основания доводы. По его мнению, теплота оказывает противоположные влияния на воспламеняемость газов: во-первых, увеличивает реакционную способность газов, воздействуя на их химическое сродство, и во-вторых, снижает воспламеняемость, термически расширяя газ и тем самым уменьшая его плотность (концентрацию). Оба эффекта изменяются с температурой поразному: первый в геометрической прогрессии, второй в арифметической. Благодаря взаимной компенсации видимый результат не обнаруживается до того момента, пока при известной температуре и давлении не наступит воспламенение. Влияние температуры на химическое сродство Гротгус объяснял в соответствии со своим представлением: возбуждение электричества в элементарных частицах газа приводит к воссоединению +E и —E, причем выделяются тепло и свет. Электрическая искра или пламя воспламеняет смесь благодаря своей внезапности (частицы газа не успевают удалиться друг от друга), в то время как накаливание приводит к расширению смеси.

Что же касается защитного действия металлической сетки, то оно кроется в том, что сетка нарушает регулярность газового течения (Strömungen): «*Пламя*, по крайней мере для *большинства* тел, требует *двоякого рода течений*: прежде всего, *притока способной к воспламенению смеси газов* и, во-вторых, *оттока продуктов горения*. Совершенно очевидно, что тонкая металлическая сетка в безопасной лампочке Дэви *нарушает* эти течения или же делает их *неупорядоченными*, и в этом, вероятно, кроется основная причина невозможности прорыва пламени через сетку. Чтобы пламя прорвалось из лампы, оно должно было бы, прежде чем снова соединиться в единое пламя, предварительно разделиться на такое число маленьких пламен, сколько отверстий имеется в металлической сетке, и эти маленькие *пламена*, несомненно, легко тушатся даже при незначительном нарушении порядка» [73, S. 244].

Таким образом, Гротгус снова, пусть очень приблизительно, предугадывает элементы современного толкования вопроса — обрыв цепной реакции на металлической сетке [121]. Гипотеза Гротгуса нашла сторонников. Приведем, например, мнение Швейгера:

«Как известно, горючий воздух при разрежении утрачивает способность к горению, поэтому, как впервые показал господин Гроттус, гремучий газ в разреженном состоянии только медленно сгорает без взрыва, даже в случаях, если разрежение вызвано действием теплоты. Возражения Дэви против этого последнего пункта неудовлетворительны, поскольку он не воспроизвел опытов господина Гроттуса точно таким образом, как они были осуществлены этим серьезным естествоиспытателем, а строил свои доказательства против них на основании других, существенно отличных опытов. Против этого совершенно справедливо уже возразил господин Гроттус, ранняя смеоть которого была потерей для науки. И действительно, мне кажется, что действие лампы накаливания заслуженного физика Дэви основано не на том принципе, который до сих пор применялся для объяснения. Ибо очевидно, что в лампе накаливания Дэви происходит медленное сгорание взрывчатой смеси, которая разрежается под действием теплоты» [7].

Труды Гротгуса о воспламенении не раз обсуждались на заседаниях Курляндского общества любителей словесности и художеств. На заседании 7 августа 1818 г. была зачитана его статья, в которой он полемизирует с Дэви [8]. На заседании 7 декабря того же года Биддер выступил с демонстрацией безопасной лампы Дэви, отмечая при этом заслуги Гротгуса в выяснении принципа ее действия [9].

Таким образом, Гротгуса следует считать одним из пионеров важного раздела химической физики — физики горения и взрыва, пионером изучения цепных реакций. Гротгус открыл важные закономерности, в частности влияние разрежения, формы сосуда, примесей на протекание реакции газовых смесей. Однако Гротгус со свойственной ему манерой использовал найденные факты для построения далеко идущих спекулятивных умозаключений и обобщений, но не заметил вытекающих отсюда важных практических выводов. К тому же, находясь в неблагоприятных для экспериментальной работы условиях, он, в сущности, отказался от логического завершения своих исследований.

Дэви приступил к работе в этой области спустя 4 года после опубликования статей Гротгуса. Дэви был ученым иного склада, и работал он в иных условиях. Обладая редким даром экспериментатора и остроумным мышлением, имея превосходную экспериментальную базу и от-

[7] J. S. Ch. Schweigger. Schweig. Journ., **40**, 13 (1824).
[8] Allg. deutsche Zeitung für Russland, 1818, N 193.
[9] Там же, 1818, № 292.

личных помощников (в работах по созданию безопасной лампы принял участие молодой Фарадей), Дэви, естественно, мог пойти дальше Гротгуса. К тому же он умел четко конкретизировать задачи своих исследований и не стремился к отвлеченным умозаключениям. И если оставить в стороне спор о приоритете в открытии отдельных явлений, то, несомненно, изобретение безопасной лампы — всецело заслуга Дэви.

История изобретения безопасной лампы показывает, что наибольших успехов добиваются ученые, умеющие мыслить в соответствии с экспериментальными возможностями и запросами своей эпохи. К тем же результатам окольными путями могут прийти и практики, но несравненно с большей затратой сил. Ученые же, работающие из чисто научного интереса, подготавливают почву для великих изобретений и порою предвосхищают идеи и открытия будущих времен.

В конце этой главы коснемся представлений Гротгуса о электропроводности газов и окраске электрической искры в разнообразных средах. Экспериментируя над воспламенением газов, Гротгус обратил внимание на различную окраску электрической искры, проскакивающей от сильной электрической машины через различные газы, и поставил вопрос: зависит ли цвет искры от характера газа или от его плотности? Из своих опытов он заключил, что цвет искры зависит от рода газа, в то время как интенсивность электрического свечения прямо пропорциональна плотности газа и обратно пропорциональна его электропроводности [12, S. 146].

Дальнейшие опыты над пробоем искры электрической машины в разреженном газе привели его к выводу, что газы, как правило, лучше проводят положительное электричество, нежели отрицательное: бумажная карточка пробивается со стороны положительного полюса; лишь для водорода и спиртовых паров наблюдалось противоположное. При этом Гротгус пишет: «Примечательно, что газы с высокой плотностью в общем ведут себя как изоляторы, все же они проводят стеклянное (положительное. — *Я. С.*) электричество относительно лучше, чем смоляное; при некоторой степени разрежения газы становятся проводниками обоих видов электричества, а при еще большем разрежении они проводят преимущественно смоляное электричество, пока, наконец, в совершенно пустом про-

странстве прекращается всякая проводимость» [16, S. 330]. Следовательно, «электропроводность любого газа для положительного электричества прямо пропорциональна, а для отрицательного обратно пропорциональна удельной плотности газа» [29, S. 112]. Поскольку же, согласно закону Гей-Люссака, теплоемкость газа определяется его удельным весом, Гротгус заключает, что «электрическая проводимость тел зависит от содержащегося в них количества тепла» [29, S. 113].

Все эти отрывочные опыты не привлекли тогда особого внимания, разве что они были использованы самим автором для обоснования своей концепции взаимосвязи электричества, света и теплоты. Но они явились предвестником той серии исключительно важных опытов над электрическим разрядом в разреженных газах, которые были начаты во второй половине XIX в. Круксом, Лоджем и др. и привели к крупнейшим открытиям.

Глава шестая

ТРУДЫ ПО ПРЕПАРАТИВНОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Исследования Гротгуса в области препаративной и аналитической химии как по оригинальности, так и по значимости полученных результатов уступают его физико-химическим работам. По складу ума, по темпераменту и склонностям Гротгус был скорее физиком-теоретиком, нежели химиком-эмпириком. Его привлекали принципиальные, далеко идущие выводы и остроумные теории, а не однообразная точная работа химика-аналитика. Отсутствие хорошей лаборатории, реактивов и объектов для анализа (Прибалтика бедна минералами) не благоприятствовало развитию аналитических исследований.

Однако нельзя забыть, что времена Гротгуса — это эпоха открытий новых химических элементов и важнейших соединений, эпоха становления химической атомистики, изучения элементарного состава сложных веществ. Почти каждый физико-химик в то время был и химиком-аналитиком, прославлял свое имя открытиями новых веществ (вспомним Берцелиуса, Бертолле, Гей-Люссака, Дэви, Фарадея). Не оставили эти заманчивые возможности равнодушным и Гротгуса.

Гротгус желал принять участие в разработке принципиальных основ химической атомистики, желал открывать новые соединения, пытался объяснить тот или иной ход реакции с точки зрения теории химического равновесия. На этом поприще он не имел такой удачи, как в своих физико-химических экспериментах, но все же и здесь устано-

вил интересные факты, дал оригинальные методики анализа, оказал некоторое влияние на современную ему химию.

Суждения Гротгуса о составе и превращениях химических соединений нередко поспешны и умозрительны. Так, он считает, что известный люминофор — кантоновский фосфор — является не сульфидом, а сульфитом кальция [30, S. 58]; полагает, что кальций может иметь несколько степеней окисления, чем объясняет фосфоресценцию его минералов [20, S. 146]; описывает [3], а затем анализирует [57] угледористый фосфороводород — газ, образующийся при воздействии кипящего этилового спирта на белый фосфор в присутствии едкого кали. Берцелиус обоснованно возразил, что здесь речь идет не об индивидуальном продукте, а о смеси водорода, фосфористого водорода и паров спирта; впрочем, возможно, что среди компонентов этой смеси имелось значительное количество этилфосфина.

Гротгус посвятил специальное исследование [44] стехиометрии двух фосфористых водородов — самовоспламеняющегося фосфина (Жанжамбр, 1783) и невоспламеняющегося дифосфина (Пелтье, 1790). Он объяснил самовоспламенение первого бо́льшим содержанием фосфора и предположил, что при расширении (уменьшении давления) тяжелый фосфин переходит в легкий самовоспламеняющийся фосфин. К этому вопросу несколько позднее вернулись Дюма и Розе, показавшие, что самовоспламеняющийся фосфин — не индивидуальный продукт, а всегда содержит примесь дифосфина.

Гротгус перевел с итальянского языка сочинение Марко Карбури о кристаллической серной кислоте, снабдив перевод [32] своими соображениями относительно природы полученного продукта.

Из цикла аналитических и препаративных работ Гротгуса выделяются систематические исследования роданистоводородной кислоты и ее солей [24], привлекшие широкое внимание современников. Фундаментальная статья Гротгуса об «антразотионовой кислоте» появилась в журнале Швейгера, однако предназначалась она, по-видимому, для Ежегодника Курляндского общества, так как в делах этого общества (ЦГИА Латв. ССР) сохранился написанный рукою Гротгуса текст статьи. Помарки и ис-

правления в тексте позволяют уточнить ход мыслей автора.

Трудно сказать, что побудило Гротгуса взяться за изучение именно этого класса соединений и так всесторонне вникнуть в его рассмотрение, начиная с методов получения, установления элементарного состава, применения в качестве аналитических реактивов и кончая фотохимическим поведением и биологической активностью роданидов. Вполне возможно, что под влиянием замечательной работы Гей-Люссака (1815) по изучению радикала циана честолюбивый Гротгус решил прославить себя открытием другого радикала — родана (или антразотиона, как он писал). Ведь открытие радикала в те годы ставилось так же высоко, как открытие нового химического элемента. Как бы то ни было, исследования Гротгуса дали немало нового для химии роданистых соединений.

Напомним, что 1810-е годы были годами открытия и установления состава роданистоводородной кислоты и роданистых металлов; с этих пор названный класс соединений фигурирует в химии. Правда, уже несколько раньше немецкие химики Винтерль [1], Бухгольц [2] и Ринк [3] заметили, что при обработке кровяного щелока образуются соединения, окрашивающие растворы железных солей в красный цвет. Однако соли роданистоводородной кислоты выделил впервые англичанин Поррет (1783—1868), заведующий артиллерийским складом в лондонском Тауере. Этот служащий уделял часы досуга химическим опытам. Изучение роданистоводородной и железистосинеродной кислоты, правда, составляет его единственную заслугу; после 1820 г. Поррет химические опыты оставил. Но прожил он очень долго и в викторианскую эпоху слыл старейшим представителем экспериментальной химии в Англии, свидетелем легендарного времени Дэви, удостаивался различных почестей, в том числе избрания членом Королевского общества [4].

В 1809 г. Поррет описал некоторые особенности роданидов, в частности возможность применения их для каче-

[1] J. J. Winterl. Kunst Blutlauge zu bereiten. Wien, 1790.
[2] Ch. F. Bucholz. Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, Hft. 1. Erfurt, 1799, S. 88—91.
[3] Rink. Gehlen's Neues allg. Journ. d. Chemie, Bd. II, 460—466 (1804).
[4] Proceed. Roy. Soc., 18, IV—V (1869).

ственного анализа солей железа (III) и серебра [5]. В первой работе Поррет назвал новую кислоту prussous acid, неправильно рассматривая ее как низшую форму окисления синильной кислоты (prussic acid). Тут же совершенно четко отмечено свойство этой кислоты давать в присутствии Fe^{+++} кровавую окраску (Поррет говорит о *red tinging acid* — красноокрашивающая кислота!). В 1814 г. Поррет нашел, что кислота содержит серу, и дал ей другое название — «Sulphuretted chyazic acid», считая ее соединением синильной кислоты и серы [6]. Тут же мельком он упоминает ряд роданистых металлов и впервые описывает аналитическую реакцию роданидов с солями меди [7].

Вот все, что было известно о роданидах ко времени исследований Гротгуса (1817), который начал их с того, что предположил для новой кислоты новое название — антразотионовая кислота (Anthrazothionsäure) [24 S. 226], образовав его от греческих слов anthrax — уголь, azoos — безжизненный (отсюда азот) и theion — сера. Название Поррета sulphuretted chyazic acid Гротгус считал неблагозвучным, а против появившегося в Германии названия Schwefelblausäure возражал из принципиальных соображений: по его мнению, неправильно трактовать эту кислоту как соединение серы и синильной кислоты. Название Гротгуса, как и название Поррета, не привилось в химической литературе и вскоре было заменено Берцелиусом на «роданистоводородную кислоту» (Rhodansäure, от греч. rhodios — красный, по характерному признаку окрашивания солей железа) [8]. Интересно заметить, что против названия Anthrazothionsäure, кроме Гильберта и Фогеля, возразил также известный немецкий ученый и натурфилософ Окен: «Названия, предложенные Теодором Гротгусом, вообще крайне отпугивают своей чудовищной длиной, которая делает их неприемлемыми. Крайне маловероятно, что химики их примут, поэтому нет необходимости горячиться против них. Мое мнение по поводу химической номенклатуры

---

[5] R. Porrett. Trans. of Soc. for Encourrag. of Arts, Manufact. and Commerce, **27**, 89—103 (1809); Tilloch's Philos. Mag., **36**, 196—204 (1810).

[6] R. Porrett. Phil. Trans. Roy. Soc., 1814, p. 527—556.

[7] Там же, стр. 555.

[8] J. J. Bercelius. Kongl. Vetenskaps Acad. Handlinger, 1820, p. 182—199; Schweig. Journ., **31**, 42—62 (1821).

Первая страница рукописи Гротгуса (1817) „Об антразотионовой кислоте“ (рукопись хранится в ЦГИА Латв. ССР)

таково, что наименование не должно состоять более чем из 2-3, самое большое четырех слогов»[9].

Гротгус совершенно правильно предположил, что эта кислота не содержит кислорода и, следовательно, является новым примером водородной кислоты (понятие, введенное Гей-Люссаком после установления элементарной природы хлора). Кислота эта, по Гротгусу, состоит из водорода и радикала «антразотиона» — «тела, которое, мне, правда, не удалось *изолировать* с *достаточной* убедительностью, но *существование* которого, по крайней мере *в соединениях*, я предполагаю по аналогии с *цианогеном* и на основании других, далее изложенных фактов» [24, S. 227]. Стремясь конкретизировать это совершенно правильное представление и выяснить состав радикала антразотиона, Гротгус приступил к изучению химических свойств. Он установил, что при воздействии кислот, окислителей и электрического тока из роданистоводородной кислоты и ее солей никогда не выделяется синильная кислота; это, по его мнению, опровергает предположение Поррета о составе кислоты. Зато всегда выделяются аммиак и некое желтое вещество, которое Гротгус счел серой. При установлении количественного состава роданистой меди Гротгус пришел к неправильному выводу, что водород и азот содержатся в ней в том же соотношении, как в аммиаке, и отсюда предположил, что в состав кислоты входит аммиак, соединенный с сероуглеродом. Это казалось Гротгусу доводом для подтверждения его концепции кислотности и основности, для доказательства существования амфотерных соединений, в состав которых входят одновременно и кислота и основание (стр. 84).

Сегодня мы знаем, что предположения Гротгуса о составе роданистоводородной кислоты неверны. Правда, сейчас известно, что эта кислота легко разлагается на аммиак и сероокись углерода

$$HCNS + H_2O \longrightarrow NH_3 + COS,$$

а реакция соединения аммиака и сероуглерода под давлением при 110° в присутствии извести, связывающей H_2S. даже служит техническим способом получения роданистых солей

$$2NH_3 + CS_2 \longrightarrow NH_4SCN + H_2S.$$

[9] L. Oken. Isis, 1819, H. 12, Lit. Anz. 215.

В связи с последним интересно отметить, что сочинение Гротгуса завершается фразой: «В будущем следует предпринять опыты, чтобы убедиться, не образуется ли антразотионовая кислота при пропускании паров сероуглерода Лампадиуса с *безводным* аммиаком через раскаленные алкалии» [24, S. 271].

Однако указанные реакции непригодны для установления состава кислоты, так как они вызывают глубокую перестройку молекул, сопровождающуюся к тому же сложными побочными процессами. Ошибся Гротгус и в отношении желтого вещества, приняв его за серу; на это указал еще молодой Велер в 1821 г.[10] Желтый продукт, возможно, был изопертиоциановой кислотой или канарином, одним из продуктов полимеризации роданистоводородной кислоты. К тому же данные анализа Гротгуса весьма неточны. Ради интереса приводим в таблице результаты некоторых первых анализов роданистоводородной кислоты.

Таблица

	Поррет[11]	Мейнекс[12]	Гротгус[13]		Берцелиус[14]		Должно быть	
	вес. %	вес. %	вес. %	атомн. соотн.	вес. %	атомн. соотн.	вес. %	атомн. соотн.
H	34,8%	36,16%	4,4	3	1,68	2	1,69	1
C	»	»	8,5	1	20,85	2	20,36	1
N	»	»	19,8	1	23,85	1	23,73	1
S	65,2%	63,84%	67,3	3	54,17	2	54,24	1

Из таблицы видно, какими несовершенными анализами пользовался для своих далеко идущих выводов Гротгус и как далеко опередил аналитический гений Берцелиуса своих современников!

Неудача постигла Гротгуса и в поисках радикала антразотиона: вещество, которое он принял за радикал, ока-

[10] F. Wöhler. Gilb. Ann., **69**, 271 (1821).
[11] R. Porrett. Phil. Trans., 1815, p. 527.
[12] J. L. G. Meineke. Schweig. Journ., **17**, 302 (1816).
[13] Th. Grotthuss. Schweig. Journ., **20**, 256 (1817).
[14] J. J. Bercelius. Ann. de Chimie, **16**, 23 (1821).

залось одним из продуктов разложения кислоты, а сам радикал (вернее, его димер), очень нестойкое вещество, был получен только в 1919 г. Седербеком.

Более счастливыми оказались работы Гротгуса с солями — роданидами. Он получил их более простыми способами и в более чистом виде, чем Поррет, и впервые подробно описал свойства этих солей. Синтезировал Гротгус роданиды путем сплавления желтой кровяной соли с серой. Растертый сплав несколько раз промывался винным спиртом до исчезновения окраски с солями железа. Из красного спиртового раствора добавлением щелочи осаждалась окись железа, при упаривании остатка кристаллизовался роданистый калий. Кстати, промежуточный раствор этого синтеза — тинктура роданистого железа — послужил Гротгусу для его фотохимических экспериментов.

Гротгус так подробно описал свойства роданистого калия, его растворимость, форму кристаллов, вкус, что требовательный Берцелиус впоследствии заметил: «Мне нечего добавить к превосходному описанию роданистого калия и его растворения в воде, которому мы обязаны господину Гротгусу, разве что поразительное сходство свойств этого вещества со свойствами селитры» [15].

Интересно гротгусовское описание гигроскопических свойств роданистого калия: «Летом *в сухом воздухе* он сохраняет свою кристаллическую форму. Но как только воздух становится чуть-чуть *влажным*, например во время появления росы и еще до этого, уже около 6 часов вечера, соль *расплывается* и остается таковой до 10 часов следующего утра. Если к этой поре — или самое позднее к 11 — соль еще не высохла, то атмосфера влажна, и весьма *вероятно*, что в тот же или на следующий день разразится *дождь*. Однако соль надо выставлять не на солнце, а на воздух (на часовом стекле) в каком-либо затемненном месте. Замечательная чувствительность, какую соль проявляет к изменениям влажности атмосферы, легкость, с которой она упускает уже поглощенную воду при высыхании, делает ее, по моему убеждению, весьма пригодной для измерения влажности; на точно градуированных, защищенных от пыли весах она могла бы стать полезным гигрометром» [24, S. 231; 76].

Гротгус впервые получил и описал роданид платины $KPt(SCN)_4$ и роданид золота $KAu(SCN)_4$, который применялся в фотографии XIX в. для виража. Он впервые указал на светочувствительность другого известного фотореактива — роданистого серебра AgSCN и подчеркнул

[15] J. J. Berzelius. Ann. de Chimie, **16**, 29 (1821).

большое сходство последнего с AgCl, от которого роданид, однако, легко отличим, поскольку он не растворяется в аммиаке [24, S. 240].

Не менее подробно Гротгус описал роданистую ртуть и роданистое железо. О последнем он говорит: «Свойство антразотионовой кислоты давать с окисью железа насыщенную окраску делает антразотионат калия очень пригодным в качестве реактива на железо. Он несравнимо *вернее*, чем железистосинеродный калий, но не так чувствителен, как раствор чернильных орешек» [24, S. 243]. Это место в сочинении дало повод Лютеру утверждать, якобы Гротгус впервые отметил пригодность роданидов для определения Fe^{+++} [77, S. 196]. Мы же видели, что на это еще раньше указал Поррет. Гротгус, не прочитав первой работы Поррета, повторно обратил внимание на высокую чувствительность и специфичность реакции роданидов для открытия Fe^{+++} и применил ее при анализе минеральных вод и органических объектов. Статья Гротгуса, вызвавшая широкие отклики современников, способствовала внедрению этой реакции в аналитическую химию. Именно, следуя Гротгусу, известный немецкий фармацевт Троммсдорф стал пользоваться этой реакцией при демонстрации опытов на лекциях. Ее взяли на вооружение и другие немецкие фармацевты и аналитики; вскоре реакция была апробирована Берцелиусом и прочно вошла в аналитическую практику.

Гротгус по праву должен быть назван автором другой широко применяемой аналитической реакции роданидов на ионы Co^{++} [107].

Среди работ Гротгуса имеется небольшая статья [36] об «антразотионокислом кобальте», которую от имени больного ученого прочел его друг Биддер на заседании Курляндского общества словесности и художеств 6 ноября 1818 г; затем статья была напечатана в Ежегоднике общества [16]. Здесь впервые описываются получение и свойства комплексного роданида кобальта.

Приведем выдержку из статьи Гротгуса: «Сернокислый кобальт был смочен спиртовым раствором антразотионокислого калия, вследствие чего розовая масса тотчас приняла прекрасную лазурную окраску и придала эту окраску и раствору. Ничтожного количества воды было достаточно, чтобы лишить соль ее замечательной окраски и придать ей снова бледно-розовую. Если же после этого выпари-

[16] Allgemeine Deutsche Zeitung für Russland, 1818, N 271.

вать воду, то незадолго до полного выпаривания соль становится синей... Это может быть использовано для создания превосходных симпатических чернил. Если, например, написать лазуревым спиртным раствором соли на белой бумаге несколько букв, то последние после высыхания принимают прекрасную лазуревую окраску, если только раствор был достаточно концентрированным. Если синий шрифт держать над водяным паром, то буквы совершенно исчезают, и это можно повторять сколько угодно раз.

Антразотионокислый никель не обладает свойством придавать спиртному раствору насыщенную синюю окраску. Он принимает при этом лишь яблочно-зеленый цвет и, поскольку даже ничтожные количества кобальтовой соли еще заметно окрашивают спиртовый раствор, этим можно воспользоваться при анализах как средством различения или открытия кобальта».

Следовательно, Гротгус отчетливо говорил о появлении синей окраски в спиртовом растворе, об ее исчезновении при добавлении воды, а также о возможности использования этого свойства для открытия кобальта, указывая даже на применимость реакции в присутствии никеля (напомним, что ныне эта реакция используется для открытия следов кобальта именно в никеле и его солях). Выдержка из этой статьи Гротгуса напечатана в Анналах Гильберта [38, S. 70], а затем вся статья перепечатана в книге «Physisch-chemische Forschungen» [56]. Свойства роданида кобальта, со ссылкой на Гротгуса, излагаются в учебнике Берцелиуса [17], но без указания на пригодность реакции для аналитических целей.

Это наблюдение Гротгуса было забыто, хотя в химической литературе порою встречались ссылки на него (например, у Клауса) [18]. В своих классических сочинениях по качественному анализу Розе [19] и Фрезениус [20] реакцию роданида с кобальтом не приводят. Когда же в 1870 г. эту реакцию заново описал Шенн (1836—1894), преподаватель гимназии в Штеттине, не упоминая имени Гротгуса, то Фрезениус его сообщение напечатал в своем журнале как нечто совершенно новое [21]. Вслед за этим появились

---

[17] J. J. Berzelius. Lehrbuch der Chemie. Bd. IV. Dresden, 1825, S. 784.

[18] C. Claus. Lieb. Annalen, 1856, 99, 48—56.

[19] H. Rose. Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie, Bd. I—II. Braunschweig, 1851.

[20] R. Fresenius. Anleitung zur qualitative chemische Analyse, 12. Aufl., Braunschweig, 1866.

[21] J. L. Schönn. Fresenius Ztsch. analyt. Chemie, 9, 209—210 (1870).

статьи Мореля и Вольфа[22]. Немецкий фотохимик Фогель в 1879 г. ввел новую существенную деталь[23]: заменил этиловый спирт смесью амилового спирта и этилового эфира, образующих несмешивающийся с водой слой, куда переходит синий родановый комплекс (это повысило чувствительность реакции и расширило ее практическое применение). Поэтому реакцию иногда называют реакцией Фогеля. Но и после Фогеля реакция не быстро вошла в учебники аналитической химии. Еще в 1900 г. итальянец Грассини[24] сообщает об открытии «одной новой цветной реакции», тождественной с реакцией, описанной Гротгусом 80 лет тому назад!

Лишь в начале XX в., когда задача анализа сплавов стала особо актуальной, известные химики-аналитики Тредвел[25] и Розенгейм[26] оценили этот удобный способ определения кобальта и никеля. Тредвел и дал ему название «реакции Фогеля»; сам Фогель никогда не претендовал на это. Но поскольку принцип реакции впервые предложен Гротгусом, то более справедливо было бы назвать эту важную аналитическую реакцию реакцией Гротгуса — Фогеля.

Не получил распространения и предложенный Гротгусом метод количественного отделения железа от марганца при анализе минералов или металлических сплавов, основанный на различной растворимости роданида марганца и роданида железа в абсолютном этиловом спирте [25].

Заканчивая разбор трудов Гротгуса по роданидам, отметим, что он изучал также токсичность этих соединений на птицах и собаках, а затем рекомендовал роданиды для применения в медицине [37; см. также 106]. Гротгус установил, что в отличие от цианидов роданиды (в частности, роданид калия) неядовиты и даже полезны, так как стимулируют пищеварение; это, между прочим, послужило

---

[22] T. T. Morrell. Pharm. Zentralhalle, 1876, **17**, 394; C. H. Wolff. Z. anal. Chemie, 1877, **18**, 38—41.

[23] H. Vogel. Berichte deutsch. Chem. Gesellsch., **12**, 2314—2316 (1879).

[24] R. Grassini. L'Orosi, N **23**, 224—225 (1900); Chem. Zbl., **71**, 821 (1900).

[25] F. P. Treadwell. Z. anorgan. Chemie, **26**, 108 (1901).

[26] A. Rosenheim, E. Huldschinsky. Ber., **34**, 2050—2057 (1901).

косвенным аргументом против утверждения Поррета о том, что в составе роданидов содержится синильная кислота.

«Опыт убедил меня, — писал Гротгус, — что антразотионокислый калий, по крайней мере в малых дозах, не является ядом для животного организма. Тем более, я судил, таким не могло бы быть соединение этой кислоты с окисью железа. Итак, я сам принял сперва 5 капель темно-красной тинктуры антразотионокислого железа и увеличил прием до 10—15 капель 2—3 раза в день. После восьмидневного пользования мое весьма ослабленное пищеварение заметно усилилось; средство не вызывало запоров, столь характерных при употреблении препаратов железа. Но так как соединения железа моему легко возбудимому и хилому организму противопоказаны, я должен был от него отказаться. Вскоре я имел возможность, убежденный этим опытом, прописать красную тинктуру крестьянину, просившему у меня помощи. Этот человек в течение полутора года страдал поносом и очень истощился; так как он уже испытал всяческие средства и все безрезультатно, то я дал ему пару унций красной тинктуры и предписал принимать ее ежедневно 3 раза по 10—20 капель. Средство оказалось таким действенным, что пациент, ранее проявлявший большое отвращение ко всем лекарствам, через некоторое время сам явился ко мне за тинктурой. Он рассказал, что при употреблении у него вышло много глистов. Я выполнил просьбу больного и через несколько месяцев имел удовольствие видеть его почти исцеленным» [37].

Вскоре было найдено, что роданиды являются постоянным компонентом слюны человека, а наблюдение Гротгуса относительно свойства роданидов стимулировать пищеварение впоследствии подтверждено в работах польских биохимиков Ненцкого [27] и Врублевского [28] (1895); в настоящее время это свойство отмечается как характерное для соединений этого класса. В начале нашего века роданиды довольно широко использовались в медицине как средство против склероза и гипертонии.

Исследования Гротгуса по роданидам вызвали большой отклик. Кроме полемического выступления Поррета [29] по статье Гротгуса выступали мюнхенский академик Фогель [30], Шерер [31], Брандес [32], Виттинг [33]. Весьма интересно,

---

[27] M. Nencki. Ber., **28**, 1318 (1895).
[28] A. Wroblewski. Ber., **28**, 1719 (1895).
[29] R. Porret. Thomson's Annals, **13**, 365 (1819).
[30] A. Vogel. Schweig. Journ., **23**, 17 (1818); Journ. de Pharm., **4**, 441 (1818).
[31] A. N. Scherer. Allg. nord. Ann., **4**, 337—375 (1820).
[32] R. Brandes. Berliner Jahrbuch d. Pharmacie, 1819, S. 422.
[33] N. Witting. Trommsdorff's Neues Journ. d. Pharm. IV, 56—69 (1820).

что воспроизведению некоторых опытов Гротгуса по роданидам посвящена первая работа молодого гейдельбергского студента медицины Велера[34], который указал на отдельные ошибки прибалтийского исследователя. При нагревании роданида ртути Велер впервые наблюдал ныне широко известную реакцию «фараоновского змея». Успех первой работы окрылил молодого медика, и он покинул врачебную науку, став одним из крупнейших химиков своего времени.

Решающее слово в полемике о роданидах осталось за Берцелиусом, который в 1820 г. окончательно установил их состав, включив в свой учебник наиболее надежный материал о новом классе соединений, в том числе и данные Гротгуса.

Из родственных роданидам соединений Гротгус коснулся железистосинеродного калия, показав на основании результатов электролиза этой соли, что, помимо железистосинеродной кислоты, должна существовать и железносинеродная кислота [26]; последняя несколько лет спустя была выделена Гмелином.

В другой статье Гротгус выдвинул предположение о том, что в присутствии растворимых комплексных цианидов металлов в щелочной среде не осаждается гидроокись того металла, который является составной частью цианидного комплекса, а осаждается соль любого другого металла. Например, в присутствии железистосинеродного калия в щелочных растворах не высаживаются соли железа, зато высаживаются соли никеля, марганца и т. д. [43]. Поскольку мы знаем, что выпадение ионов в осадок определяется стойкостью комплекса, то это предположение Гротгуса неоправданно. Уже современники (Ван-Монс, Троммсдорф) указали на необходимость проверки этого предположения.

Интересно, что наблюдаемые на практике случаи уже в то время приводили к понятию комплексных соединений различной стабильности. Например, Гротгус пытается разграничить понятия двойной и тройной соли. «Двойная соль ... состоит из двух различных солей и при этом может быть разложена на составные части добавлением большого избытка одной из составных частей к раствору», — писал Гротгус [65, S. 164]. К двойным солям он

---

[34] F. Wöhler. Gilb. Ann., **69**, 271 (1821).

отнес квасцы, рвотный камень, аммонийно-калийный тартрат, сегнетову соль и т. д. «Тройная соль же, будучи растворенной в воде, не может быть разложена добавлением ни одной из своих составных частей»; сюда Гротгус относит аммониевомагниевые соли, различные комплексные аммиакаты и т. д. Желтую кровяную соль он не считает ни двойной, ни тройной: «Это — простая соль, железисто-синеродный калий» [65, S. 165]. В то же время Гротгус отрицал существование железоаммиачных солей, считая все тройные соли такого рода, упоминаемые в учебниках, фармакопеях и сборниках рецептуры (Ammonium muriaticum martiatum, Floris sales ammoniaci martiale), просто смесями [52]. Это вызвало возражения со стороны дерптского профессора Гизе. В действительности правы оказались оба: в водных растворах железоаммиачные комплексы не существуют, а из концентрированных растворов они могут быть выделены в кристаллическом виде, что впервые сделал еще Бухгольц.

Гротгус был убежденным сторонником учения Бертолле о химическом равновесии, которым широко пользовался не только при создании теорий, но и в своей работе аналитика. На основании учения Бертолле Гротгус вывел правило о том, что нейтральные и водорастворимые соли, попадая из водной среды в какую-либо другую, взаимодействуют между собой таким образом, что образуются новые соли с наиболее резко отличающейся от исходных растворимостью [23, S. 121]. Например, при растворении серного магния и поваренной соли в абсолютном алкоголе можно полностью высадить натрий в виде глауберовой соли. Подобное вмешательство среды в игру химического сродства Гротгус предполагает и в опыте Шееле, наблюдавшего превращение хлористого натрия в углекислый натрий при хранении в сырых погребах. Эти указания Гротгуса Гей-Люссак счел необходимым перепечатать в Annales de Chimie [28]. Свое правило о максимальном различии растворимости Гротгус распространил и на фотохимические явления (на свой первый класс фотохимических реакций [34, S. 122]). По его мнению, оно отражает один из случаев проявления химического эффекта вследствие нарушения химического равновесия.

В историко-научной литературе совершенно не освещены труды Гротгуса по химической атомистике [123]. Между тем он дал свои соображения о том, как устано-

вить химические эквиваленты и атомные веса, как рассчитать атомарный состав веществ на основе данных химического анализа, как вычислить стехиометрическое соотношение компонентов реакции. В 1821 г. Гротгус издал таблицы химических эквивалентов [57], которыми довольно широко пользовались в Германии. В отличие от других таблиц такого рода таблицы Гротгуса, кроме значений эквивалентов, содержали также объемы реагентов в газообразном состоянии, причем автор рекомендовал использовать последние при расчете эквивалентов. Сам автор в предисловии к таблицам пишет: «Вообще, при размещении материала я старался все численные данные привести к определенной температуре, так чтобы атомистические предствления Дальтона, объемная теория Гей-Люссака и свободная от любой гипотезы теория эквивалентов Волластона находились бы в полном согласии. Тем самым учение о химических пропорциях на деле поднято выше всяких возражений и даже более прочно обосновано, чем какое-либо другое учение в необъятных просторах химии» [57]. Однако внимательное рассмотрение «эквивалентов» Гротгуса показывает, что никакого «подъема» не было — автор не придерживался ни гипотезы Авогардо, ни представлений Берцелиуса. «Эквиваленты» Гротгуса, как и «эквиваленты» Волластона, не эквиваленты в современном понимании этого слова. Некоторые из эквивалентов совпадают с атомными весами, формулы многих соединений — с обыкновенными молекулярными (а не эквивалентными) формулами, но вообще все это довольно произвольно и путанно. Эквиваленты Гротгуса отличаются от таблицы соединительных весов Гмелина, опубликованной в 1817 и в 1821 гг. в первом и втором издании его «Handbuch der theoretischen Chemie». Согласно Гмелину, при образовании химического соединения соединительный вес элемента может соединиться как с целым числом, так и с дробным числом соединительных весов другого элемента (1 : 1, 1 : 2, 1 : $1^1/_2$, 1 : $^1/_2$, 1 : $^1/_4$ и т. д). У Гротгуса же соединительный вес элемента вступает в реакцию только с целым числом соединительных весов другого элемента (1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 и т. д.); это приближало эквиваленты Гротгуса к атомным весам. Отношение Гротгуса к объемному закону Гей-Люссака аналогично позиции английских химиков Праута и Томсона, считавших, что есть элементы, атомы которых занимают в газообразном состоянии 1 объем, есть другие,

Таблица Гротгуса [62]

Барометрическое давление = 28 парижских дюйма = 30 англ. дюйма ≈ 29 рейнск. или бранденб. дюйма. Температура 11,8° R. 10 гранов кислородного газа занимают при этом барометрическом давлении и температуре объем 25 бранденб. кубических дюймов = = 1 объем.

Название	Соединительный вес	Количественный состав	Объем
Кислород	10		
Маслородный газ . . .	8,84 =	1,3 водорода + + 7,54 углерода	
Пары сероуглерода . .	23,77 =	0,5 × 7,54 углерода + 20 серы	1 объем
Водород	1,3		
Пары углерода	7,54		
Хлор	44		
Окись углерода	17,54 =	7,54 углерода + + 10 кислорода	
Углеводород	10,14 =	7,54 углерода + + 2 × 1,3 водорода	
Углекислый газ	27,54 =	7,54 углерода + + 2 × 10 кислорода	
Водяной пар	11,3 =	1,3 водорода + + 10 кислорода	2 объема
Пары серы	20		
Азот	17,5		
Закись азота	27,5 =	17,5 азота + + 10 кислорода	
Сероводород	21,3 =	20 серы + 1,3 водорода	
Сернистый газ	40 =	20 серы + 2 × 10 кислорода	
Цианоген	32,58 =	17,5 азота + + 2 × 7,54 = = 15,08 углерода	
Пары йода	156,21		
Йодистоводородная кислота	157,51 =	156,21 йода + + 1,3 водорода	
Хлористоводородная кислота	45,3 =	44 хлора + 1,3 водорода	4 объема

Окончание

Название	Соединительный вес	Количественный состав	Объем
Селитряный газ	37,5 =	17,5 азота + + 2 × 10 кислорода	4 объема
Синильный газ	33,88 =	32,58 цианогена + + 1,3 водорода	
Аммонийный газ	21,4 =	17,5 азота + + 3 × 1,3 водорода	

атомы которых занимают 2 объема, и есть такие, которым соответствуют 4 объема (если принять условно объем 1 атома кислорода за 1).

Для иллюстрации приведем таблицу соединительных весов и соответствующих объемов Гротгуса [51, 62], показывающую, насколько неразвиты были количественные соотношения в химии того времени.

Система соединительных весов Гротгуса, как и многие системы начала XIX в., непоследовательна и не основана на прочном теоретическом фундаменте, в частности на гипотезе Авогадро; здесь смешиваются понятия атомного и эквивалентного веса и соответствующих объемов. Такая путаница весьма характерна для эпохи и встречается вплоть до карлсруэского конгресса 1860 г. Система Гротгуса была одной из многочисленных эмпирических систем первой половины XIX в., целью которых было облегчить химические расчеты в аналитической и органической химии. Можно подчеркнуть атомистический характер этой системы и то, что она — первая оригинальная система соединительных весов и молекулярных формул, возникшая в России, но существенного прогресса для химии она не принесла.

Гротгус оставил две статьи фотохимического характера. Одна из них посвящена анализу пыльцы тюльпанов. Здесь говорится о растительном белке как об основной составной части пыльцы. «Природа избрала белок и слизь основным началом для построения необъятного множества живых существ. Быть может, белок и является действующим началом в семенах всех растений, определяющим будущее развития семян и тем самым вечное продление рода растительного. Как интересно было бы проследить химическим

путем зародыши жизни для любого вида животных и растений, а также физиологическим путем — превращение их в другие вещества посредством жизненной силы до полного образования особи! Как мало в этом отношении еще сделано!» [17, S. 296].

В другой работе [19] изучены сапонины, разнообразные экстрактивные вещества и пигменты растений, проведен их электролиз. Интересны соображения об электрохимическом поведении соков индигоносных растений: электрохимическое разложение индиго Гротгус отождествляет с химическими операциями, происходящими при выделении индиго из растительных соков. Он считает, что аналитические опыты при помощи вольтовой батареи помогли бы быстро устанавливать, содержится ли в соке данного растения индиго. Гротгус живо интересовался опытами петербургского аптекаря Кирхгофа по гидролизу крахмала, и сам пытался получить искусственный сахар путем электролиза крахмального раствора. Он обнаружил, что жидкость у полюса тока имеет сладкий вкус (видимо, произошел гидролиз под влиянием образовавшейся кислоты), причем отмечает, что «в техническом отношении этот опыт не имеет ценности, в теоретическом же плане он может помочь уяснить, что же собственно происходит в сахарном процессе Кирхгофа» [19, S. 158]. Указанные работы не дали особых экспериментальных результатов, но для нас они интересны как свидетельства стремления Гротгуса проникнуть в область явлений органического мира.

Можно еще указать на предложенный Гротгусом способ получения карминовой кислоты из кошенили [45, S. 76]. Этот способ осуществил у себя на заводе некий фабрикант в городе Галле, наладив производство превосходнейших ярких красок для живописи [50].

Все эти исследования, конечно, не создавали погоды в эпоху больших экспериментальных открытий по препаративной и аналитической химии. Но в работе ученого переплетается великое и малое, и некоторые из мелких наблюдений также определяют проблемный круг ученого. Исследование фосфороводородов вызвало интерес к явлениям фосфоресценции, изучение свойств тинктуры «антразотионокислого железа» позволило установить основные закономерности фотохимии.

Глава седьмая

ОТ ЦЕЛЕБНЫХ ИСТОЧНИКОВ ДО КОСМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Как и многие современные ему ученые, Гротгус довольно много занимался химическим анализом природных объектов. Следует вспомнить, что в то время анализ полезных ископаемых, минералов или целебных вод не был столь тривиальным занятием, как в наши дни. Тогда такой анализ часто приводил к открытию новых элементов и соединений, к выяснению законов природы и тем самым разрушал необоснованные и суеверные предположения о сущности и действии факторов природы.

Гротгус занимался изучением минеральных источников и метеоритов. Его исследования минерального источника Смардоны (Шмордань) и предложенные при этом новые методики анализа минеральных вод вызвали интерес в Росии, Германии, Италии. Еще бóльшую известность получили анализы метеорита Ликсна и так называемой раудской метеорной бумаги, о которых писалось буквально во всех научных изданиях мира, так как в эпоху становления научной метеоритики интерес к объектам космоса был очень велик. В методическом отношении эти работы не имеют ничего принципиально нового, но здесь выдвинуты оригинальные идеи о сущности изучаемых явлений.

Источник Смардона находится в северной Литве, недалеко от города Биржай. Местные жители испокон веков знали о целебных свойствах его воды. Организация благоустроенного курорта здесь, правда, начата лишь в 1938 г., а с 1962 г., после сооружения санаторных зданий, Лике-

най (под таким названием сейчас известен этот курорт) функционирует как крупная здравница Литовской ССР.

За изучение источника Гротгус взялся по просьбе Шерера, который составлял обзор всех целебных источников государства Российского [1]. О смардонском источнике имелось лишь несколько отрывочных и недостоверных сведений конца XVIII в., поэтому Шерер просил своего друга, жившего невдалеке от источника, изучить и подробно описать его. Гротгус этим занялся летом 1816 г. и к концу сентября послал отчет о своей работе Шереру, который опубликовал его [31]; статья Гротгуса о Смардоне появилась и в журнале Швейгера [22].

Гротгус подробно описывает источник и его окрестности, результаты физического и химического исследования воды, соображения о причинах ее целебного действия и, наконец, излагает свои взгляды на происхождение серных источников в природе. В этой же статье и некоторых последующих заметках [48, 67] Гротгус описывает новые методики анализа минеральных вод. Для одновременного определения хлоридов и сульфидов он предлагает использовать аммиачный раствор серебра с избытком аммиака; Ag_2S при этом осаждается, а хлориды остаются в растворе. H_2S и CO_2 он осаждал аммиачным раствором уксуснокислого свинца, а затем отделял сернистый свинец. Гротгус советовал отказаться от методики анализа серных источников, предложенной незадолго до этого Деберейнером, по которой осадителями служили медные соли.

О точности анализов Гротгуса сейчас трудно судить. Во всяком случае содержание минеральных солей ($CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$) в смардонских водах, найденное Гротгусом, довольно хорошо согласуется с данными анализа того же источника, проведенного профессором Рижского политехникума Томсом в 1890 г. Содержание H_2S в смардонском источнике Гротгус нашел равным 6 *мг/л*, а Томс — 4 *мг/л*.

Исследования Гротгусом смардонского источника помогли уточнить состав широко посещаемого в то время балдонского источника (Латвийская ССР) [2], находящегося

---

[1] A. N. Scherer. Versuch einer systematischen Übersicht der Heilquellen des Russischen Reiches. St.-Pet., 1820.

[2] П. И. Страдынь. Избранные труды, т. III. Рига, 1965, стр. 426.

Минеральный источник Смардона (Шмордань)

недалеко от Ликенай. При изучении этого относительно бедного (как и все прибалтийские сероводородные источники) источника митавский врач Шиман в 1799 г. нашел там 600 *мг/л* H_2S [3]. «Если это было бы справедливо, то Балдоне была бы наиболее богатым сероводородом минеральным источником в мире; по крайней мере — среди изученных до сих пор источников, даже богаче ахенского» [22, S. 106], — заметил Гротгус и посоветовал Шиману повторить анализ. Последний немедленно сделал это, применив прописи своего «столь превосходного в знаниях земляка г-на Теодора Гротгуса» [4]. Оказалось, что в источнике содержится всего 11,6 *мг/л* [5], что примерно совпало с результатами анализов Гротгуса (балдонские воды присылались ему аптекарем Германом). Сейчас содержание H_2S в балдонском источнике оценивается в ~11 *мг/л*; в ликенайском источнике сероводорода уже почти нет, этот источник считается ныне кальциевосульфатным.

[3] K. Ch. Schiemann. Baldohn. Mitau, 1799.
[4] K. Ch. Schiemann. Jahresverh. Kurl. Gesellsch., **2**, 89 (1822).
[5] K. Ch. Schiemann. Allg. nord. Ann., **2**, 11 (1819).

Гротгус обратил внимание на то, что смардонский источник, как и близлежащие балдонский и барбельский, расположен в местности, богатой залежами гипса с характерными частыми провалами (из них Гротгус подробно описывает почитаемую местным населением «священную пещеру» — Swięta Dziura). Это привело его к мысли, что сероводород в природе образуется из гипса путем восстановления последнего растительными веществами: «О происхождении сероводородного газа и углекислоты в смардонском источнике я имею собственное мнение. А именно, так как по всей местности в подземных пластах крайне редко и даже совсем не встречается каменный уголь, серный колчедан и еще меньше сера, но часто находится гипс, известь и болотная земля, то я считаю обоснованным искать в последних веществах мастерскую производства упомянутых газов. Сам источник возникает в долине, представляющей собой неплодородный торфяник. Здесь находится множество мертвых, все еще разлагающихся растительных частей. В ходе разложения постепенно должен образоваться углекислый газ и углеводородный газ. Последний при участии воды может разложить гипс. Правда, это требует длительного действия, но о его бесспорном наличии говорит интересный опыт Поля, которому в течение 6 месяцев удалось при помощи водорода превратить гипсовую воду в сернистый кальций. В ходе такого разложения должен выделиться углерод углеводородного газа; он, по-видимому, является основой образующихся в источнике *серных грязей*, на которые осаждается сера, постепенно выделяющаяся из сероводорода (правда, в очень малых количествах).

Следовательно, водород превращает *гипс* в *сернистый кальций*, а последний, как таковой, особенно при доступе воздуха, не может длительно существовать в воде. Вода разлагается, причем ее водород частично связывает серу для образования сероводорода, в то время как кислород воды и атмосферы частично вновь образуют гипс из сернистого кальция» [22, S. 110].

Чтобы подтвердить свое мнение, Гротгус позднее провел следующий эксперимент. Он смешал вино с гипсовой водой и подверг его брожению в закупоренной бутыли; в результате образовался уксус и сероводород — продукт восстановления сульфата. «Подобным образом могут возникать многие естественные серные воды, а именно —

путем брожения растительных веществ», — еще раз заключил Гротгус [73, S. 250].

Аналогичные явления несколько ранее (1813) описал иенский профессор Деберейнер (1780—1849), близкий друг и советник по химическим вопросам великого Гете. Занимаясь анализом гипсовых вод Бад Берка, Деберейнер случайно забыл образцы воды в закупоренных бутылках, которые простояли пять месяцев. Когда бутыли были вскрыты, Деберейнер обнаружил в них сероводород, откуда заключил, что природная гипсовая вода (содержащая взвешенные примеси органических веществ) превратилась в сероводород. Отмечая это, а также близкое расположение серных и гипсовых источников, Деберейнер связывает оба факта с «гальванической деятельностью» земного шара, замечая при этом, что «господин тайный советник Гете уже давно рассматривал всякую природную серную воду как гипсовую воду, превращенную посредством гальванического процесса»[6]. Последнее замечание очень интересно, поскольку известно, что великий поэт, будучи веймарским министром, в 1811 г. стал инициатором создания курорта Бад Берка. В последнем издании естественнонаучных сочинений Гете (1949)[7] впервые опубликована его статья о Бад Берке, из которой следует, что Гете на самом деле считал восстановление гипса причиной образования природных серных вод. Большинство современников не разделяли этого мнения: серные источники считались продуктом былой вулканической деятельности или им приписывали растительное происхождение. Однако правы оказались Гете и Гротгус. Гипотеза об образовании серных источников путем восстановления гипса ныне общепринята; уточнено, что гипс восстанавливается в процессе обмена веществ десульфурирующих бактерий.

Выполненная на заре научной бальнеохимии, еще до изучения карлсбадских вод Берцелиусом, и опубликованная в ведущем немецком журнале, работа Гротгуса заняла видное место среди трудов по бальнеохимии. Точные химические анализы опровергли средневековые представления о наличии в минеральных источниках одушевленных «водных духов» — продуктов органической деятельности земного шара. Гротгус в своей работе не упустил из виду и психический фактор. Он писал: «Оценка целебных свойств смардонской воды ле-

[6] J. W. Döbereiner. Schweig. Journ., 8, 461 (1813).
[7] J. W. Goethe. Die Schriften zur Naturwissenschaft, Bd. I—II. Weimar, 1947—1949.

жит за пределами моей компетенции. Знаю лишь, что купанье и питье помогло и ежегодно помогает многим больным, особенно тем, которые страдают артритами. Я не осмеливаюсь решить, следует ли приписать целительное действие лишь теплым купаниям, частому употреблению воды, летней погоде и подобным факторам, с которыми связано принятие ванн в Смардоне, или же скорее действию находящихся в воде газообразных и твердых составных частей или гидрогальваническим силам вод. Химик склонен ждать действия лишь там, где имеются действенные вещества. Врач же и больной нередко прельщаются одной надеждой, что найдено новое средство против врага человеческой жизни и счастья — против болезни. Потерпевший кораблекрушение, страшась утонуть, не осознает, что схваченный им кусок пробкового дерева может спасти его также надежно, да, быть может, и надежнее, чем плавающая на некотором расстоянии доска, с большей поверхностью, но и с большим удельным весом. Иллюзия заставляет его покинуть пробку, ухватиться за доску и спастись так или иначе... И вот излечение, которое, вероятнее всего, последовало лишь post hoc, не преминут представить как происшедшее propter hoc» [22, S. 109].

Заметим, что Гротгус на склоне жизни, замученный болезнью, искал средства для уменьшения своих страданий. Исходя из своей идеи о молекулярно-электрическом круговороте в природе и своих представлений о брожении (стр. 90), Гротгус пытался применить солодовые ванны, где молекулярно-электрическая деятельность должна быть наиболее интенсивной [37]. Имеются сведения, что солодовые ванны, рекомендованные Гротгусом и еще несколько раньше Деберейнером, были популярны в медицине того времени. Гротгус подчеркивал также целебную силу применяемых окрестными крестьянами ванн из бродящего навоза и растений (цветов, трав) [54]. Но эти средства ему не помогали, и в последнее время внимание Гротгуса было обращено уже к ядам, в частности к соку анчара [41, S. 133].

Гротгус хорошо знал ботанику, метеорологию, собирал растения, пытался химически выделить и определить их составные части. Особенно привлекали его стихийные природные явления. В журнале Шерера он описал необычайный для этих краев ураган с градом [41, S. 134]. Живя в Италии, он наблюдал ливни падающих звезд [71, S. 346], биолюминесценцию «иванова червячка» и свечение моря, а впоследствии описывал эти явления, строил предположения об их сущности и очень жалел о том, что изучение влияния газов на свечение светлячков (стр. 19) пришлось прервать, так как в северном климате Курляндии ивановы червячки почти не встречаются. Гротгус мало путешествовал и не мог изучать геофизические явления в широком масштабе, но он строил смелые догадки о северных сияниях [8, S. 224], морских течениях [41, S. 134], земном магнетизме [58] на основании географической литературы и умозрительных заключений.

Сенсацию в науке начала XIX в. вызвали сообщение Гротгуса о раудской метеорной бумаге, его гипотеза о существовании небесных растений — аэрофитов. Эта история заслуживает того, чтобы остановиться на ней несколько подробнее.

Следует напомнить, что в представлении образованной «европейской публики» XVII—XVIII вв. Прибалтика слыла экзотическим краем, страной чудес и волхвов. Естественно, что поступавшие оттуда сообщения всегда вызывали особый интерес (кстати, немало алхимиков XVII в. выдавало себя за уроженцев Прибалтики). Особенно часто из Прибалтики приходили известия о необыкновенных небесных явлениях, о «письменах, падающих с неба», о «посеве небесных бобов», о серных и кровяных дождях — популярная печать Европы того времени полна такими сообщениями. Но уже в XVIII в. некоторые интеллигенты Курляндии начали борьбу с средневековыми предрассудками, и это нашло отражение в трудах Гротгуса. Гротгус показал, что обильный серный дождь, выпавший над Митавой, является не чем иным, как сосновой пыльцой [17, S. 298], а небесные бобы, описанные пастором Ранеем и найденные Гротгусом в коллекциях митавского нотариуса Виллемсена, имеют земное, растительное происхождение и являются, вероятно, sclerotium (или stercorarium) [47, S. 172].

Однако сообщения о всевозможных предметах, падающих с неба, не всегда являлись баснями — именно в конце XVIII в. было установлено космическое происхождение метеоритов. Основоположником научной метеоритики является немецкий физик Хладни. Известно, что в 1794 г. он посетил Митаву и Ригу[8]; именно в Риге был издан его знаменитый труд, положивший начало науке о метеоритах[9]. Внимание Хладни позднее привлекло старое сообщение о таинственной бумагообразной субстанции, упавшей с неба в Курляндии в 1686 г.; подробное описание этого вещества имелось в сочинениях у Гартмана и Крюгера[10] конца XVII в. Хладни написал об этом заметку в Анналах Гильберта.

[8] Korr. Blatt. d. Naturforschervereins zu Riga, Bd. 60. Riga, 1930, S. 47.

[9] E. F. F. Chladni. Über den Ursprung der von Pallas gefundenen und anderer ihn ähnlichen Eisenmassen und über einige damit in Verbindung stehenden Naturerscheinungen. Riga, Hartknoch, 1794.

[10] См. Jahresverh. Kurl. Ges. Lit. u. Kunst, **2**, 70 (1822).

«31 января 1686 г. ...в Курляндии, в Эмбутской волости около имения Рауды, принадлежащего полковнику Зеефельду, упало с неба большое количество черного вещества, которое напоминало бумагу. Оно падало хлопьями вместе с снегом, с бурей. Большая площадь около пруда в это утро вся была покрыта черным, большие пласты величиной с стол лежали друг над другом высотой с палец. Затем они были разодраны северным ветром и разнесены мелкими кусочками. Вещество было совершенно черным, как будто прошло через огонь. Запах сначала напоминал запах морской грязи, которая в этих местах применяется в качестве удобрения. В некоторых участках пласты были тоньше, в иных — толще; они имели консистенцию промокательной бумаги, но все черные. Смоченное слюной, это вещество не окрашивало пальцев в черный цвет; его нельзя было растереть в пыль, оно было клейким, горело ярким пламенем, пахло сначала горелой бумагой, затем серой, а наконец горело без запаха. Пепла оставляло немного. Разбавленная серная кислота не растворяла вещества, но размягчала его и превращала черный цвет в красный. Щелочи углубляли черную окраску, но не оказывали иного влияния» [11].

Как только Гротгус прочел в Анналах Гильберта это сообщение Хладни, то вспомнил, что еще в детстве он заметил в коллекции своего покойного отца небольшой кусочек таинственного черного вещества с надписью: «Papier so 1685 im Raudischem vom Himmel gefallen». Гротгус сразу же взялся за изучение этого кусочка и 4 февраля 1820 г. доложил о результатах на заседании Курляндского общества словесности и художеств; доклад был напечатан в журнале Швейгера [42], а затем обошел научные издания многих стран.

Гротгус подробно изучил физические, магнитные, электрические свойства бумаги, провел химический анализ и пришел к выводу, что «это бумагообразное черное вещество содержит те же составные части, которые встречаются в аэролитах, а именно: кремнезем, железо, известковую землю, углерод или квасцовую землю, вещество, пахнущее при горении серой, и, наконец, *никель*» [42, S. 345]. На поверхности вещества имеются узоры, напоминающие хондры метеоритов. Из всего этого Гротгус заключил, что исследование «поставило вне всяких сомнений метеорное происхождение этой 134 года тому назад упавшей бумажной массы» [42, S. 346]. При этом он отметил, что тело имеет большое сходство с телами растительного мира и содержит много органических веществ — «гидрокарбонатов», и в письме к Мейнеке выдвинул предположение, что «быть может, действительно существуют *аэрофиты* (небес-

[11] E. F. Chladni. Gilb. Ann., **63**, 37 (1819).

Старая почтовая станция города Бауска

ные растения. — *Я. С.*) подобно тому, как имеются аэролиты, или более точно: может быть, к нам иногда прибывают *аэрофиты*, содержащие никель, из тех же сфер, из которых падают аэролиты» [60, S. 343].

Сообщение Гротгуса вызвало такой большой интерес у членов Курляндского общества, что они сразу же бросились разыскивать кусочки этого вещества в частных собраниях. Нашло оно отклик и в зарубежном научном мире. Кусочки метеорной бумаги были посланы Гильберту, Шереру, Мейнеке, Штромейеру (немецкому фармацевту, открывшему кадмий) и др. Многие сочли доказанным существование «небесных растений», а Био даже высказал предположение, что это «материя северного сияния» [71, S. 370].

Хладни, которому также достался кусочек метеорной бумаги, считал, что Гротгус при помощи химических анализов подтвердил его предположение о метеоритном характере раудской бумаги и разделил мнение о существовании «небесных растений» [12].

Основным доводом в пользу метеоритного происхождения раудской бумаги явилось наличие в ней элемента никеля, считавшегося тогда характерной составной частью

[12] E. F. F. Chladni. Gilb. Ann., **68**, 347—348 (1821).

метеоритов. Гротгус определял никель методом Волластона[13], правда, отметив, что метод не вполне надежен, так как не позволяет отличить никель от марганца. Но поскольку марганца в этом образце он не нашел, то заключил, что присутствие никеля можно считать установленным. Однако вскоре в этом пришлось усомниться. Балдонский аптекарь Герман прислал Гротгусу образец черного пласта, накопившегося на дне грязелечебного бассейна в Балдоне, и указал на сходство этого явно земного тела с метеоритной бумагой. Гротгус отверг замечание Германа, но отметил, что для окончательного решения вопроса требуется анализ бо́льшего количества «бумаги».

Фрагменты бумаги были найдены в Митаве и направлены Гротгусом для окончательного решения «верховному судье» химии того времени — Берцелиусу. Ответ Берцелиуса пришел через год.

«Ваш друг г-н Розе некоторое время тому назад передал мне небольшой образец метеорной бумаги и от Вашего имени просил проверить, содержится ли в ней никель или нет. Я подтвердил Ваше наблюдение, что при выполнении опыта Волластона для открытия никеля в метеорном железе осаждается не только никель, но и марганец; однако, повторяя тот же опыт с пеплом метеорной бумаги, я нашел в нем лишь марганец и железо. Указанное вещество, кажется, растительного происхождения, можно даже сказать, что оно берет начало из моря, где железо и марганец являются очень распространенными принципами, но где невозможно ожидать присутствия никеля, даже если предположить происхождение вод из того же места, откуда рождаются метеорные камни. Малое количество, имевшееся в моем распоряжении, не позволило мне окончательно решить, содержится ли никель в метеорной бумаге, но во всяком случае я не смог установить ни одного явления, указывающего на присутствие этого металла» (Стокгольм, 6 августа, 1821 г.) [119].

Гротгус еще раз анализировал бумагу и должен был признать правоту Берцелиуса: находясь в болезненном состоянии, он провел первый анализ недостаточно тщательно и спутал сульфид железа с сульфидом никеля. Гротгус направил в несколько журналов [63, 75] опровержение своего ошибочного утверждения о наличии никеля в метеорной бумаге; но представление об аэрофитах продолжало фигурировать еще во многих более поздних изданиях, в частности в популярной книге по физике Парота, в трудах Неес фон Эзенбека; правда, оно уже не имело прежней убедительности.

---

[13] W. H. Wollaston. Schweig. Journ., **13**, 306 (1815).

Проблему метеорной бумаги окончательно разрешил известный немецкий натуралист Эренберг в 1838 г. Его заинтересовали змееобразные узоры на бумаге, которые Неес фон Эзенбек отождествлял с фигурами Лихтенберга. Эренберг досконально ознакомился с литературой XVII—XVIII вв. о раудской метеорной бумаге, получил образцы бумаги от Берцелиуса, из коллекций Хладни, кенигсбергского профессора Вейса и из Берлинского королевского кабинета минералов и изучил их под микроскопом. Эренберг убедительно показал, что метеорная бумага — это высохший пласт морских растений, принесенный ветром [14]. Ученый нашел в нем 29 видов инфузорий, среди них три неописанных. «Таким образом пресловутое метеорное вещество из Рауды разгадано. Оно не родилось в воздухе, а носит на себе видимые признаки болотного происхождения, и сомнения остаются лишь в том, образовалось ли оно в мокрых низменностях Курляндии и, вознесенное ураганом на небо, упало у Рауды или же вещество прибыло с большого удаления».

Раудское «метеорное вещество» дало повод для несостоятельных заключений о наличии растений, т. е. живых организмов, в космическом пространстве, для Гротгуса же оно было причиной горького разочарования, сильно отразившегося на его психике.

Вскоре, однако, Гротгус имел возможность провести анализ подлинного метеорита. Речь идет о каменном метеорите «Ликсна», упавшем 12 июля 1820 г. около имения Ликсны (близ Даугавпилса) и хранящемся в настоящее время в Геологическом музее Академии наук Украинской ССР [15]. Это — первый известный метеорит, упавший на территории Латвии. Владелец имения Ликсна граф Платер-Зиберг отправил бóльшую часть метеорита в Вильнюсский университет профессору Городецкому, а часть передал Курляндскому обществу любителей словесности и художеств. Городецкий переправил кусочек метеорита известному специалисту по метеоритам члену Парижской

---

[14] Ch. G. Ehrenberg. Abhandl. der königl. Akad. d. Wissensch. zur Berlin aus dem Jahre 1838. Berlin, 1839, S. 46—58; Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie, **60**, 187 (1839).

[15] А. Н. Заварицкий, Л. Г. Кваша. Метеориты СССР. М., 1952, стр. 110.

академии Ложье [16], а Курляндское общество поручило анализ метеорита Гротгусу. Результаты анализов обоих исследований оказались близкими.

«Я выполнил этот анализ в ноябре прошлого года (1820. — *Я. С.*) здесь, в Гедучах, лишенный лаборатории, имеющий помимо реактивов лишь угольную печь, воздуходувные меха и серебряный тигель. Никто не помогал мне при этом, за исключением моего слуги, и к тому же я испытывал совершенно необыкновенные боли. Несмотря на это, я совершенно уверен в результатах, особенно в отношении *качественных* пропорций. Добиться же ясности о *количественных*, как известно, чрезвычайно трудно, а без очень хороших приборов даже *невозможно*» [72, S. 1], — писал больной Гротгус об этом анализе, последнем в его жизни.

Вряд ли здесь необходимо подробно излагать содержание большой статьи Гротгуса [71, 72] об анализе метеорита «Ликсна», о которой весьма похвально отозвался Хладни. Но уместно привести один раздел статьи, содержащий, по выражению Хладни, «множество интересных замечаний о метеорных камнях вообще» [17].

«Моей целью не является подробное обсуждение различных гипотез о происхождении метеорных камней. Хочу лишь в афористическом виде изложить несколько идей, которые могли бы помочь объяснить по крайней мере *часть* чудесных явлений и которые я вывожу из проверенных *фактов*.

1. Твердые метеориты во время своего прохождения через атмосферу нашей Земли не могут иметь ни мягкое, ни расплавленное, ни, более того, газообразное состояние, но должны, очевидно, иметь ту же *твердую* форму, которая им присуща сразу же после падения. Это следует не только из их заметно *гетерогенной* структуры, благодаря которой в целом они являются *конгломератами*, но и из того, что в жаре они *спекаются гомогенно* по всей массе, подобно тому, что имеется на естественной *корке* этих камней. Только самородные железные массы, например палласово железо, кажется (вероятно, вследствие нарастающей температуры в последнем периоде своего падения), попадают на поверхность земли в сплавленном, *полужидком* состоянии.

2. Твердые метеорные камни испытали жару до *спекания только* своей *наружной поверхностью*, и то на *короткое время*, но не внутри, о чем ясно говорит толстая, спекшаяся, черная *поверхность*. Такая поверхность могла образоваться вследствие трения и нагрева камня в воздухе, во время его чрезвычайно быстрого движения через сопротивляющуюся атмосферу.

---

[16] A. Laugier. Bullet. de la Soc. Philom., Juin, 1823; Gilb. Ann., **75**, 263 (1823).

[17] E. F. F. Chladni. Gilb. Ann., **68**, 337 (1821).

3. Световые явления и гул, коим сопровождаются огненные шары, возникают *не только* вследствие сгорания содержащихся в массе горючих частей (например, серы, железа), но обусловлены отчасти *раскаленным* состоянием камня, а преимущественно крайне насильственному и быстрому *сжатию атмосферного воздуха*. Ибо неправдоподобно, что *при свете яркого солнца* можно было бы видеть *на таком расстоянии свет* горящей серы, и, на самом деле, быстро *сдавливаемый воздух светится* (ср. труды Гротгуса о свете заряженного пневматического ружья [15]. — *Я. С.*) и подобное сжатие вызывает *гул* в атмосфере, если воздух при этом *не* заперт.

4. Более слабые *раскаты* звука, которые обыкновенно разносятся после основного взрыва, вероятно, обусловлены *заполнением воздухом пустого пространства*, оставшегося на мгновение вслед за огненным шаром; поскольку огненный шар движется несравненно быстрее звука, последний достигает нас лишь значительно *позднее*. В некоторых случаях по этому эффекту можно попытаться определить *скорость* огненного шара по отношению к скорости звука.

5. *Распад* метеора, из которого сыпятся камни, вероятно, не что иное, как *дробление* твердой, нагретой, погружающейся с ускорением в атмосферу массы о *чрезвычайно сжатый* (вследствие невиданной скорости) *атмосферный воздух*. Мне представляется возможным, что при все ускоряющемся продвижении твердого тела в сопротивляющемся газе *плотность* и *сопротивление* последнего могут внезапно возрасти до такого предела, что они, хотя бы на мгновение, *полностью подавляют* движение тела и тело *на мгновение повисает*. Если *когеренция* накаленной каменной массы недостаточно велика, чтобы выдержать *противодействие* (а таковое будет очень сильно), то масса должна *разлететься*. Воздух, окружающий разложенные накаленные части, обусловливает сгорание серы на раскаленных *поверхностях* раздробленных частей; вследствие этого увеличивается температура и *на каждом куске появляется корка*, что согласуется с опытом.

Сюда примыкают и наблюдения Робина о том, что пушечный снаряд, выпущенный со скоростью большей, чем 1200 футов в секунду, *не выигрывает преимуществ*, так как бóльшее сопротивление воздуха скоро *уничтожает* это увеличение. Поэтому можно полагать, что если было бы возможным выстрелить снаряд с *любой* скоростью, то наступил бы момент, когда атмосфера проявила бы такое сопротивление, что скорость его уничтожилась бы... Однако мы не знаем законов сопротивления воздуха; мы знаем лишь, что с возрастанием скорости сопротивление возрастает *очень быстро*. Можно представить, с каким сопротивлением атмосферы приходится встречаться огненному шару, скорость которого часто достигает *два миллиона футов* в секунду!

6. Необходимо разграничивать *различные виды* огненных шаров, так же как и различные виды падающих звезд, — ведь не все метеоры распадаются со взрывом и не все они распадаются на камни...

7. Если метеорные камни в действительности выбрасываются из лунных вулканов (гипотеза Хладни. — *Я. С.*), то эти лунные вулканы должны иметь совершенно *особые* свойства. Это потому, что метеорные камни, сброшенные с кратера в текущую лаву земного вулкана, за несколько минут сплавляются в *гомогенную* массу или *стеклообразную* пасту» [71, S. 343—347; 72].

Впрочем, Гротгус полагает, что о метеорных явлениях можно судить только по метеоритам — «*трупам метеоров*, похороны которых сама природа сопроводила блестящей иллюминацией и страшным артиллерийским залпом из высших сфер» [71, S. 348]. На настоящем уровне науки, замечает он, наиболее правдоподобным кажется, что метеориты выбрасываются из луны; но даже если они имеют иное происхождение, высказанные им, Гротгусом, соображения остаются в силе [72, S. 1]. Видно, что при объяснении происхождения метеоритов Гротгус использует свои ранние представления о законах возгорания газовых смесей, подчеркивая огромную роль сопротивления земной атмосферы, трения, обуславливающего нагревание. Многие из положений Гротгуса звучат вполне современно; безусловно, они были услышаны и приняты во внимание в эпоху становления научной метеоритики.

Глава восьмая

ОЦЕНКА ТРУДОВ ТЕОДОРА ГРОТГУСА

В предыдущих главах мы старались раскрыть все аспекты деятельности Гротгуса, даже менее значительные, указать на упоминания о Гротгусе в научной литературе 1805—1830 гг. Теперь можно попытаться дать синтетическое представление о Гротгусе, бросить ретроспективный взгляд на его творчество, на оценку его современными и последующими поколениями ученых.

Прежде всего подчеркнем разносторонность Гротгуса. В своих исследованиях он затронул разнообразные вопросы молекулярной физики и оптики, физической и аналитической химии, учения об электромагнетизме и фотохимии, астрофизики и биологии, бальнеологии и медицины. Не все его работы и результаты равноценны. Несомненно, основной вклад Гротгуса относится к различным отраслям физической химии: электрохимии, фотохимии, теории растворов, учению о люминесценции и строении вещества. Это, вероятно, не случайно, — в начале XIX в. внимание ведущих химиков привлекали именно вопросы физической химии, от успешного разрешения которых зависел прогресс всей химической науки [1].

Предмет и задачи физической химии как самостоятельной науки впервые сформулировал М. В. Ломоносов еще в середине XVIII в. Он считал, что целью химии является не описание веществ и явлений, а их объяснение; не ре-

[1] Ю. И. Соловьев. Очерки по истории физической химии. М., 1964.

гистрация внешних признаков и свойств, а выявление внутреннего строения; а это может быть достигнуто лишь путем применения физических методов и представлений физики.

Но в эпоху Ломоносова не было необходимых предпосылок для развития физической химии. Неразвитость основных понятий химии, незнание химического состава простейших веществ, отсутствие стройного учения об электричестве и тепле не позволяли делать широких теоретических обобщений о составе и строении молекул, о закономерностях химических реакций.

Положение изменилось в конце XVIII — начале XIX в., когда Лавуазье широко внедрил в химию количественные методы и разработал научные основы общей химии, а Дальтон и Берцелиус приступили к созданию химической атомистики. Открытие гальванического электричества и явлений электролиза привело к слиянию химии и учения об электричестве; на стыке образовалась наука электрохимия, пробудившая большие надежды на универсальное объяснение химических явлений и на возможность нового расширения химии. Изучение газовых реакций привело к становлению основных понятий химии и молекулярной физики. Это уже были не общие, спекулятивные, пусть гениальные рассуждения XVII—XVIII вв., а конкретные полуколичественные данные, опирающиеся на эксперимент.

Не случайно в это время снова усиливается интерес к физической химии. Не случайно крупнейшие физики того времени (Дальтон, Авогадро, Ампер, Фарадей) занимаются проблемами химии; в свою очередь многих из крупнейших химиков эпохи (Берцелиуса, Дэви, Гей-Люссака, Бертолле, Тенара) мы можем назвать физико-химиками. В начале XIX в. явно намечается тенденция выделения физической химии в отдельную дисциплину на стыке физики и химии; в книге Гей-Люссака и Тенара «Recherches physico-chimiques» прямо говорится, что «физико-химические исследовния ... имеют предметом своего изучения вещества, свойства и новые явления, составляющие особую науку, которая поднимается над старой физикой и старой химией» [2]. Журнал Гильберта, в котором пе-

[2] J. L. Gay-Lussac, L. J. Thénard. Recherches physico-chimiques, v. II. Paris, 1811, p. 351.

чатался и Гротгус, с 1818 по 1824 г. выходил под названием «Annalen der Physik und physikalische Chemie» (напомним о широко распространенном мнении, что первым журналом по физической химии был «Zeitschrift für physikalische Chemie» Оствальда; этот журнал начал издаваться в Лейпциге же, но 70 лет спустя).

Надеждам физико-химиков начала XIX в. на быстрое разрешение основных проблем химии не суждено было сбыться. Поколение сделало все, что могло, но фактов было мало, и чрезмерное увеличение поспешной экстраполяцией теоретических представлений в конечном счете дискредитировало эти, в сущности, совершенно правильные идеи, как это случилось, например, с электрохимической системой Берцелиуса или с представлениями Бертолле о химическом равновесии. А затем бурный поток все нарастающей органической химии поглотил лучшие силы химиков и задержал дальнейшее развитие физико-химического направления на целые десятилетия. Поколение Дэви и Риттера, Гей-Люссака и Бертолле уступило место поколению Велера и Либиха, Зинина и Дюма, Бутлерова и Бертло. Увлекшись синтезом и изучением свойств новых веществ, химики отошли от физико-химического направления.

Все это следует вспомнить при рассмотрении судьбы открытий Гротгуса. Быстрое и универсальное объяснение явлений не было уделом не только его, но и всего тогдашнего поколения физико-химиков. Если наиболее трезвые из них сохраняли осторожность — шаг за шагом раскрывали частные закономерности и во многих случаях ограничивались описанием явлений вместо их объяснения, то такой пылкий, забегающий вперед ум, как у Гротгуса, не мог удержаться от крайностей, иногда вплоть до фантастики. Отвлеченные рассуждения и предварительные эксперименты не могли раскрыть сущности процессов, а математические, строго количественные методы в физическую химию стали входить лишь полвека спустя. Те физико-химики, которые прославили себя крупными экспериментальными открытиями, вроде Дэви и Гей-Люссака, остались в истории науки, те же, которые высказывали лишь гипотезы или отдельные эмпирические правила, были забыты.

Как же оценивали труды Гротгуса его современники? Изложенный нами материал убедительно показывает, что при жизни Гротгус как экспериментатор пользовался из-

вестностью и признанием ученых, по крайней мере в Германии и в России. Недооценили они лишь его экспериментальные труды по фотохимии и фосфоресценции, возможно, потому, что затрагиваемые здесь темы меньше интересовали современников, а объяснение явлений в свете концепций Гротгуса шло вразрез с господствующими представлениями.

Иначе обстояло дело с оценкой теоретических идей Гротгуса. Идея Гротгуса об электрополярности молекул неорганических соединений была принята современниками, но это случилось не благодаря Гротгусу, а скорее благодаря Дэви и Берцелиусу. Мы видели, что Гротгус высказал эту идею в 1805 г. при объяснении гальванического разложения воды, а затем пытался применить ее для объяснения происхождения металлических дендритов. Однако гениальный Дэви и великий систематик Берцелиус сумели придать этой идее куда более общий характер и создать на этой основе систему химии, чего Гротгус не сделал, ограничившись только отдельными, довольно общими и туманными намеками.

После оформления Берцелиусом системы электрохимического дуализма Гротгус пытался отстоять свой приоритет на основную идею электрохимической системы. Примечательно, что приоритетные претензии Гротгуса начались как раз с 1812 г., с года создания системы Берцелиуса. С тех пор пространные напоминания о своих статьях 1805 и 1807 гг. неизменно встречаются во всех последующих статьях Гротгуса: он повторяет свои претензии почти 20 раз! Вряд ли современники могли согласиться с Гротгусом, когда он писал: «Впрочем, Берцелиус при выставлении своей электрохимической системы имеет лишь ту заслугу, что он *обобщил основную идею*, выдвинутую мною для случая *сгорания водородного газа*. Я охотно сознаю, что моих скромных знаний не доставало для создания электрохимической системы с той ученостью и остроумием, как это удалось уважаемому исследователю химических пропорций» [34, S. 134]. Ведь авторитет Берцелиуса и Дэви был велик, а доводы Гротгуса не настолько убедительны, чтобы пошатнуть его. Лишь в Германии претензии Гротгуса нашли благоприятную аудиторию, так как англичане и французы в то время действительно иногда замалчивали заслуги немецких ученых, признавая их экспериментальные открытия, но не всегда

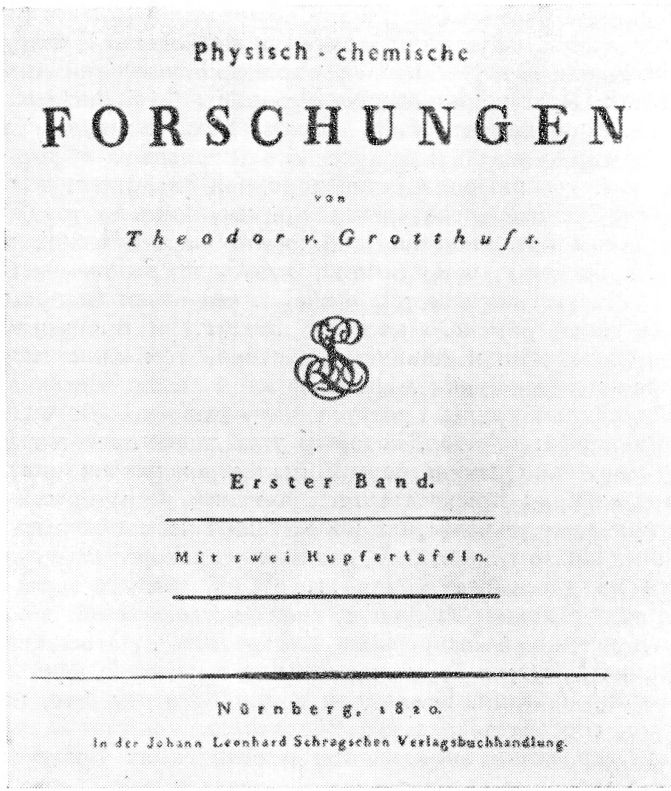
обращая внимания на их теории. Защите приоритета было предназначено издание избранных произведений Гротгуса, за печатание которых взялся известный немецкий книгопечатник Шраг в Нюрнберге. Издание «Physisch-chemische Forschungen» намечалось в двух томах. В первый том (1820) вошли статьи Гротгуса по электрохимии и фотохимии, по изучению роданистоводородной кислоты и фосфатов, снабженные некоторыми примечаниями автора. Во второй том предполагалось включить аналитические таблицы Гротгуса и, по-видимому, работы по воспламенению газов. Но уже первый том вышел с изъянами (например, выпал конец римского мемуара 1805 г.) и многочисленными опечатками и ошибками, а второй том из-за смерти автора вообще не увидел света.

Избранные труды Гротгуса получили высокую оценку Троммсдорфа: «Автор, который уже давно известен ученому миру как очень остроумный естествоиспытатель, представил нам ряд замечательных сочинений, из которых многие, правда, уже известны, но рассеяны по различным изданиям. Поэтому каждый поклонник автора будет рад найти их здесь все вместе ... Да обогатит вскоре нас г-н Гротгус новым собранием своих исследований, являющимся истинным выигрышем для науки» [3]. Отрывки из сборника Гротгуса перепечатывались в научной периодике Германии, Англии, Голландии и других стран, что, несомненно, способствовало его признанию.

Но современники находили в сочинениях Гротгуса и слабые стороны: незавершенность экспериментального материала, произвольное объяснение фактов, слишком далеко идущие обобщения, порою граничащие с домыслами, логические противоречия. Внимательно изучая труды Гротгуса, нельзя не заметить какую-то раздвоенность ученого: чаще всего он высказывает очень правильные и трезвые гипотезы, хорошо обоснованные опытами, и строго осуждает поспешные обобщения; в иных же местах сам отходит от фактов. Например, в 1812 г. Гротгус отвечает на упрек Пфаффа о том, что воспламеняемость газов не объясняется им скрытым действием электричества, следующими словами: «*Высший всеобщий принцип объяснения*», который Пфафф стремится найти в *полярности*, основан,

---

[3] J. B. Trommsdorff. Trommsdorf's Journ. f. Pharmazie, **5**, St. 1, 475—478 (1821).


Physisch - chemische

FORSCHUNGEN

von

Theodor v. Grotthuss.

Erster Band.

Mit zwei Kupfertafeln.

Nürnberg, 1820.

In der Johann Leonhard Schragschen Verlagsbuchhandlung.

Титульный лист избранных трудов Гротгуса (Нюрнберг, 1820 г.)

конечно, не на *незыблемых законах механики*, а на *обманчивой игре фантазии;* как бы привлекательна она ни казалась, это всего лишь *гипотеза*, пока подобная «*поляризуемость*» не *доказана* убедительными *опытами* именно для *этого* случая» [14, S. 248]. Впоследствии же, в 1818 г., Гротгус перенимает эту «недоказанную» идею сам и должен выслушать точно такие же возражения и по тому же поводу от Паррота» [4].

[4] G. F. Parrott. Gilb. Ann., **69**, 76 (1821).

С одной стороны, Гротгус считает, что химик должен идти, лишь держась «за руку опыта — верного слуги правды, своего друга, своего путеводителя» [20, S. 179]. Не случайно из всех химиков превыше всего Гротгус ставит великих экспериментаторов — Лавуазье, Шееле, Бергмана, Бертолле, никогда не создававших произвольных теорий. С другой стороны, он сам часто не удовлетворяется выявлением «ближайших первопричин»: «Мне кажется, что ближайшие причины сами могут анализироваться еще дальше. По моему мнению, любая причина явления в естествознании всегда может анализироваться еще дальше, пока она не будет сведена к основным причинам движущихся невесомых — «душ материи», а именно, к гравитации, магнетизму, электричеству» [34, S. 159]. И эта мысль правильна; еще ближе к истине тезис автора: «Найти последнюю причину наблюдаемых явлений ... которая не могла бы дальше подвергаться сомнению, мне кажется на деле, во всяком случае, при нынешнем состоянии науки, неосуществимым. К сожалению, так случается всегда, когда при наших исследованиях природных явлений, не поддающихся далее экспериментальному изучению, мы поэтому вынуждены оставить эксперимент и перейти к созерцательному пути. Экспериментальный путь всегда ведет к правде, созерцательный же — обыкновенно лишь к заблуждению» [34, S. 160].

Однако, несмотря на такие высказывания, главная беда (а может быть, и величие) Гротгуса заключается в том, что он сознательно отступает от осторожных тезисов и стремится «выставить взгляды, вызывающие наименьшее сомнение». Взгляды же такого рода были дискредитированы немецкой натурфилософией настолько, что ведущие ученые эпохи относились к ним с большим недоверием. Действительно, в те времена было трудно угадать черту, отделяющую пустую спекуляцию от гениальной теории, не все можно было проверить экспериментально или при помощи математических расчетов. Поэтому наука должна была самоочищаться от необоснованных гипотез, порою отбрасывая и гениальные предсказания, которые не могли быть проверены на данном этапе. Все мы порицаем грубую нападку Кольбе на тетраэдрическую модель углерода, выдвинутую Вант-Гоффом, но ведь Кольбе по-своему был прав, и счастье Вант-Гоффа, что в его время уже имелись экспериментальные предпосылки для обоснования

этой идеи. У Гротгуса таких предпосылок чаще всего не было. Его гениальнейшие догадки, достойные сегодня нашего восхищения, вызывали вполне обоснованное раздражение современников или не производили на них никакого впечатления.

Надо сказать, что Гротгус сознавал эти трудности, понимал, что разрешение выдвинутых им проблем — дело далекого будущего. Очень примечательны в этом отношении эпиграфы, которые Гротгус предпослал к отдельным своим статьям, перепечатывая их в «Physisch-chemische Forschungen». Так, в предисловии к своему римскому мемуару о гальваническом разложении воды он ставит эпиграфом слова поэта Геллерта:

«Sollte aller Irrthum ganz verschwinden,
So wäre es schlimm ein Mensch zu sein».

Вторая статья, о «металлических вегетациях», начинается словами Сенеки:

«Patet omnibus veritas nondum est occupata:
multum ex illa etiam futuris relictum».

(Не вся правда нам дана;
многое отложено для решения в будущем).

Приводит он и слова Плиния о возможности переноса представлений от одного объяснения к другому: «Mutante natura ex allis quaedem in alia», и изречение Лукреция о вечном движении в природе. Гротгус в последние годы жизни выступает как зрелый мыслитель с верой в будущее науки и несколько скептически относящийся к ее сегодняшним возможностям. Его гносеологические взгляды звучат весьма трезво, и вряд ли комментаторы к избранным сочинениям Гротгуса 1906 г. имели основания считать его приверженцем махистского принципа «экономии мышления».

Во многих отношениях Гротгус далеко опередил современников, чем и объясняется странная для нас оценка его трудов, высказанная в начале XIX в. Прямо диву даешься, что́ считали тогда в трудах Гротгуса наиболее важным: если не считать теории электролиза, это были те частные, мелкие работы, о которых мы сейчас едва вспоминаем. В замечательном учебнике химии Берцелиуса[5] имя Гротгуса связано с открытием электризации при изменении

[5] J. J. Bercelius. Lehrbuch der Chemie. Dresden, 1823.

агрегатного состояния, с фосфористым водородом и углеводородистым фосфорводородом и с созданием новых симпатических чернил... О гениальных догадках, предвосхитивших молекулярно-кинетическую теорию, физическую теорию растворов, представления электролитической диссоциации, а также современные объяснения люминесценции и химических действий света нет ни слова!

Основной причиной недостаточной популярности Гротгуса среди современников было то, что его теоретический ум опережал экспериментальные возможности. Этому, конечно, можно найти оправдание: уединенное местожительство, отсутствие приборов, литературы, учеников, болезненность, незавершенное образование. Но ведь в научном мире с субъективными моментами считаются мало; важны результаты, их формулировка. Правда, следует признать, что и Шерер, и Швейгер всегда подчеркивали исключительные условия деятельности Гротгуса и призывали простить ученому его поспешные выводы или незнание литературы. И, действительно, Гротгус «переоткрыл» и высказал заново ряд уже опубликованных сведений. Но вполне возможно, что он пришел к ним самостоятельно, так как они сформулированы им на основании иных доводов. К сожалению, нам неизвестно, из каких книг состояла библиотека, которой пользовался Гротгус, какие научные издания он выписывал. О его скептическом отношении к литературе свидетельствует замечание в одной из его статей: «Кто из нас в состоянии вскрыть все заблуждения, содержащиеся в многотомных сочинениях охочих до писания авторов! Не следует ли при виде большой библиотеки воскликнуть с ужасом — как *много* или, скорее, как *мало* в таком множестве!» [14, S. 240]. Как видно, в своих теоретических поисках Гротгус больше полагается на себя, нежели повторяет или развивает мнения признанных авторитетов. И все же могут возникнуть иногда сомнения, не была ли вычитана где-то та или другая идея Гротгуса, и не ему ли самому может быть высказан тот упрек, который он адресует Дэви и Берцелиусу.

Не знаем мы и всего научного творчества Гротгуса. Его мы можем оценивать лишь на основании 60 опубликованных статей, десятка заметок и нескольких писем; ни записных книжек, ни рабочих журналов, ни иных материалов научного архива пока не найдено. А в ранние годы Гротгус предавал гласности не все свои мысли, а лишь

кое-что из экспериментально обоснованного: «Я сделал для себя правилом выражаться в своих сочинениях по возможности кратко и поэтому опускаю менее существенное» [15, S. 216]. Если бы он упустил как «менее существенные» (с точки зрения экспериментатора) рассуждения 1818 года, мы сегодня ничего не знали бы о его самых замечательных идеях.

Все результаты Гротгуса носят качественный или полуколичественный характер; он мало использует математические вычисления[6]. Это, между прочим, помешало ему прийти ко многим важным заключениям. Например, количественная разработка экспериментального материала легко могла бы привести Гротгуса к открытию законов электролиза Фарадея.

Надо полагать, что и болезнь сильно сказалась на характере мышления Гротгуса. Конечно, трудно провести прямую параллель между циклами его болезни и исследованиями, но в определенные годы четко проявляются «провалы» в его научном творчестве. Вершиной его был 1818 год; измученный обострением болезни, Гротгус за одно лето успел осуществить все фотохимические эксперименты и написать замечательный мемуар. После этого целый год он не мог работать и затем уже не создал ничего столь выдающегося. Ошибки же в самых последних работах в какой-то мере подорвали репутацию Гротгуса как ученого, и отношение современников к нему стало более сдержанным.

В первые десятилетия после смерти Гротгуса упоминания о нем в научной литературе редки. Его экспериментальные данные уже потеряли актуальность, его теоретические идеи полузабыты. Правда, это последнее можно утверждать с известными ограничениями: теория электролиза Гротгуса продолжала обсуждаться в трудах Делярива, Грове, Фарадея, Гитторфа; фотохимические труды Гротгуса, казалось бы, оставшиеся почти неизвестными,

---

[6] Впрочем, Гротгус сознавал значение количественной обработки данных химического эксперимента. Вот что он пишет: «Любая гипотеза перестает быть лишь гипотезой, когда соответствующие явления, подвергнутые *математическому расчету*, оказываются в точном согласии не только между собою, но и с гипотезой. *Тогда* ее действительно можно рассматривать как общее выражение серии фактов, и тем самым она обретает ранг, высокое научное звание *теории*» [24, S. 247].

упоминает К. А. Тимирязев[7], указывая на приоритет Гротгуса перед Гершелем; признание здесь первенства Гротгуса мы встречаем и у Беккереля[8].

Но пора подлинного возрождения работ Теодора Гротгуса — последнее десятилетие XIX века, когда наука вплотную подошла к проблемам, поднятым Гротгусом, когда физическая химия оформилась как самостоятельная дисциплина и заняла ведущее место в комплексе химических наук. На фоне уже разрешенных проблем электрохимии, теории растворов, молекулярной физики выяснилось величие тех идей, которые задолго до становления официального мнения были высказаны Гротгусом.

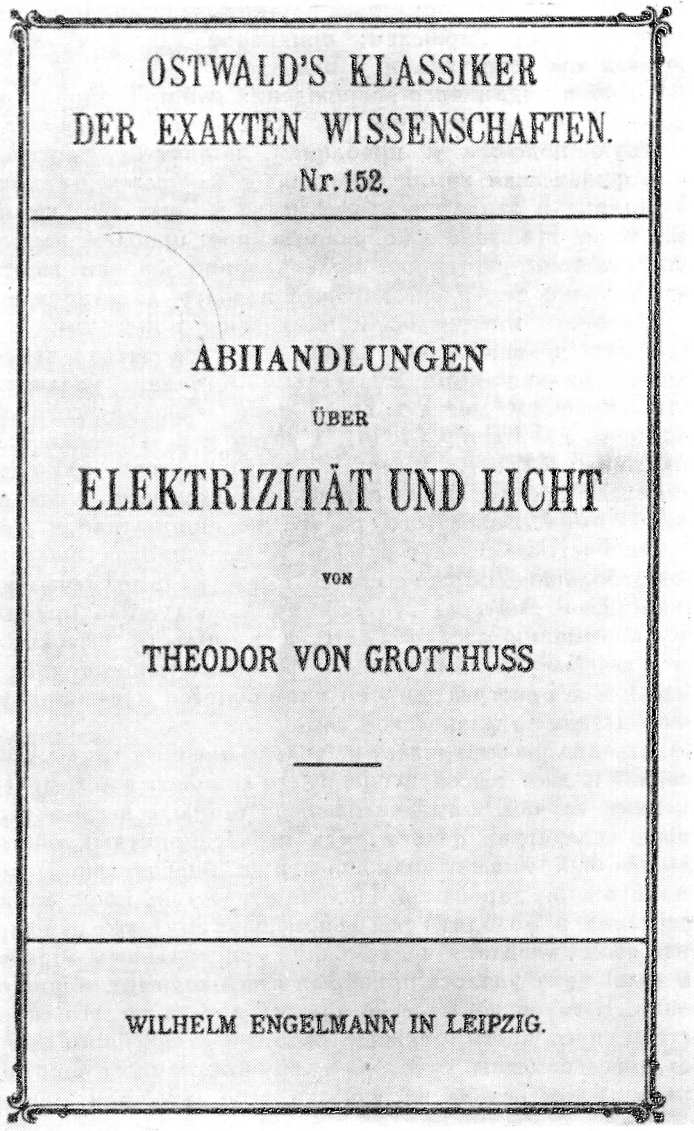
Особую роль в оценке заслуг Гротгуса сыграл замечательный физико-химик Вильгельм Оствальд, уделивший Гротгусу немало места в своей книге «Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre» (1896), а затем и в «Истории электрохимии» (1910). Следует сказать, что благодаря Оствальду Гротгус занял подобающее ему место в истории электрохимии. Более того, по его же инициативе в серии «Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften» было издано небольшое собрание статей Гротгуса с примечаниями Эттингена и Лютера; эта книжечка послужила правильному пониманию заслуг Гротгуса в области фотохимии. С тех пор электрохимические и фотохимические труды, да и само имя Гротгуса широко упоминаются в учебниках и руководствах по физической химии.

Оствальд рассматривает не только научные труды Гротгуса, но и дает высокую оценку его личности в целом: «Перед нами случай, когда человек, по природе весьма даровитый, вследствие целого ряда неблагоприятных обстоятельств был лишен возможности в значительной мере проявить свои дарования. Полное отсутствие понимания и содействия в молодые годы не помешало ему очень рано проявить свои дарования чрезвычайно оригинальным образом, как только ему удалось приобрести необходимые общие познания. В такой же мере не удалось заглушить его склонности и способности к важной работе и дальнейшим многочисленным помехам, с которыми ему приходилось бороться. При всем том нельзя не сказать себе, что при лучших

---

[7] К. А. Тимирязев. Труды отделения физ. наук Общества любителей естествознания, **5**, 4 (1892).

[8] E. Becquerel. Ann. de chim. et phys. **3**, 268 (1843).



Обложка переизданных сочинений Гротгуса в серии „Классики Оствальда“

условиях из него, весьма вероятно, вышел бы ученый первого ранга, который оставил бы науке не одну только гениально придуманную теорию, но целый ряд превосходно сделанных работ. Гротгус, следовательно, представляет собой пример гениального дарования, настоящее развитие и проявление которого было задержано неблагоприятно сложившимися условиями развития его» [88, стр. 90].

Вместе с тем в оценках Гротгуса, данных Оствальдом, много субъективного, с чем не всегда можно согласиться. Вряд ли справедливо, что гротгусовское объяснение электролиза Оствальд считает всего навсего «хорошо придуманной теорией», которая «вошла во всеобщее употребление не благодаря своему несомненному превосходству, а потому, что среди прочих она была по крайней мере относительно лучше» [87, S. 307]. Мы видели, что быстрое признание теории Гротгуса имело принципиальное значение для истории химии того времени, так как она перенесла электрополярные соотношения из философских спекуляций в молекулярное царство. Оствальд не подчеркивает и атомистического характера этой схемы, что очень важно. Идею же о последовательных разложениях и воссоединениях он вообще считает несостоятельной, так как она якобы противоречит второму началу термодинамики: подобный процесс не может осуществиться без рассеяния энергии. Квантово-механические расчеты, проведенные уже в XX столетии, однако, показали возможность переноса зарядов по Гротгусу.

Исходя из своей идеи о том, что великие открытия делаются преимущественно в ранней молодости, Оствальд принизил значение идей Гротгуса 1818 г., качественно отличных от мемуара 1805 г. и знаменующих переход к более совершенным теориям. Он считал, что вклад Гротгуса в электрохимию ограничился мемуаром 1805 г., и не придал особого значения фотохимическим трудам Гротгуса. Вот что говорит Оствальд: «Гротгус обнародовал эту наиболее знаменитую свою работу в самой ранней юности. Впоследствии он произвел еще несколько исследований, служащих свидетельством большой самостоятельности его мышления, но столь же счастливой идеи ему найти уже не удалось. Мы видели, что и другие ученые, принимавшие участие в развитии электрохимии в этой ее стадии, тоже сделали свои главные работы еще в ранней юности... Правда, общим явлением это признать нельзя ... но боль-

шинство, без сомнения, составляют ученые очень молодые» [88, стр. 88]. Нам же кажется, что именно сочинение 1818 г. явилось свидетельством подлинной зрелости Гротгуса.

Так или иначе, оценку со стороны такого выдающегося химика как Оствальд, главы физико-химического направления той эпохи, нельзя переоценить. Она создала Гротгусу в начале XX в. бо́льшую популярность, чем он имел при жизни, в начале XIX в. Интересно, что имя Гротгуса в энциклопедиях конца XIX в. встречается гораздо чаще, чем в энциклопедиях первой половины этого века, — следовательно, оно выдержало испытание времени. Гротгус упоминается во всех русских, немецких, французских, итальянских, латвийских, литовских, эстонских, финских, украинских, шведских и швейцарских энциклопедиях; но о нем не говорится ни в одной из англо-американских, испанских и польских энциклопедий.

Можно, конечно, сказать о недооценке ученого на его родине. Мы уже писали, что в Латвии (Курляндии) имя Гротгуса в XIX в. упоминалось крайне редко из-за недоброжелательного отношения к нему дворянской верхушки. В Литве же вообще о работах Гротгуса узнали лишь после 1938 г., когда в связи с изучением и благоустройством курорта Ликенай Жвиронас обратил внимание на старые исследования Гротгуса и посвятил ему две статьи [95, 96].

В пользу Гротгуса, как видно, не сыграл тот мощный фактор, который наряду с научными заслугами способствует всеобщему признанию ученого, а именно, поддержка соотечественников, учеников, последователей. То, что Гротгус не принадлежал к какому-либо научному содружеству, лишило его активных заступников, популяризаторов его творчества. И лишь в последнее время, когда во всех трех прибалтийских республиках возник широкий интерес к истории науки, имя Гротгуса приобретает все большую популярность у него на родине.

Правящие круги немецкой верхушки в Прибалтике несут долю ответственности за то молчание, которое окружало Гротгуса в XIX в. Прибалтийские немцы, проявлявшие большое усердие в сохранении памяти своих соотечественников, чем-либо отличившихся, обошли замечательного ученого Теодора Гротгуса; кстати, это признают и они сами [110, S. 244]. Не было предпринято ни одной попытки издать его научное наследие, раз-

работать его архив, выполнить его завещание; даже место погребения оказалось забытым. Вряд ли это случайно, и вряд ли причиной послужил только конфликт Гротгуса с ближайшей родней по поводу завещания. Имеются основания предполагать, что в конце жизни назрел разрыв Теодора Гротгуса с дворянской средой в целом. Примечательно, что в своих последних письмах 1820—1822 гг., в завещании и в подписи под своим портретом Теодор Гротгус не ставит перед своей фамилией титула «фон». В своих сочинениях (например, в бальнеологических трудах) он дружелюбно высказывался о простом народе, о непросвещенных крестьянах. И как далеко все то, что мыслил и писал Гротгус, от реакционных суждений иных представителей его сословия! К сожалению, сохранилось мало данных, чтобы судить о мировоззрении и общественных взглядах Гротгуса. Но глубокое разочарование средой, ближайшим окружением является фактом, и, возможно, что наряду с тягчайшей болезнью это было одной из причин ранней смерти ученого.

И тут мы подходим к вопросу, который не может нас не волновать; а почему все же ученый такого большого дарования появился именно в Прибалтике, сравнительно отсталой окраине Европы? Конечно, Гротгус — явление исключительное, и в закономерностях экономического или культурного развития края нельзя искать непосредственных причин, обуславливающих появление столь выдающейся личности. Однако нельзя согласиться с утверждением Клемена [91], что Гротгус вовсе не был чем-то особенным — интеллектуальной деятельностью, мол, занималось немало его современников — прибалтийских дворян. Да, можно перечислить многих ученых-любителей в Прибалтике того времени, но ни один из них не может быть даже сопоставлен с Гротгусом. По своему таланту исследователя и глубине идей Гротгус был не только крупнейшим химиком Прибалтики своей эпохи, но и ученым мирового масштаба.

Однако нельзя пройти и мимо того факта, что годы жизни Гротгуса совпали с подъемом общественной мысли в Прибалтике. Именно тогда прозвучал пламенный призыв «Радищева Прибалтики» Гарлиба Меркеля (кстати, близкого друга Шерера) против крепостного рабства. В Лейпциге в 1797 г. издана его замечательная книга «Латыши, особливо в Ливонии, в конце философского столетия».

В значительной мере под влиянием таких просветителей в 1818 г. в Курляндии отменено крепостное право. Неоднократно упоминавшееся Курляндское общество словесности и художеств приняло живейшее участие в обсуждении связанных с освобождением крестьян проблем; его лучшие представители выступали за просвещение раскрепощенного коренного народа, за развитие его национальной культуры. Некоторые прибалтийские идеологи, например Паррот, мечтали, что по подобному пути вскоре пойдет вся Российская империя, а Прибалтика послужит образцом экономического и культурного расцвета для всей империи, станет «Российскими Афинами».

Все это привело к расцвету Дерптского университета. Душой борьбы за университет был видный физик и общественный деятель Паррот, чья деятельность связана с первым, «либеральным» периодом царствования Александра. Живейшее участие в обсуждении научных и общественных проблем принимал и другой ученый, близко знавший Гротгуса, — Д. Г. Гриндель. Западно-европейские идеи просвещения, веяния великой французской революции не прошли мимо Митавы; они отразились и в так называемом «Митавском восстании мельников» (1792), в котором видную роль сыграл дядя Теодора Гротгуса, и в научно-общественном подъеме, характерном для Митавы конца XVIII—начала XIX в. Все находилось в движении, ожидании, постоянной смене событий и идей.

История знает немало примеров, когда крупные сдвиги в науке, появление великих личностей в естествознании совпадает по времени с разрешением назревших социальных проблем, с революционными событиями или предреволюционной активностью общественной мысли. Весьма вероятно, что все эти моменты не прошли мимо Гротгуса, повлияли на становление его личности, на его мировоззрение. И как бы одинок нам не казался Гротгус в своих стремлениях, объективно он был связан со своим окружением.

Сейчас, оглядываясь на эти времена, мы можем оценить все величие и всю трагедию жизни Теодора Гротгуса. Это был ученый, сумевший в исключительно трудных и неблагоприятных условиях создать замечательные труды в области физической химии, высказать смелые идеи и гипотезы, далеко опередившие уровень науки своей эпохи, предвосхитить отдельные аспекты молекулярно-кинетиче-

ской теории, теории электролитической диссоциации, электромагнитной теории света. Перед нами человек, сумевший бороться с тяжелейшим недугом и равнодушием окружающей среды, преодолевать свою изоляцию, находить единомышленников вдалеке, отказаться от предрассудков своего сословия и глубоко постигнуть сущность науки и ее проблем. Вот таким останется Гротгус в нашей памяти. Его труд не был напрасным, и он имеет полное право на признательность и благодарность нашего поколения.

БИБЛИОГРАФИЯ СОЧИНЕНИЙ ГРОТГУСА

Библиография трудов Гротгуса составлена членом-корреспондентом Петербургской академии наук И. Ф. Рекке и напечатана в его словаре писателей и ученых Лифляндской, Эстляндской и Курляндской губерний (Митава, 1829) [84]. Оттуда в сокращенном виде она перепечатана в [77], [85], [95].

Несмотря на тщательность работы Рекке, нам удалось дополнить библиографию рядом новых, ранее неизвестных источников и уточнить отдельные ссылки. Следует здесь же заметить, что в литературе XX в. о Гротгусе вкралось много неточностей и противоречивых утверждений; это объясняется главным образом недостаточно внимательным изучением первоисточников.

1805

1. Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps, qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. Rome, 1805. II изд. Mitau, 1806.

То же: Ann. de Chimie, **58**, 54—74 (1806); Repertory of Arts, **9**, 365—370 (1806); Tilloch's Philos. Magazine, **24**, 330—338 (1806).

Реф.: Gehlen's Journ., **5**, 110—118 (1808); Efemeridi di Roma, 1806, Nr. 12; Wöchentliche Unterhaltungen für Liebhaber deutscher Lektüre in Russland, **3**, 273, 289 (1806).

1807

2. De l'influence de l'électricité galvanique sur les végétations metalliques. Ann. de Chimie, **63**, 5—34; Nichols. Journ., **28**, 112—125.

Реф.: Gehlen's Journ., **5**, 118—126 (1808).

3. Expériences sur la combinaison du phosphore avec les métaux et leurs oxides par la voie humide; suivie de l'examen d'un gaz provenant d'une décomposition particulière de l'alcool. Ann. de Chimie, **64**, 19—41.

1808

4. Über die entfärbende Eigenschaft des schwefeligsauren Gases. Gehlen's Journ., **7**, 699—702.

5. Chemisch-galvanische Beobachtungen. Gehlen's Journ., **7**, 703—709.

1809

6. Optische Versuche mit dem Prisma. Gehlen's Journ., **8**, 255—268.
7. Beitrag zur Geschichte der Kork-, Äpfel- und Benzoë-Säure. Gehlen's Journ., **8**, 708—713.
8. Über die Elektricität, die sich bei verändertem Zustande des Wassers entwickelt. Gehlen's Journ., **9**, 221—228.
9. Über den Wasserstoffphosphor. Gehlen's Journ., **9**, 228—230.
10. Über die Synthesis des Wassers. Gehlen's Journ., **9**, 245—260.
11. Über die Synthesis des Wassers und über das Windbüchsenlicht. Gilbert's Ann., **33**, 212—226.

1811

12. Über die Grenzen der Verbrennlichkeit entzündlicher Gasgemenge bei abnehmender Dichtigkeit und über die Farben des electrischen Funkens in verschiedenen Mitteln. Schweig. Journ., **3**, 129—147; Ann. de Chimie, **83**, 34—52 (1812); Nichols. Journ., **35**, 30 (1813).
13. Über die zufälligen Farben des Schattens und über Newtons Farbentheorie. Schweig. Journ., **3**, 148—170.

1812

14. Nachtrag zu den Versuchen über die Grenzen der Verbrennlichkeit gasförmiger Flüssigkeiten. Schweig. Journ., **4**, 238—258.
15. Über die Lichterscheinung bei Abschiessung einer stark geladenen Windbüchse. Schweig. Journ., **5**, 215—216.

1813

16. Versuche und Ideen über das Brennen, über die electrische Leitungsfähigkeit verschiedener Gasarten, über Acidität und Alkalinität, über ein neues schwefeliges Strontiansülfit und über Morichinis Versuche, Nadeln durch das prismatische Licht zu magnetisiren. Schweig. Journ., **9**, 327—337.

1814

17. Analysis des Tulpensamenstaubs. Schweig. Journ., **11**, 281—300.

1815

18. Über Kristallisation. Schweig. Journ., **13**, 107.
19. Beitrag zur nähern Kenntniss einiger unmittelbaren vegetabilischen Stoffen. Schweig. Journ., **13**, 117—161.
20. Über einen neuen Lichtsauger, nebst einigen allgemeinen Betrachtungen über die Phosphorescenz und die Farben. Schweig. Journ., **14**, 133—192.
21. Beweis, dass bei der Phosphorescenz der Körper vermittelst Insolation ein wahres Lichteinsaugen im wörtlichen Sinne stattfindet. Schweig. Journ., **15**, 172—199.

1816

22. Untersuchung des Quellwassers zu Schmordan. Schweig. Journ., **18**, 83—114.

23. Versuch einer Erklärung der von Scheele beobachteten Zersetzung einiger Natronsalze, mittelst Eisen und ungelöschten Kalk. Schweig. Journ., **18**, 115—122; Nord. Blätt., **1**, 275—283 (1817).

1817

24. Beitrag zur Geschichte der Anthrazothionsäure, die von Porrett entdeckt und von ihm Schwefelchyazicsäure (Sulphuretted chyazic acid) genannt worden ist. Schweig. Journ., **20**, 225—271.

25. Methode das Eisen vom Mangan zu scheiden. Schweig. Journ., **20**, 272—273.

26. Oxydirte Eisenblausäure. Schweig. Journ., **20**, 274.

27. Merkwürdige Verbindung des kohlensauren Kalks mit Kalkhydrat. Schweig. Journ., **20**, 275—276.

28. Précautions à prendre dans l'emploi d'alcool pour les analyses. Ann. de Chimie et Phys., **4**, 366—369.

29. Ideen zu einer Theorie der Verbrennung, der chemischen Affinität, der Acidität, Alcalinität und der elektrischen Leitungsfähigkeit der Körper. Nord. Blätt., **1**, 101—113.

30. Beweis, dass es wahre Lichtsauger giebt, nebst einigen allgemeinen Betrachtungen über die Phosphorescenz der Körper. Nord. Blätt., **1**, 43—89.

31. Untersuchung des Quellwassers zu Schmordan. Nord. Blätt., **1**, 235—274 (то же, что [22], но с вступлением акад. А. Н. Шерера).

32. Перевод статьи графа Марка Карбури «Versuche über das eisige Vitriolöl (Nuove esperienze sopra l'acido vitriolico glaciale)». Nord. Blätt., **1**, 350—360.

1818

33. Bemerkungen zu den Bemerkungen des Herrn Humphry Davy über meine frühern Versuche und Ansichten, die Grenze der Entzündlichkeit brennbarer Gasgemenge betreffend. Gilb. Ann., **58**, 345—369.

1819

34. Über die chemische Wirksamkeit des Lichts und der Elektrizität; besonders über einen merkwürdigen neuen Gegensatz dieser Wirksamkeit, den das Licht auf gewisse Substanzen äussert, je nachdem es entweder aus nichtoxidirenden Körper oder aus der atmosphärischen Luft unmittelbar in dieselben und aus letzteren in jene eindringt. Jahresverh. kurl. Gesellsch. Lit. und Kunst, **1**, 119—184.

35. Merkwürdige Zersetzung des Wassers durch Wasser im Kreise der voltaischen Säule. Jahresverh. kurl. Gesellsch., **1**, 184—189; Schweig. Journ., **28**, 315—325 (1820).

36. Über die Verbindung der Anthrazothionsäure mit Kobaltoxid. Jahresverh. kurl. Gesellsch., **1**, 190—192.

37. Zwey neue Heilmittel, der Heilkunde vindiciert. Jahresverh. kurl. Gesellsch., **1**, 192—194; Schweig. Journ., **29**, 443—449 (1820).

38. Auszug aus vier Anhandlungen physikalisch-chemischen Inhalts. Gilb. Ann., **61**, 50—74.

39. Gegründete Ansprüche auf literarisches Eigenthum. Allg. nord. Ann., **1**, 534—536.

40. Leichteste Methode, das Wasser und andere Flüssigkeiten mittelst des Äthers und der Luftpumpe zum Gefrieren zu bringen. Allg. nord. Ann., **2**, 6—11; Journ. gén. des sciences phys., **5**, 265 (1820); Tilloch's Philos. Mag., **58**, 436 (1820).

41. Выдержки из писем Т. Гроттуса к А. Шереру (1814—1819). Allg. nord. Ann., **2**, 131—136.

42. Untersuchung einer kohlschwarzen papierartigen Substanz, die im Jahre 1686 zu Rauden in Kurland aus der Atmosphäre niedergefallen ist. Schweig. Journ., **26**, 332—346. Реф.: Allg. nord. Ann., **4**, 50—60 (1820); Ann. Chim. et Phys., **15**, 432—433 (1820).

43. Betrachtungen über das Verhalten der löslichen dreifachen blausauren Metallsalze gegen alkalische Metallösungen. Schweig. Journ., **26**, 385—386.

1820

44. Stöchiometrische Betrachtungen über die Zusammensetzung der zwei Arten von Phosphorwasserstoffgas. Schweig. Journ., **28**, 116—120.

45. Verschiedene physikalisch-chemische Versuche. Schweig. Journ., **29**, 74—76.

46. Einiges über alkalische Eisensalze. Schweig. Journ., **30**, 68—73.

47. Nachtrag zur Untersuchung des zu Rauden in Kurland Ao. 1686 den 31. Januar gefallenen meteorischen Papiers. Schweig. Journ., **30**, 169—172. Реф.: Allg. nord. Ann., **4**, 60.

48. Neue Methode, mittelst einer einzigen Operation Schwefelwasserstoff und Kohlensäure aus Mineralwassern abzuscheiden. Allg. nord. Ann., **4**, 1—9.

49. Verstärkungsmittel der elektrischen Wirkung bei gewöhnlichen Elektrisirmaschinen. Allg. nord. Ann., **4**, 10—11; Journ. gén. des sciences phys., **5**, 412.

50. Darstellung des reinen Farbenpigments aus dem Karmin. Allg. nord. Ann., **4**, 11—12; Journ. gén. des sciences phys., **5**, 411.

51. Anweisung wie mittelst eines kleinen Täfelchens, welches auf der Rückseite der Wollaston'schen Aequivalentenscale angebracht werden kann, dieselbe nicht nur die Gewichtsverhältnisszahlen der sich chemisch verbindenden Körper, sondern auch die diesen Zahlen entsprechenden Raumverhältnisse der gasförmigen Substanzen anzugeben im Stande ist. Allg. nord. Ann., **4**, 12—16.

52. Über den Eisensalmiak. Allg. nord. Ann., **4**, 16—18.

53. Über die Methode den Nickelgehalt im Meteoreisen aufzufinden. Allg. nord. Ann., **4**, 19—20.

54. Vorschlag zu einer neuen Art Pflanzengährbäder. Allg. nord Ann., **4**, 21—22.

55. Выдержки из двух писем. Allg. nord. Ann., **4**, 85—87.

56. Physisch-chemische Forschungen. Erster Band. Nürnberg, 1820. Избранные труды Гроттуса включают статьи [1, 2, 3, 24, 34—37], а также авторские комментарии к ним. В приложении дан статья Г. Розе: Über die Theorie der Metallreductionen des Herrn v. Grotthuss und über die Einwendungen einiger Chemiker dagegen, von Heinrich Rose. Berlin.

Реф.: Trommsdorff's Journ. d. Pharm., **V**, 475—478 (1821); Journ. gén. des sciences physiques, **8**, 26—27; 31—32 (1821); Tilloch's Phil. Mag., **59**, 67 (1822).

57. Verbindungsverhältnis- oder chemische Aequivalententafeln, in Raum-und Gewichtstheilen der einfachen und zusammengesetzten Körper des unorganischen Reichs, nebst vollständiger Entwicklung der Rechnungen zur Erforschung der specifischen Gewichte der verschiedenen Gas-und Dunstarten, Angaben ihrer Verdichtungen bei der gegenseitigen Verbindung ihrer erforderlichen Sauerstoffmengen beim Verbrennen u. s. w., zum praktischen Gebrauche für Chemiker, Physiker, Techniker, Pharmazeuten, insbesondere für Analytiker entworfen. Nürnberg, 1821. 4 unpag. Seiten und 12 Tafeln.

58. Zwei neue den Elektromagnetismus betreffende Thatsachen. Schweig. Journ., **31**, 492—501; Allg. nord. Ann., **6**, 146—154.

59. Verschiedene Bemerkungen (1. Reines Stickstoffoxydul; 2. Über Verbrennung elektronegativer Substanzen; 3. Anthrazothionsäure; 4. Hypophosphorige Salze; 5. Aethiops und Zinnober; 6. Zweites Jodinblei; 7. Phosphor-Kohlenwasserstoff). Schweig. Journ., **32**, 271—274.

60. Aus einem Brief des Herrn v. Grotthuss (zu dem Aufsatze, das Meteorpapier betreffend, vom 8. März 1821). Schweig. Journ., **32**, 342—343.

61. Berichtigung, betreffend den Elektromagnetismus des Turmalins. Schweig. Journ., **32**, 473—476.

62. Raumverhältnisse der gasförmigen Substanzen, ihren Gewichtsverhältnissen in der Wollastonschen Aequivalentenscale entsprechend Schweig. Journ., **33**, 154—162.

63. Widerruf des im Meteorpapier angegebenen Nickelgehalts. Schweig. Journ., **33**, 218—223; Allg. nord. Ann., **7**, 209—213.

64. Noch etwas über das Raudensche Meteorpapier. Allg. nord. Ann., **6**, 161—163.

65. Über den wahren Unterschied der dreifachen Salze von Doppelsalzen. Allg. nord. Ann., **6**, 164—165.

66. Nachtrag zu den Aufsätzen, die Analysirmethode der Schwefelwasser mit der stöchiometrischen Raumverhältnisscale betreffend. Allg. nord. Ann., **6**, 165—166.

67. Anwendung des ammoniakalischen Silbernitrats auf einige besondere Fälle der Analyse von Schwefelwassern. Allg. nord. Ann., **6**, 167—172.

68. Aus einem Schreiben des Freiherrn Theodor v. Grotthuss (über Eisensalmiak). Allg. nord. Ann., **6**, 186—187.

69. Berichtigungen (aus einem Schreiben des Freiherrn Th. v. Grotthuss, 14. Juli 1821). Allg. nord. Ann., **7**, 135—136.

70. Nachtrag zu der Raumverhältnisscale. Allg. Nord. Ann., **7**, 213—217.

71. Untersuchung eines in Kurland, im Dünaburgschen Kreise, am 30. Juni (12. Juli) 1820 herabgefallenen Meteorsteins. Gilb. Ann., **67**, 337—370.

72. Untersuchung des zu Lixna im Dünaburgschen Kreise in Semgallen gefallenen Meteorsteines. Allg. nord. Ann., **7**, 1—21.

73. Einige Bemerkungen über Sir Humphry Davy's Theorie der Sicherungslampe, und über verwandte Materien. Gilb. Ann., **69**, 241—251.

1822

74. Schwarzfärben der Haare. Allg. nord. Ann., **7**, 374 (1822).
75. Untersuchung einer kohlschwarzen papierartigen Substanz, die im Jahre 1686, den 31. Januar, zu Rauden in Kurland im Ambotenschen Kirchspiel aus der Atmosphäre niedergefallen ist. Jahresverh. Kurl. Gesellsch., **2**, 59—69.
76. Chemisches Hygrometer. Allg. nord. Ann., **8**, 217—218.

1906

77. Abhandlungen über Elektrizität und Licht. Herausgegeben von R. Luther und A. v. Oettingen. Leipzig, 1906 (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 152). Включены [1, 5, 20, 24, 34, 35], а также примечания, список основных статей Гроттуса и комментарии к тексту.

1956

78. О разложении посредством гальванического электричества воды и растворенных в ней веществ (1805). В кн.: В. В. Петров, Т. Гроттус, Ф. Ф. Рейс, П. И. Страхов, А. Т. Болотов, В. Д. Телепнев. Избранные труды по электричеству. М., 1956, стр. 143—157.

ЛИТЕРАТУРА О ГРОТТУСЕ

79. H. Bidder. Auch Theodor von Grotthuss ist nicht mehr! Allg. nord. Ann., 8, 105—108 (1822).
80. Allgemeine deutsche Zeitung für Russland. Mitau, 1822, Nr. 68.
81. Rigasche Stadtblätter, 1822, S. 137.
82. Literärische Anzeigen zu Rigasche Stadtblätter, B. I. 1822, S. 13.
83. E. D. Schabert. Kurländischer Bildersaal. Heft 1, Mitau, 1828.
84. J. F. Recke, C. E. Napiersky. Allgemeines Schriftsteller- und Gelehrten-Lexikon der Provinzen Liv-, Esth- und Kurland, Bd. II. Mitau, 1829, S. 120—129.
85. J. C. Poggendorff. Biographisch — literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften. Bd. 1, Leipzig, 1863, S. 959—960.
86. Allgemeine deutsche Biographie, Bd. 9, S. 767, Leipzig, 1879.
87. W. Ostwald. Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, Leipzig, 1896.
88. W. Ostwald. Die Entwicklung der Elektrochemie in gemeinverständlicher Darstellung. Leipzig, 1910; СПб., 1911 (русск. перев.).
89. P. Walden. Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge. Bd. 15, Heft 8—12. Stuttgart, 1910.
90. П. И. Вальден. Теории растворов в их исторической последовательности. Пгд., 1921, стр. 85—89.
91. O. Clemen. Neues vom Chemiker Theodor von Grotthuss. Mitauer Zeitung, Nr. 191, 13. Sept. 1916.

92. O. Clemen. Vom Chemiker Theodor von Grotthuss. Archiv für Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, Bd. 7. Leipzig, 1916, S. 377—389.
93. М. А. Блох. Биографический справочник. Выдающиеся химики и ученые XIX и XX столетий, работавшие в смежных с химией областях науки, т. I. Л-д, 1929, стр. 262—263.
94. K. Wagner. Grotthuss und die Farbenlehre. Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft, Jg. 2, 1936, S. 119—125.
95. A. Žvironas. Theodor von Grotthuss. 150 metu gimimo sukaktuviu poga. Gamta, III, 217—229 (1938) (на лит. яз.)
96. A. Žvironas. Smardones šaltinis 1816 metais pagal Th. v. Grotthuss'o tyrimus. Gamta, III, 230—238 (1938) (на литовск. яз.).
97. Б. Я. Даин. Исследования Т. Д. Гроттуса по фотохимии и по теории цветов. Украинский химический журнал, т. 20, стр. 93—99, 1954.
98. Ю. И. Соловьев. Т. Гротгус и его теория электролиза. Журнал физической химии. т. 29, 1955, стр. 2097—2104.
99. E. N. Harwey. A History of Luminiscence from the earliest times until 1900. Philadelphia, 1957.
100. История естествознания в России, т. I, часть 2. М., 1957.
101. Ю. И. Соловьев. История учения о растворах. М., 1959.
102. Я. Страдынь. Выдающийся прибалтийский физико-химик Теодор Гротгус. Известия АН Латв. ССР, № 5 (130), 1958, стр. 135—144.
103. J. Stradiņš. Teodors Grothuss — aizmirstais Kurzemes zinātnieks. Zvaigzne, Nr. 19 (197), 1958.
104. Я. П. Страдынь. Физико-химические исследования Гротгуса. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, рефераты докладов и сообщений, № 17, М., 1958, стр. 46—48.
105. Я. П. Страдынь. Елгава как центр естественных наук в конце XVIII — начале XIX века. Сб. Из истории медицины, т. II. Рига, 1959, стр. 115—131.
106. Я. П. Страдынь, П. И. Страдынь. Теодор Гротгус и медицина. Сб. Из истории медицины, т. II. Рига, 1959, стр. 47—59; то же: П. И. Страдынь. Избранные труды, т. III. Рига, 1965, стр. 452—463.
107. Я. П. Страдынь. К истории открытия аналитических реакций роданидов с солями двухвалентного кобальта и трехвалентного железа. Вопросы истории естествознания и техники, вып. 7, 146—148 (1959).
108. Я. П. Страдынь. Новые материалы о биографии и научном творчестве Теодора Гротгуса. III Межреспубликанская конференция по вопросам истории естествознания и техники в Прибалтике (тезисы докладов). Вильнюс, 1959, стр. 82—83.
109. Я. П. Страдынь. Из истории первых теорий электропроводности растворов. Вопросы истории естествознания и техники, вып. 8, 122—127 (1959).
110. S. Boström. Theodor v. Grotthuss. Ein Klassiker der exakten Wissenschaften. Baltische Hefte, Jahhrg. 5, Heft 4, S. 240—245. 1959.
111. J. Stradiņš. Meklētājs kādas zinātnes rītausmā, Padomju Jaunatne, 1960, 20. I (на лат. яз.)
112. J. Ianickis. Pirmasis Lietuvos fizikochemikas Teodoras Grotus. Mokslas ir gyvenimas, 1960, Nr. 9, 36—37 (на лит. яз.).

113. Я. П. Страдынь. Исследования закономерностей физики горения в начале XIX века. Тезисы докладов и сообщений на Межвузовской конференции по истории физико-математических наук 25 мая—2 июня 1960 г. М., 1960, стр. 122—124.

114. А. Г. Камрад. Развитие представлений о кислотности и основности. В трудах прибалтийских химиков. Сб. «Наука в Прибалтике в XVIII—начале XX века». Рига, 1962, стр. 97—99.

115. Я. П. Страдынь. Труды Теодора Гроттуса и изобретение безопасной лампы Дэви. Сб. «Из истории техники Латв. ССР», т. IV. Рига, 1962, стр. 121—135.

116. Я. П. Страдынь. Новые данные о жизни и деятельности Т. Гроттуса. Труды Института истории естествознания и техники АН СССР, т. 39 (история химич. наук). М., 1962, стр. 49—65.

117. Я. П. Страдынь. К истории изобретения лампы Дэви. Там же. М., 1962, стр. 66—76.

118. И. М. Рабинович, Я. П. Страдынь. Елгавский астрономо-математический центр в конце XVIII в. и в первой половине XIX в. Вопросы истории физико-математических наук. М., 1963, стр. 481—486.

119. Я. П. Страдынь. Некоторые архивные документы о Теодоре Гроттусе. Сб. «Из истории техники Латв. ССР», т. V. Рига, 1964, стр. 185—195.

120. J. R. Partington. A History of Chemistry, vol. 4, London—New York, 1964, p. 25—28.

121. J. Stradiņš. The Work of Theodore Grotthus und the Invention of the Davy Safety Lamp. Chymia (Annual Studies in the History of Chemistry), v. 9. Philadelphia, 1964, p. 125—145.

122. J. Stradiņš. Cilvēki, eksperimenti, idejas (dažu slavenu fiziko-ķīmiku darbības apceres), 97—135. lpp., Rīgā, 1964; II izd., 97—138. lpp., Rīgā, 1965.

123. Я. Страдынь, М. Фаерштейн. Атомистические представления Т. Гроттуса. Сб. «Материалы VI конференции по истории науки в Прибалтике». Вильнюс, 1965, стр. 64—67.

124. И. А. Даубе. Исследование метеоритов Латвии в XIX веке. Вестник метеоритики (в печати).

125. I. Daube, J. Stradiņš. Teodors Grothuss — pirmais Latvijas meteoritu pētnieks. Gr.: Astronomiskais kalendars 1967. gadam. Rīga, 1966 (на лат. языке)

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора 5

Глава I. История жизни 7

Глава II. Теория электролиза 48

Глава III. Электромолекулярная концепция химических и физических явлений 69

Глава IV. Свет и вещество 91

Глава V. Исследования воспламенения и электропроводности газов 113

Глава VI. Труды по препаративной и аналитической химии 127

Глава VII. От целебных источников до космических объектов 145

Глава VIII. Оценка трудов Теодора Гроттуса 159

Библиография сочинений Гроттуса 176

Литература о Гроттусе 181

Ян Павлович Страдынь

Теодор Гроттус

Утверждено к печати редколлегией научно-популярной литературы Академии наук СССР

Редактор издательства *В. М. Тарасенко.*
Технические редакторы Ф. М. Хенох, С. Г. Тихомирова

Сдано в набор 27/VI 1966 г. Подписано к печати 25/XI 1966 г. Формат 84×108$^{1}/_{32}$.
Печ. л. 5,75+1 вкл. Усл. печ. л. 9,66. Уч.-изд. л. 10. Тираж 5200 экз.
Т-16041. Изд. № 1153/66. Тип. зак. № 1045.
Цена 63 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

1-я тип. издательства «Наука». Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

Т. ГРОТГУС

ТЕОДОР ГРОТГУС

Я. П. СТРАДЫНЬ

63 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»