

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р



РЕДКОЛЛЕГИЯ СЕРИИ «НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА»
И ИСТОРИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ
ПРИ ИНСТИТУТЕ ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ
И ТЕХНИКИ АН СССР ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ БИОГРАФИЙ
ДЕЯТЕЛЕЙ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ

*Л. Я. Бляхер, А. Т. Григорьян, Я. Г. Дорфман,
Б. М. Кедров, В. Г. Кузнецов, В. И. Кузнецов,
А. И. Купцов, Б. В. Левшин, С. Р. Микулинский,
Д. В. Ознобишин, Э. К. Соколовская (ученый секретарь),
В. Н. Сокольский, Ю. И. Соловьев, А. С. Федоров
(зам. председателя),
И. А. Федосеев, Н. А. Фигуровский (зам. председателя),
А. А. Чеканов, С. В. Шухардин, А. П. Юшкевич,
А. Л. Яншин (председатель), М. Г. Ярошевский*

Р. Б. Добротин, Ю. И. Соловьев

ВАНТ-ГОФФ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1977

Вант-Гофф. Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И. М., «Наука», 1977, стр. 272.

Книга посвящена жизни и научной деятельности выдающегося голландского химика Я. Вант-Гоффа. Его классические труды легли в основу стереохимии, химической кинетики и термодинамики. Дан анализ научного творчества ученого. В приложениях впервые на русском языке публикуются Нобелевская речь и выдержки из книги Вант-Гоффа «Воззрения в области органической химии».

Книга рассчитана на широкий круг химиков, интересующихся историей развития науки, преподавателей и студентов вузов.

Таблиц 3. Иллюстраций 17. Библ. 172 назв.

Ответственный редактор
доктор химических наук
В. И. КУЗНЕЦОВ

Предисловие

Имя великого голландского физико-химика Якоба Генриха Вант-Гоффа известно каждому, кто знаком с началами наук о природе, и близко тем, кто посвятил себя более глубокому изучению основ физики и химии. Возникновение и развитие современных представлений о структуре молекул и учения о химическом процессе неразрывно связано с трудами этого замечательного ученого.

Научное наследие Вант-Гоффа огромно и многообразно. И эта характеристика относится не столько к количеству его трудов или их объему (в этом отношении Вант-Гофф занимает далеко не первое место), сколько к широте охвата научных проблем. Среди его работ мы встречаем исследования, посвященные фундаментальным принципам пространственного строения молекул, основам учения о химическом процессе — химической кинетике и термодинамике. В теоретической физике чрезвычайно важным оказался предложенный Вант-Гоффом метод полупроницаемых перегородок, с таким блеском примененный им для конструирования мысленных экспериментов, демонстрирующих равновесные превращения. Непреходящее значение имеют труды ученого по теории растворов. Наконец, чрезвычайно важными оказались его работы по солевым равновесиям, которые легли в основу переработки минерального сырья.

Многие из тех направлений, у колыбели которых стоял ученый, превратились сейчас в фундаментальные научные дисциплины.

В списке лауреатов Нобелевской премии по химии имя Вант-Гоффа стоит первым. Нобелевскую премию он получил в 1901 г. «за открытие законов химической динамики и осмотического давления в растворах».

Знакомство со стилем научных исследований, которым владел Вант-Гофф, оставляет неизгладимое впечатление благодаря исключительному изяществу и удивительной конкретности изложения, нисколько не влияющей на стройность теоретических концепций.

Вант-Гофф обладал необыкновенной способностью находить реальные пути исследования, не увлекаясь глубокими, но вместе с тем неперспективными проблемами, решение которых не подготовлено всем предшествующим ходом развития науки. Широко пользуясь великим даром истинного ученого — фантазией,— он совершал иногда головокружительные скачки через пропасти неизвестного и соединял между собою вещи, казавшиеся современникам абсолютно несоединимыми. Обладая великой верой в мощь человеческого познания, он никогда не опускался до мелкого пессимизма, ограничивающего кругозор ученого. На грани двух веков, в эпоху ломки мировоззрений, он порой, вопреки мнению своих многолетних друзей и коллег, твердо держался трезвых позиций естествоиспытателя, не сомневающегося в объективной реальности данных опыта и теоретических выводов.

Почти сразу после смерти Вант-Гоффа его ближайший ученик и друг Э. Коэн издал фундаментальную биографию (1912 г.), в которой описал творческий путь ученого. Впоследствии появилось еще несколько биографий и очерков о Вант-Гоффе, среди которых можно назвать биографию, написанную М. А. Блохом и изданную в 1923 г.

Однако время идет и наследие Вант-Гоффа как бы расширяется и углубляется. То, что казалось его современникам или ближайшим потомкам малозначительным, случайным, приобретает для нас новый неожиданный смысл, и мы находим в его трудах не замеченные ранее моменты, созвучные нашему времени и помогающие в решении насущных вопросов современной науки. Так появилась потребность в новом жизнеописании Вант-Гоффа, под влиянием которой и предпринят настоящий труд.

Авторы ясно сознавали, что задача более или менее исчерпывающего описания творчества ученого такого масштаба не может быть решена в рамках одной работы. Опираясь на опубликованные труды и ряд историко-научных источников, авторы попытались в предлагаемой книге осветить жизнь и проанализировать творчество Вант-Гоффа, уделив особое внимание основным фундаментальным научным проблемам, волновавшим ученого: стереохимии, химической кинетике, термодинамике, учению о растворах, фазовым равновесиям. В конце книги, в приложениях, публикуются некоторые статьи и выдержки из работ Вант-Гоффа, дополняющие основной текст книги.

Глава первая

Жизнь

Якоб Генрих Вант-Гофф родился 30 августа 1852 г. в Роттердаме в семье врача.

Родина Вант-Гоффа — Нидерланды — уже в XVI—XVII вв. представляла собой наиболее экономически развитое государство Западной Европы. Расположенная на берегу Северного моря, эта небольшая страна вела оживленную торговлю с другими странами, что способствовало развитию промышленности и в свою очередь вызывало потребность в развитии естественных наук. В Амстердаме и Роттердаме — наиболее крупных городах страны — была создана благоприятная обстановка для работы научных обществ и университетов. В середине XIX в. в Нидерландах существовали замечательные научные традиции, имеющие глубокие исторические корни и связанные с именами А. Левенгука, Г. Бургаве, Б. Спинозы, Х. Гюйгенса и многих других.

Семья Вант-Гоффа принадлежала к старому нидерландскому роду. Отец Якоба был известен в Роттердаме как врач с прекрасной репутацией. Он имел достаточную материальную возможность дать своим детям хорошее образование. Мать Якоба посвятила свою жизнь воспитанию детей¹.

С самого начала сознательной жизни Якоб чувствовал заботливое внимание со стороны родителей. Особенно ему полюбились вечера, когда домой возвращался уставший

¹ У Якоба Генриха Вант-Гоффа было четыре брата и две сестры. Из них двое умерли в детстве. Смерть от туберкулеза восьмилетней сестры Марии, которая была на три года старше Якоба, оставила в душе ребенка мрачное впечатление.

отец; закрывшись пледом, он садился у камина и рассказывал детям сказки, а когда сыновья подросли, читал любимого всеми Шекспира.

С наступлением лета детей увозили за город в деревню, где их ждала масса новых впечатлений. Сколько было прелести в многоцветии заката, в красках попавшейся в сачок бабочки! В деревне Якоб с братом совершали длительные прогулки. Любопытство к неведомому, тяга к удивительному проявились у Якоба рано. Двенадцатилетний мальчик пишет отцу: «Я прекрасно провел время, у меня много гусениц, и мне очень любопытно, что из них выйдет» (цит. по [1, стр. 6]).

В начальную школу Якоб пошел восьми лет. Это была школа с широкой программой. Здесь преподавались естественные и гуманитарные науки, иностранные языки, рисование и пение. Якоб прилежно изучал английский язык, которым впоследствии владел в совершенстве. Интерес к ботанике, физике и особенно к математике проявился у Якоба уже в начальных классах. Учитель математики впоследствии вспоминал, что Якоб был одним из самых способных его учеников.

Характер мальчика не был простым и открытым. Он часто замыкался в себе. Подолгу мог молча сидеть и о чем-то мечтать. О чем, он сам хорошо не знал. Такова была его натура. Мать порой терялась и не знала, как подобрать «ключи» к сыну.

Родительская любовь согревала его и в молодости, и в пожилые годы. Домашнее воспитание развило в нем лучшие черты характера: мужество, честность и скромность. Через всю свою жизнь Вант-Гофф пронес глубокое уважение к отцу и матери.

Когда Якобу исполнилось 15 лет, родители решили, что выбирать будущую специальность для мальчика рано, а необходимо закончить еще школу второй ступени.

В сентябре 1867 г. Якоб выдержал экзамен в 4-й класс пятиклассной школы, где вскоре стал одним из первых учеников. Здесь на уроках химии открылись перед ним первые страницы удивительной науки. Мальчик впервые узнал, что вода состоит из водорода и кислорода. При этом с одинаковым мастерством он пользовался как старыми (НО), так и новыми (H_2O) способами написания формул. Якоб начинает в школе свои первые самостоятельные химические опыты.

Не имея терпения дожидаться понедельника, он с одним из товарищей и по воскресеньям пробирался в школу, чтобы продолжить опыты, начатые в субботу. Узнав о проделках молодых энтузиастов, директор школы, опасаясь пожара, запретил им ставить самостоятельные опыты. Юные химики огорчились, но не надолго. С разрешения родителей Якоб устроил маленькую химическую лабораторию в своей комнате. Здесь он проделал немало эффектных опытов, смотреть которые приходили школьные товарищи и соседи по дому. За вход в «химическую лабораторию» взималась плата, которая шла на покупку химических реактивов. Надо было видеть сдержанного Якоба в те минуты, когда удавался опыт. У мальчика рождалось желание узнать как можно больше о новых веществах и их превращениях, увидеть и проделать собственными руками как можно больше химических опытов.

Конец 1860-х годов был ознаменован блестящим развитием теории строения органических соединений, первыми крупными успехами органического синтеза. Работы А. М. Бутлерова, М. Бертло, А. Вюрца, А. Кекуле приобрели широкую известность и своей новизной привлекали к себе молодых ученых. Синтезы Бертло поражали молодого Вант-Гоффа.

Весной 1869 г. семнадцатилетний юноша сдал экзамен на аттестат зрелости (математика и механика — отлично, физические науки — очень хорошо, история — хорошо, язык и литература — удовлетворительно, рисование — удовлетворительно).

На вопрос учителя химии: «Как далеко распространяется область химического синтеза?» последовал ответ: «Вплоть до клетки». Для ученика средней школы такой ответ необычен. В 1869 г. не всякий крупный химик ответил бы так, как ответил юноша, смелость полета мысли которого высоко оценили учителя.

Итак, диплом об окончании средней школы получен. Куда же дальше? Пора уже было думать о выборе специальности, которая могла бы его материально обеспечить. Профессия химика-технолога — рассчитывал молодой человек — обеспечит его необходимым заработком. Отец не возражал, хотя знал, что с сыном придется расстаться на долгое время. В Роттердаме политехникума не было, и Якоб переехал в г. Дельфт, где находилась Политехническая школа.

Вступительные экзамены были сданы успешно. Курс обучения включал математику, физику, неорганическую, органическую и техническую химию. Много внимания уделялось практическим занятиям.

Элементарность курса теоретической химии и однообразии практических занятий вскоре наскучили Якобу. Он решает закончить Политехникум как можно быстрее. В доме, где он снимал комнату, Якоб устроил небольшую химическую лабораторию, в которой занимался между прочим приготовлением препаратов из бычьей желчи.

Усиленные занятия дома и большие способности позволили Якобу пройти трехгодичный курс обучения в Политехникуме за два года.

9 июня 1871 г. сданы выпускные экзамены и получен диплом химика-технолога. Однако Вант-Гофф не был удовлетворен своими знаниями, хотя время, проведенное в Политехникуме Дельфта, не пропало даром. Среди учителей, преподававших там, определенное влияние на молодого ученого мог оказать А. Одеманн, известный в истории химии как автор важного обобщения, касающегося молекулярной вращательной способности растворов. Представляется весьма вероятным, что именно под воздействием Одеманна у будущего великого ученого зародился интерес к оптической активности — тому явлению, которое очень скоро должно было послужить опытной базой стереохимии. В этом же направлении могла повлиять на юношу и практика, проведенная в первые студенческие каникулы на сахарном заводе в Северном Брабанте. Здесь начинающему технологу приходилось долго просиживать над определением концентрации сахара с помощью поляриметра. В общем Вант-Гофф находил эту операцию бездумной и однообразной. Но несмотря на это, а может быть благодаря этому, его пытливый ум, оказавшийся свободным, продолжал усиленно работать, стремясь проникнуть в тайну взаимодействия поляризованного света с веществом. Важный шаг к раскрытию этой тайны Вант-Гоффу предстояло сделать в самое ближайшее время.

Так у талантливого человека, ощущения, носящие даже негативный характер, становятся стимулом важных достижений. Однообразие и некоторая рутинность традиционных технологических операций побуждают в нем стремление более глубоко познать их сущность и в конце концов усовершенствовать их. Внимание к технологии, заинтересованность

в решении технических задач, оплодотворяющих теоретическое мышление,— все эти характерные черты творчества Вант-Гоффа, несомненно, начали формироваться во время учения в Политехнической школе.

К сказанному следует добавить, что раньше многих химиков того времени Вант-Гофф понял, что путь к глубокому познанию химии лежит через математику. Поэтому студент Политехникума самостоятельно изучал интегральное и дифференциальное исчисления. Но этого ему было мало.

Более глубокие математические познания можно было получить в Лейденском университете — в одном из старейших университетов Нидерландов (основан в 1575 г.)². Отец одобрил решение сына, и Якоб подал заявление в Лейденский университет, куда был принят в октябре 1871 г., хотя и не без затруднений. Дело в том, что в средней школе Якоб не изучал греческий и латинский языки, знание которых было обязательным для поступления в университет. Заботливый отец обратился с личной просьбой к самому министру народного просвещения, специальное разрешение которого открыло перед 19-летним энтузиастом двери Лейденского университета.

Неверно думать, что молодого Вант-Гоффа можно было видеть только в аудитории или в библиотеке за книгой. Он жил полнокровно, «жизнь пела ему свою утреннюю песню». Оказаться «высушенным наукой конгломератом» он не хотел. Если студенты устраивали пирушку, — он был среди них, если они шли в театр, — и он был с ними на галерке. Извечная студенческая любовь к дискуссиям также не миновала Якоба. Еще в Дельфте, в Политехникуме, он вместе со своими товарищами из Роттердамской школы основал дискуссионный клуб имени Берцелиуса. Его частая речь выделялась среди спорящих. Оригинальность и независимость суждений обнаруживали в нем одаренную натуру. Необыкновенно скромная манера держаться вызывала уважение его противников.

В Лейденском университете Вант-Гофф пробыл всего год, но этот год высоко поднял его интеллектуальное развитие. Жажда познания, которая проявилась еще у мальчика, державшего на ладонях гусеницу, в двадцать лет ов-

² В XVIII в. в этом университете профессором химии был знаменитый Г. Бургаве.

ладела им полностью. Он изучает труды К. Линнея, О. Канта, В. Уэвелла, И. Канта, с упоением читает Плутарха, Бернса, Гете, Гейне и особенно Байрона. Романтические стихи Байрона затрагивали глубинные струны его молодой души, и их звучание осталось у Вант-Гоффа на всю жизнь. По его собственным словам, он был «пленен» Байроном. Душевное состояние тех лет он не мог не выразить в стихах. Так рождается еще один поэт, литературная жизнь которого, однако, была короткой. Критические суждения старшего товарища охладили поэтический пыл юноши. Он навсегда прощается с поэзией: «Время мечтаний прошло, звон башни как бы дергает меня за уши и заставляет садиться за работу над дифференциальными исчислениями» (цит. по [1, стр. 14—15]). Он вновь возвращается к химии, которую на время оставил. В Лейденском университете Вант-Гофф мало что мог получить для пополнения своего химического образования. Как и многим молодым ученым, ему хотелось работать в лаборатории большого мастера химического искусства.

Впоследствии о пути своего научного развития Вант-Гофф говорил: «Занимаясь химической техникой, я предназначал себя этой деятельности; потребность в математических знаниях направила меня в Лейденский университет, и я посвятил себя математике, пока старая любовь к химии не выступила опять на первый план и не привела меня к двум большим центрам структурной химии: к Кекуле в Бонне и Вюрцу в Париже. Это двойное влечение — к математике, с одной стороны, и к химии, с другой — проявилось во всех моих научных стремлениях» [2].

Вернувшись из Лейдена в Роттердам, Якоб, после нескольких радостных дней, проведенных в родительском доме, решается с рекомендательным письмом отца поехать в Бонн, где в Химическом институте университета работал знаменитый Август Кекуле [3].

Был июнь 1872 г. Впереди — каникулы. Вант-Гофф знакомился с городом и его окрестностями. Бонн его покорила. Поэзия зеленых берегов Рейна запечатлелась в памяти Вант-Гоффа на всю жизнь. В письме к родителям он писал: «Все здесь красиво и ясно. Терялись очертания холмов, и в то же время поднимались тени, я следовал за ними, я видел, как тысячи весенних цветов сливались в серую ночь, я видел все, что может показать засыпающий день, как изменяющий свой цвет хамелеон... Наконец, я увидел

Рейн... Мне часто кажется, что то горькое чувство, которое встает внутри меня, окутывая все окружающее в мрачный цвет, проходит, и мое настоящее «я» вновь выступает наружу» (цит. по [1, стр. 16]).

Вант-Гофф побывал в музеях и театрах, которые ему «очень понравились». Вступив в студенческую корпорацию, он посещал студенческий клуб. Его независимые суждения порой вызвали неприятные инциденты (его не раз вызывали на дуэльные поединки, к счастью не состоявшиеся).

«Друзья, которые часто оказывают большое влияние в студенческой жизни,— писал он отцу,— лишь самым поверхностным образом влияют на меня. Я слишком много жил в самом себе, чтобы измениться под влиянием друзей» (цит. по [1, стр. 13]).

Наступил сентябрь. Начались университетские занятия. Вечером, вернувшись после первого посещения университета, Якоб написал отцу восторженное письмо:

«Мой отец! Лаборатория... это храм, вызывающий чувство преклонения перед всем, что велико. Окруженный бюстами Дэви, Кавендиша, Лавуазье и Пристли, как-то стыдишься, когда слышишь свои шаги в широком коридоре, где со стен глядят Берцелиус, Дюма, Лоран и Жерар. Аудитория находится с левой стороны, в ней более ста молодых людей из 10 культурных государств ежедневно собираются, чтобы слушать и видеть Кекуле, того человека, слава которого распространяется на половину земного шара. Есть нечто увлекательное в том, чтобы видеть того, кто знаменит... У меня прекрасное место в лаборатории. Нас работает по органической химии 12 человек, я принадлежу к тем, которые ищут нечто новое, так что каждый день может стать моим самым счастливым днем. Я работаю весьма напряженно, часто без перерыва с 9 часов утра до 6 вечера... Я хочу и должен много заниматься, так как хочу найти нечто новое» (цит. по [1, стр. 17—18]).

То было время, когда приход нового дня он ждал с нетерпением, чтобы продолжить начатое исследование или проверить возникшую гипотезу.

Образы живых и ушедших мыслителей и ученых будят в молодом ученом потаенные мысли о славе. «Я не могу поверить,— признается он родителям,— что слава неблагодарна, что она меня не любит» (цит. по [1, стр. 18]). С болезненным нетерпением ожидает Вант-Гофф результатов химических опытов. «Найти нечто новое» —

мечта и цель. Погоня за открытием побуждает к сомнениям в собственных способностях. В эти минуты товарищи по университету видели Якоба меланхоличного и молчаливого. Но постепенно все больше в нем укреплялась уверенность в том, что он сможет стать ученым, что он сможет пойти «собственным путем». Двадцатилетний юноша верит, что удастся совершить работу в области химии, которая создаст ему имя. Зимой 1872—1873 гг. он все дни проводил в химической лаборатории, где начал «работать с особенной тщательностью» (цит. по [1, стр. 21]).

Первоначальное преклонение перед Кекуле сменилось у Вант-Гоффа более сдержанным отношением. И здесь проявился его независимый характер. В одном из писем к родителям он сообщает о «маленьком споре с профессором Кекуле», который хотел некоторых стажеров, внесших плату, превратить в неоплачиваемых частных ассистентов. «Я поэтому этого предложения не принял и был принужден искать собственную тему для работы, и теперь, когда я занят этой темой, проф. Кекуле ко мне относится не так, как прежде» (цит. по [1, стр. 20]).

Это не мешало Вант-Гоффу, а может быть еще больше утверждало его желание «что-нибудь открыть». Поэтому каждый протекший день он рассматривал как приближающий его «на 24 часа к поставленной цели» (цит. по [1, стр. 24]).

Молодой исследователь не повиновался маститому ученому потому, что хотел работать по своим собственным планам. Хотя Вант-Гофф и отказался выполнять «камфорную» службу (т. е. вспомогательную работу для профессора по исследованию камфоры), тем не менее Кекуле не утратил интереса к строптивому голландцу. В одном из писем к отцу Якоб писал: «В среду после обеда ко мне пришел профессор Кекуле и спросил меня, чем я занимался и что я намерен дальше делать, и когда я ему ответил, он заметил: „Это прекрасная мысль, которая может привести к разработке общего синтеза кислот“. Я тотчас же принялся за работу» (цит. по [1, стр. 25]). (Речь идет о синтезе пропионовой кислоты.)

Эта первая работа представляет несомненный исторический интерес. Она лежит целиком в русле классической синтетической химии — области, в которой Вант-Гофф не имел серьезных достижений. Мысль, которую так высоко оценил Кекуле, представляла собой идею общего метода



Якоб Вант-Гофф
(1873 г.)

синтеза кислот с помощью действия алкоголята на щавелевую кислоту. Здесь молодой исследователь опирался на аналогию алкоголятов и щелочей и открытую незадолго до этого реакцию щавелевой кислоты со щелочью. В результате такой реакции образуется соль муравьиной кислоты. Если заменить щелочь CO—H на алкогольят CO—R , то, по мнению Вант-Гоффа, можно ввести в соединение не водород, а радикал R. Идея оказалась правильной, и ученому удалось провести таким путем синтез пропионовой кислоты.

Анализируя весь этот эпизод, происшедший на заре научной деятельности Вант-Гоффа, нельзя не обратить внимания, что здесь проявились многие черты, характерные для будущего ученого. Тут мы видим и остроумную идею, и большое упорство в достижении поставленной цели, сочетающееся с незаурядным экспериментальным

мастерством, и самостоятельность в выборе научного направления, нежелание подчиняться диктату...

Оценивая боннский период творчества ученого, следует со всей определенностью подчеркнуть огромное значение органической химии для формирования мировоззрения Вант-Гоффа. Бонн и лаборатория Кекуле были в то время одним из центров развития структурной химии. Многими нитями этот центр был связан с другими ведущими лабораториями, среди которых в первую очередь следует назвать петербургскую лабораторию А. М. Бутлерова, где великий ученый завершал создание теории химического строения органических соединений.

Пребывание в Бонне в химической лаборатории Кекуле приближалось к концу. 17 июня 1873 г. Кекуле написал следующее удостоверение-характеристику: «Якоб Генрих Вант-Гофф из Роттердама работал с осени 1872 г. по настоящее время под непосредственным руководством нижеподписавшегося в химической лаборатории местного университета. Он выделялся прекрасными познаниями в различных отраслях химии и, будучи уже искусным в постановке опытов, занимался частью изготовлением химических препаратов, частью самостоятельными исследованиями, обещающими дать крайне интересные результаты» (цит. по [4, стр. 26]).

Итак, время, проведенное в Бонне, пролетело быстро, но достигнутый успех надо было закрепить. Вант-Гофф приезжает на три месяца в Утрехт, чтобы сдать там в университете докторские экзамены.

Тему, начатую у Кекуле, Вант-Гофф хотел продолжить. Осенью 1873 г. он направляется в Париж, в химическую лабораторию А. Вюрца [4]. Работы школы Вюрца, стиль дискуссий в его лаборатории нравились Вант-Гоффу. В Париже Вант-Гофф, подобно губке, впитывал в себя необходимые сведения. В лаборатории Вюрца он познакомился с Жаком Ашилем Ле Белем, имя которого впоследствии будет навсегда связано с именем Вант-Гоффа, оба они станут известны как основатели стереохимии. Тогда они, по-видимому, оба вынашивали одну мысль. Но эта мысль не обсуждалась. Она только вызревала. Вант-Гофф «был так молчалив, что на него не обращали внимания» (цит. по [4, стр. 28]).

Посетители Пантеона часто могли видеть сутулую фигуру молодого иностранца, погруженного в глубокие раз-

мышления у могилы Наполеона³. О чем думал Вант-Гофф в те минуты? О великих людях и их роли в жизни народов? О превратностях судьбы? Или о химии и ее нерешенных проблемах?

Молчание Вант-Гоффа оказалось многозначительным. Он размышлял, чтобы через несколько месяцев удивить научный мир блеском новой научной идеи.

Перед отъездом из Парижа 25 июня 1874 г. голландский стажер получил от Вюрца следующее удостоверение: «Нижеподписавшийся с удовольствием отмечает, что Вант-Гофф работал в лаборатории Медицинского факультета в Париже большую часть учебного 1873/74 г. и проявил глубокие познания, непрерывное усердие и выдающиеся способности в занятиях практической химией» (цит. по [1, стр. 29]).

В конце августа 1874 г. Вант-Гофф вернулся в Утрехт. Здесь произошли два знаменательных события в его жизни. В сентябре он написал и опубликовал классическую работу: «Предложение применять в пространстве современные структурно-химические формулы вместе с примечанием об отношении между оптической вращательной способностью и химической конституцией органических соединений», а в конце 1874 г. в Утрехтском университете Вант-Гофф защитил докторскую диссертацию о цианусусной и малоновой кислотах. Среди тезисов диссертации обращает внимание следующий: «Огюст Конт был прав, когда говорил о начертательной геометрии: она дает возможность надежным способом использовать до высоких пределов ту великую способность человеческого ума, которая называется воображением» [5].

Диссертация принесла ученую степень, а небольшая брошюра легла в основу стереохимии..., но кто из окружающих в те дни предвидел это? На торжественном обеде после защиты диссертации его оппонент, известный физиколог Г. Дондерс, сказал: «В людях, подобных Вам, Голландия испытывает острую нужду» (цит. по [1, стр. 30]). Эти приятные для молодого ученого слова не выражали, однако, общего мнения. Он натолкнулся на глухую стену сдержанности и выжидания.

³ Через несколько лет, в 1880 г., Вант-Гофф посетил Седанское поле, где 18 июня 1815 г. Наполеон Бонапарт потерпел поражение. Кусок гранита, взятый Вант-Гоффом с исторического места, всегда находился на его письменном столе.

Даже в скромной должности учителя химии в школе захолустного городка ему было отказано. Об университетах и говорить не приходилось. Вант-Гоффу ничего не оставалось делать, как дать в утрехтской газете следующее объявление: «Д-р Я. Г. Вант-Гофф (технолог) дает уроки по химии, физике и т. д.» (цит. по [4, стр. 33]).

В то же время Вант-Гофф посещает химическую лабораторию Утрехтского университета, где проводит исследование стиракса, необходимые для полемики с М. Бергло по основным вопросам стереохимии (подробнее об этом см. в главе II).

Так в жизни Вант-Гоффа прошел 1875 год — безрадостный в карьере молодого ученого, но полезный для возмужания. Он выходит победителем в споре со знаменитым М. Бергло. К нему приходит полная уверенность в правоте основных положений его стереохимического учения.

В марте 1876 г. Вант-Гофф, наконец, получил свою первую должность с постоянным жалованием — был избран доцентом в ветеринарную школу в Утрехте. Здесь он впервые вошел в аудиторию не слушателем, но педагогом. В ветеринарную школу пришел 24-летний ученый. Курс химии он построил по-своему. Один из слушателей впоследствии вспоминал: «Меня еще сегодня удивляет, что химия излагалась им как часть физики и даже как часть математической химии» (цит. по [1, стр. 34]).

Из года в год Вант-Гофф совершенствовал и видоизменял свой курс. В 70-х годах XIX в. созревали новые физико-химические идеи, на передний край выдвигались динамические концепции. Такие проблемы, как взаимное влияние атомов в молекуле, механизм их превращений, зависимость свойств от состава и строения соединений, скорость химического процесса, становились наиболее актуальными.

Вант-Гофф хорошо чувствовал пульс современной химии. Под влиянием новых течений у него происходит переориентация научных интересов. Постепенно стереохимия с ее проблемами уступает место физико-химическим представлениям о химическом процессе.

Многое из того, что изучил и продумал Вант-Гофф в 1876—1878-х годах, он впоследствии изложил в двухтомном сочинении «Воззрения в области органической химии», опубликованном в 1878 (первый том) и в 1881 г. (второй

том). Молодой гений здесь выбирает путь для своих дальнейших исследований.

Книга «Воззрения в области органической химии» будет рассмотрена нами более подробно. Здесь следует лишь сказать, что она является своеобразным выражением творческого кризиса, происходившего в жизни Вант-Гоффа на рубеже 1870—1880-х годов. Этот кризис, по-видимому, не был трагическим. Однако если и не было полной потери поставленной ранее цели, то по крайней мере происходило ее заметное удаление — странный и неожиданный поворот научного пути.

Одним словом, мечта о возможной и скорой математизации химической науки, казавшаяся близкой к осуществлению с помощью развития структурных представлений, оказалась далекой от осуществления. Применение математики к рассмотрению структур, вопреки ожиданиям, давало либо тривиальные результаты, либо сталкивалось с такими трудностями, которые непомерно отдаляли получение конкретных результатов. Сейчас, в наше время, когда применение теории групп к решению проблем теоретической химии стало реальностью, становится особенно очевидным, какой огромный путь предстояло пройти науке, прежде чем удалось решить задачу, поставленную Вант-Гоффом.

Но молодой ученый не терял оптимизма и сохранял мужество. Оставаясь на почве реальных фактов, он не стремился «в лоб» штурмовать недостижимые высоты, а искал и находил обходные пути.

Эти пути были найдены с помощью применения к химии принципов теоретической физики вместе с тем математическим аппаратом, который был для этого разработан. Речь идет о кинетике химических реакций — прямого следствия кинетической теории материи, с одной стороны, и теории химического равновесия, опирающегося на термодинамику, — с другой.

В Утрехте Вант-Гофф пробыл около трех лет. «Я знаю Утрехт... со времени своего докторского экзамена, затем диссертации и ветеринарной школы, и хотя были... многие неудачи в попытках найти место, Утрехт всегда был моим излюбленным городом», — вспоминал впоследствии Вант-Гофф (цит. по [1, стр. 36]).

В Утрехте к Вант-Гоффу пришла известность. Такие ученые, как И. Вислиценус, А. Вюрц, Х. Бюис-Баллот,

своими благожелательными отзывами подняли авторитет Вант-Гоффа. Не без их влияния руководство нидерландских университетов изменило отношение к своему соотечественнику.

26 июня 1877 г. Амстердамский университет приглашает Вант-Гоффа в качестве лектора, а через год его избирают профессором химии, минералогии и геологии. Итак, Вант-Гофф — профессор университета, основанного в 1632 г., в стенах которого работали знаменитые нидерландские ученые.

С переездом в Амстердам связано большое событие в личной жизни Вант-Гоффа. В 1878 г. он сделал предложение девушке (дочери купца из Роттердама), которую давно любил. 27 декабря того же года состоялась их свадьба. Более 30 лет жена была его верным и любимым другом. Много лет спустя она будет рядом с ним, когда король Швеции вручит ее супругу диплом первой Нобелевской премии по химии. Но тогда, встречая новый, 1879 год, молодожены не могли и предполагать об этом. Они были счастливы и провозглашали тосты за успехи только что избранного профессора.

Первая его лекция 11 октября 1878 г. в Амстердамском университете была посвящена роли фантазии в науке.

Вступительная лекция Вант-Гоффа в Амстердамском университете представляет для биографов ученого первостепенный интерес. Она может быть поставлена эпиграфом ко всему его творчеству. Всеми своими дальнейшими трудами ученый как бы стремился доказать значение фантазии в науке.

Вант-Гофф начал свою лекцию словами: «Наука практична в высшем смысле этого слова. Если нужно достигнуть определенной цели, то легче *обойти* имеющиеся трудности, чем их *побороть*»; первое иногда возможно в том случае, когда последнее превышает наши силы. Все же мы вынуждены были бы ограничиться прямой борьбой с трудностями, если бы не было взаимной связи между тем, что есть и что должно наступить.

Эта взаимосвязь действительно существует; в общем виде ее называют связью между причиной и следствием. Наука ставит своей целью подробно изучить эту связь.

По этой причине я и назвал науку практичной в высшем смысле этого слова; она является большим вспомо-

гательным средством, при помощи которого окружающая среда подчиняется нашей воле.

В то же время это точнее определяет и нашу тему: роль фантазии при исследовании связи между причиной и следствием.

Фантазией мы будем называть способность представлять себе какой-либо предмет настолько ясно, что его частные свойства будут определяться так же полно, как при прямом наблюдении» (цит. по [6, стр. 150—151]).

Указанная лекция представляет собой исключительно живое и насыщенное фактами описание процесса научного исследования. Подчеркивая важную роль фантазии в науке, Вант-Гофф вместе с тем отмечает, что фантазия может носить двоякий характер и в своих здоровых проявлениях исключительно плодотворно влияет на успех познания. В то же время, когда она развивается в болезненном, патологическом направлении, она уводит ученого в область мистики и мифотворчества и оказывается губительной для науки.

«Я рассматриваю искусство размышлять,— говорил Вант-Гофф,— как здоровое проявление фантазии» (цит. по [6, стр. 156]).

Для того чтобы «о-се-ни-ло», по Вант-Гоффу, необходимо несколько условий (одаренность живым воображением, умение выбирать момент и объект наблюдения, использование нового инструмента), чтобы взаимодействие фантазии и наблюдаемых фактов могло привести к открытию. Изучив более 200 биографий ученых, Вант-Гофф привел в своей лекции яркие примеры, иллюстрирующие роль фантазии в научных открытиях. Во всех этих случаях он подчеркивал, что ученому необходимо «вначале вдохновение, а затем терпение».

Вант-Гофф отмечал, что «число людей, занимающихся научной деятельностью, все возрастает; прежде лишь непреодолимое стремление и исключительная одаренность могли преодолеть все трудности, стоящие на пути научного развития. В наши дни этот путь открыт и широк. Но именно следствием этого является то, что при возрастающем числе людей науки снижается средний уровень...

Научное открытие теперь стало не тем, что было раньше: оно стало подобно массовому обстрелу крепости со всех сторон, осторожному подъему на развалины и борьбе

за то, чтобы водрузить знамя при общем наступлении» (цит. по [6, стр. 163—164]).

В заключительной части лекции Вант-Гофф обращается к сравнению биографий двух выдающихся химиков — Л. Воклена и Г. Дэви. При этом он отмечает слова их биографа о том, что, несмотря на значительный вклад обоих ученых в развитие химии, их все же нельзя ставить на одну линию. Ибо «... один (Воклен.— *Авт.*) поставил свое имя в названии параграфов, другой же (Дэви.— *Авт.*) в титулах глав. Первый вел наблюдения при свете фонаря,... проникая в темные уголки, другой освещал большие области физики или химии горящим факелом». Закончив эту цитату, Вант-Гофф прибавляет от себя: «Эти слова кажутся мне наиболее подходящими для того, чтобы понять, что такое исследование без фантазии, когда и что может дать фантазия, если ее правильно используют» (цит. по [6, стр. 164]).

Именно таким мыслил себе Вант-Гофф идеал ученого, именно таким он был и сам.

В течение 18 последующих лет продолжалась педагогическая и научная деятельность Вант-Гоффа как профессора Амстердамского университета. Это был, пожалуй, самый плодотворный период в жизни ученого.

В университете Вант-Гофф создает свою лабораторию, у него появляются первые ученики. В Амстердам приезжают ученые из других стран, чтобы послушать его лекции и поработать в лаборатории под его руководством.

Так, весной 1894 г. в Амстердам к Вант-Гоффу приехал американский физико-химик К. Джонс. В своей книге «Новая эра в химии» (1913 г.) Джонс вспоминал: «Моей целью было изучение метода его исследования и манеры мышления...

Оказалось, что это был человек несомненно нервного темперамента. Последнее не оставляло сомнения уже по одному тому, насколько напряженно и концентрированно он работал. Он работал весь день в лаборатории, а ведь это были весенние каникулы в университете. Иногда говорят, что Вант-Гофф мало экспериментировал или же по крайней мере не публиковал результатов многих исследований. Последнее утверждение верно, но первое, по моим собственным наблюдениям, глубоко ошибочно. Вант-Гофф рассматривал экспериментальную работу, как и все другое, совсем не так, как это делают обычно. Он не ста-

вил опыты и не публиковал их результатов ради опытов самих по себе. Он рассматривал опыты как средство проверки обобщений. Он рассматривал экспериментальную работу скорее в свете дедукции, чем индукции. Я думаю, было бы возможно сказать, что многие результаты, полученные Вант-Гоффом, иногда не были им опубликованы, поскольку он не видел смысла в их публикации.

Следующий случай, происшедший в лаборатории Вант-Гоффа, может иллюстрировать особенность его мышления. Как раз перед этим Байер описал производные терпенов, оказавшиеся оптически активными, но, по его предположению, не содержавшие асимметрического углеродного атома. Я спросил Вант-Гоффа, что он думает об этом. Он ответил: „Мы должны набраться терпения, все встанет на свои места“. Так оно и получилось. Когда строение рассматриваемых соединений было окончательно изучено, то оказалось, что они содержат асимметрический атом углерода.

Мышление Вант-Гоффа было обобщающим. Он разъяснял другим, что в действительности означают полученные ими результаты, и это было редчайшей и ценнейшей чертой его мышления⁴. Он отличался скромностью, простотой и естественностью. То были три грации истинного величия. Он был истинным и сердечным другом, исключительно радушным к своим друзьям.

Вант-Гофф имел счастье, которого были лишены многие великие люди в течение своей жизни. Он смог видеть общее признание своих работ» [7, стр. 304—309].

Лекции отрывали ученого от лабораторного и письменного стола, но это не помешало ему выполнить ряд крупных исследований. Вант-Гофф был в расцвете творческих сил.

⁴ Однажды Эмиль Фишер пришел к Вант-Гоффу, показал ему пробирку и сказал: «Здесь соль, которая, согласно анализам, представляет виннокислый натрий, но она оптически неактивна, но весьма возможно, что она представляет собою смесь оптически противоположных отдельных солей. Какой же из обоих случаев имеет место? Может ли физическая химия ответить на этот вопрос? Аналитическая химия не может в данном случае дать ответ». Вант-Гофф сразу же ответил. «Да. При ничтожном прибавлении отдельной соли к рацемату точка плавления должна понизиться, а в случае прибавления к смеси — повыситься» [5, стр. 120].

В 1883—1884 г. он работает над книгой «Этюды по химической динамике», в которой излагает основы химической кинетики и термодинамики. В 1885—1886 г. он разрабатывает осмотическую теорию растворов.

В середине 1880-х годов началось научное сотрудничество и дружба Вант-Гоффа с С. Аррениусом [8]. Их сблизило следующее обстоятельство. 14 октября 1885 г. Вант-Гофф представил Шведской Академии наук свою работу, в которой был впервые сформулирован закон об осмотическом давлении растворов. Еще раньше Аррениус прислал Вант-Гоффу, к которому «питал величайшее почтение», свою докторскую диссертацию и получил в ответ на это длинное письмо (от 4 августа 1885 г.). В этом письме Вант-Гофф благодарил Аррениуса за присланную работу, а также за благоприятный отзыв о книге «Этюды по химической динамике».

С этого момента между Аррениусом и Вант-Гоффом завязалась оживленная переписка, в результате которой возникла дружба, продолжавшаяся до конца жизни Вант-Гоффа.

В письмах к Вант-Гоффу в 1887 г. Аррениус излагал план своих работ на время предстоящей заграничной командировки; он сообщал о намерении посетить Вант-Гоффа в Амстердаме в начале 1888 г. В этих письмах были изложены основные положения теории электролитической диссоциации и обсуждались многие стороны теории растворов еще до ее опубликования.

В письме от 7 апреля 1887 г. Вант-Гофф писал Аррениусу: «Ваш намеченный приезд в Амстердам будет мне крайне приятен, и предложенный Вами срок „начало 1888 г.“ вполне удобен и для меня, особенно если Вы приедете пораньше, чтобы я мог располагать частью каникул и вполне посвятить себя Вашим опытам. Необходимо также заранее договориться о плане Вашей работы, чтобы я мог сделать со своей стороны все нужные приготовления и Вы могли вполне хорошо использовать свое время; оборудование моей лаборатории — весьма простое, и может случиться, что как раз то, на что Вы рассчитываете для Ваших опытов, здесь отсутствует; этого не произойдет, если я заранее буду знать область Ваших исследований. Надеюсь, что Ваши здешние работы прольют свет на значение величины i , чем Вы хотите, видимо, заняться, судя по Вашему письму. Мысль кажется мне удобной и экспе-

риментальная проверка — многообещающей; как раз зимой были бы уместны одновременные опыты по определению электропроводности и понижения точки замерзания на одном и том же материале» [7, стр. 242—243].

В один из первых дней пребывания Аррениуса в Амстердаме Вант-Гофф спросил его: «Ну, как же обстоит дело с диссоциацией? Я сделал много вычислений, чтобы выяснить, действительно ли соли при разбавлении следуют закону действия масс, но ничего не получается» [9]. Аррениус ответил, что для проверки этой закономерности нужно взять в качестве объекта для эксперимента слабые кислоты. Вант-Гофф дал Аррениусу работу В. Оствальда, опубликованную в «*Journal für praktische Chemie*» и посвященную изучению влияния разбавления на степень диссоциации электролита [10], и таблицы логарифмов, которые потом подарил ему на память, и сказал: «Пожалуйста, будьте столь добры сами произвести эти вычисления». Аррениус быстро сделал подсчеты для нескольких слабых кислот и показал результаты, казавшиеся весьма ободряющими.

Однако Вант-Гофф поступил не так, как Оствальд, который объявил по поводу этого совпадения, что оно «весьма решительно говорит в пользу теории», и не так, как М. Планк, увидевший в том обстоятельстве, что второе приближение дает значительно лучшее согласие с теорией; он, по словам Аррениуса, на некоторое время заперся у себя в комнате, рассмотрел ход чисел, нашел согласие неудовлетворительным и вышел из комнаты, приказав своему ассистенту д-ру Л. Рейхеру приготовить «путем дробной перегонки самые чистые, какие только возможно, уксусную и масляную кислоты». Рейхер дистиллировал и дистиллировал, и вся лаборатория и он сам сильно и неприятно пропахли масляной кислотой. Он принес Вант-Гоффу плоды своего искусства. Но и это не помогло; через некоторое время Вант-Гофф испытал препарат в своей комнате способом, о котором Рейхер не имел никакого представления. «Дистиллируйте еще», — сказал Вант-Гофф своему пришедшему в отчаяние ассистенту. Через несколько дней была опубликована заметка Оствальда о «законе разбавления» [11]. Но Вант-Гофф заставлял дистиллировать еще и еще. Наконец, перегонку прекратили.

В результате этой работы Вант-Гофф написал великолепную статью, в которой доказал лучше, чем кто-либо

другой до или после него, применимость закона действия масс к слабым кислотам. В награду за верную службу имя Рейхера было поставлено рядом с именем Вант-Гоффа как соавтора статьи. Статья заканчивалась словами: «...было бы излишним указывать на прекрасное подтверждение, которое получает таким образом закон разбавления Оствальда; ни один случай обычной диссоциации не был проверен в столь широких пределах» [12].

4 августа 1889 г. Вант-Гофф писал из Амстердама С. Аррениусу:

«Мой чудесный г. доктор!

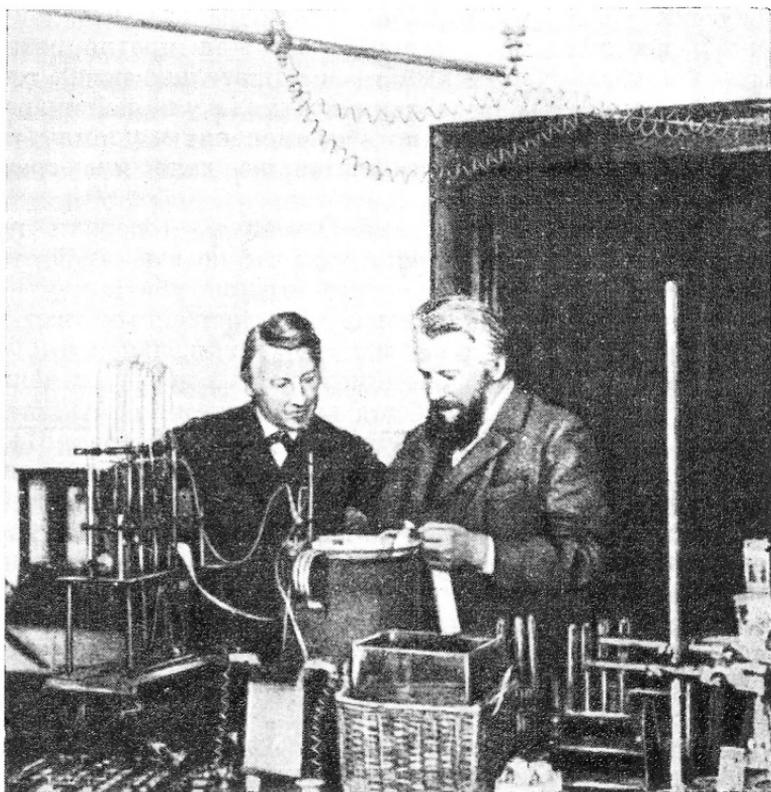
Искреннейшим образом благодарю Вас за повторный отчет и за поздравления, переданные также и моей жене, которая шлет Вам самый сердечный привет. Я с большой радостью узнал о том, что Вы с успехом занимаетесь различными работами; с благодарностью сообщаю о получении Ваших двух статей, на английском и немецком языках. Хотя я прочел с интересом и первую, но особенно меня заинтересовала вторая: это опять работа большого масштаба, из которой следует снова, что представление о разделении ионов в общих чертах оправдывается. Прошу Вас верить в самый горячий и дружеский интерес к Вашим достижениям со стороны Вашего соучастника по делу ионов» (цит. по [8, стр. 172—173]).

Весной 1886 г. Вант-Гофф получил письмо из Риги от профессора Оствальда [13] с просьбой быть соредактором нового журнала по физической химии. Вант-Гофф полностью одобрил идею Оствальда. Он также считал, что для успешного развития новой области науки необходим свой печатный орган.

В 1887 г. вышел первый том «*Zeitschrift für physikalische Chemie*» под редакцией Оствальда и Вант-Гоффа. В первом томе была опубликована классическая статья Вант-Гоффа «Роль осмотического давления в аналогии между раствором и газом».

В последующих томах не раз появлялись статьи и заметки Вант-Гоффа. На страницах журнала печатались яркие рефераты его работ, написанные Оствальдом. Удивительно, что при всем этом Вант-Гофф и Оствальд долгое время не были знакомы. Их первая встреча состоялась только летом 1890 г., когда Оствальд приехал к Вант-Гоффу в Амстердам.

В 1890 г. английские физики и химики (Ф. Фицдже-



Я. Вант-Гофф и В. Оствальд

ральд, С. Пикеринг, Г. Армстронг и др.), сторонники гидратной теории растворов, устроили в Лидсе специальное собрание Британской ассоциации содействия развитию науки, посвященное обсуждению новых теорий растворов. На это собрание были приглашены Вант-Гофф и Оствальд.

«Надеюсь, что для наших гостеприимных хозяев не будет обидным мое предположение, — писал Оствальд, — что они пригласили нас с доброжелательным намерением убедить, что мы заблуждаемся, и, дав нам хороший урок, с миром отпустить домой» [14, т. II, стр. 125].

Первоначально нападки на теорию электролитической диссоциации со стороны ее противников были очень резкими. Основным вопросом, вызвавшим горячую

дискуссию, было утверждение Фицджеральда, что допущение диссоциации не нужно. Возражая против этого, Оствальд сказал, что он «много лет тщательно искал точное выражение закона зависимости молекулярной проводимости от концентраций, пока применение к упомянутому явлению понятия диссоциации не дало мне сразу ключи к нему» [15, стр. 378].

«Первые дни,— вспоминал Оствальд,— говорили исключительно наши противники, так что до известной степени можно было бы думать, что мы уже убиты научно. Когда же после продолжительных и оживленных личных споров представители новых идей получили, наконец, слово даже на публичных заседаниях, картина сразу изменилась, так что мы могли расстаться с нашими хозяевами по-приятельски и не без триумфа» (цит. по [1, стр. 131]).

На одном из заключительных заседаний выступил Вант-Гофф. Его выступление было коротким, но весомым. Он высказал убеждение, что «надо признать разделение электролитов на ионы, которые благодаря огромным электрическим зарядам сильно отличаются по своим свойствам от свободных атомов. Именно это мешает тому, чтобы «теория электролитической диссоциации» Аррениуса тотчас была бы принята самым благоприятным образом» [15, стр. 412—413].

В конце 1890-х годов Вант-Гофф уверенно заявил, что теория Аррениуса «стала почти фактом» [16].

8 января 1894 г. Вант-Гофф приехал в Берлин, чтобы на заседании Берлинского химического общества сделать доклад «Как возникла теория растворов» [17]. На этом заседании присутствовали многие видные ученые (Г. Гельмгольц, Э. Фишер, В. Оствальд, В. Нернст). Сохранились интересные воспоминания американского физико-химика К. Джонса об этом докладе. В письме к Аррениусу он писал:

«Мой уважаемый друг!

Я приехал в Берлин вечером в понедельник, чтобы присутствовать в Берлинском химическом обществе на докладе проф. Вант-Гоффа о возникновении современной теории растворов. Так как Вы в большей мере отец этой теории, то, я думаю, Вам будет интересно получить краткий отчет о том, что происходило в этот вечер. Доклад, вероятно, будет полностью напечатан в ближайших „*Verichte*“.

Вначале он говорил об опыте Митчерлиха с хлористым аммонием в вакууме в сравнении с водой и затем перешел к осмотическим исследованиям Пфёффера. Далее он показал, каким образом законы газов могут быть, по-видимому, применены к разбавленным растворам. Отсюда, если закон Авогадро применить к разбавленным растворам, должны получиться некоторые следствия, как закон Гульдберга — Вааге. Затем он показал, что эти следствия действительно получаются. Он обратил внимание слушателей на ту часть теории, которая наиболее интересует Вас, а именно электролитическую диссоциацию как теорию, объясняющую аномальные на вид результаты.

Наконец, он разобрал диссоциацию воды, как ее вычислили по экспериментальным данным Оствальд, Бредиг и Аррениус, и указал на общее согласие результатов.

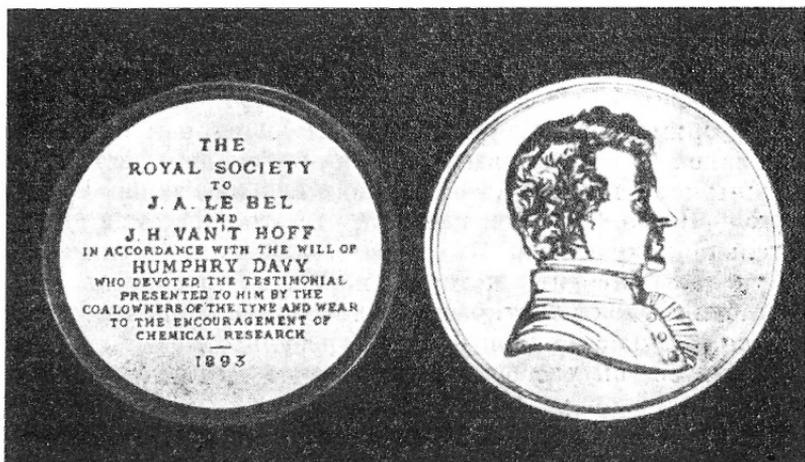
Главной характерной чертой доклада было стремление выводить заключения... Это было хорошо для физической химии, потому что здесь присутствовали многие, не слишком симпатизирующие новой гипотезе» [18].

Спустя два года (1896 г.) в одном из писем к Г. Тамману Аррениус писал: «Как обстоит сейчас с физической химией? Должно прийти что-то новое... все уже более или менее исчерпано, и ни одна душа уже не сомневается в ионах... Все согласны, что должно появиться что-то новое, в старой области ионов остался лишь один вопрос, требующий разрешения, именно: почему сильные электролиты не повинуются закону разбавления, и даже Вант-Гофф безуспешно трудился над этим вопросом. Чего же нужно ожидать нового? Нернст думает над металлической проводимостью, поиски Вант-Гоффа направлены в сторону газов. Я думаю, что у Вант-Гоффа правильное чутье...» (цит. по [8, стр. 102]).

Исследования Вант-Гоффа в 1890-х и последующих годах получили, однако, иное направление...

Но Аррениус был совершенно прав в оценке прогноза Вант-Гоффа. Уже через три года, в 1899 г., М. Боденштейн начинает серию систематических исследований кинетики газовых реакций. Как мы знаем, исследования в этом направлении привели к разработке современной теории цепных реакций, столь ценной своими теоретическими положениями и практическими выходами.

2 февраля 1888 г. Вант-Гофф получил из Лондона приятное известие. Химическое общество в Лондоне избрало



Медаль Г. Дэви, присужденная Ле Белю и Вант-Гоффу в 1893 г.

его почетным членом. Это было первое крупное международное признание его научных заслуг. В последующие годы многие академии наук и научные общества различных стран выбирают его своим иностранным и почетным членом. Так, 20 декабря 1889 г. он был избран почетным членом Немецкого химического общества в Берлине; 9 марта 1892 г.— иностранным членом Шведской Академии наук в Стокгольме.

3 ноября 1893 г. Королевское общество в Лондоне присудило Ле Белю и Вант-Гоффу медаль Г. Дэви за создание стереохимии.

29 декабря 1895 г. Вант-Гофф был избран почетным членом Петербургской Академии наук. В последующие годы почести, награды, приглашения занять кафедру, прочесть лекцию посыпались, как из рога изобилия. Но слава не портила Вант-Гоффа. Он оставался простым и добродушным. Юмор всегда преобладал у него над высокомерием. Вант-Гофф не был общительным человеком, у него мало было друзей, но и не было врагов. Он жил в мире химии замкнуто, размышляя о самых трудных ее проблемах. Обыденный мир редко нарушал этот настрой. Даже тогда, когда он шел с женой на музыкальный вечер, он говорил самому себе: «При хорошей музыке так приятно о многих вещах думать» [1, стр. 40].

Восемнадцать лет напряженной работы не могли не сказаться на здоровье ученого. Он чувствовал, что совмещать чтение лекций с исследовательской работой ему все труднее и труднее. В университете он должен был вести основной курс лекций, руководить практическими занятиями студентов и принимать у них экзамены. Во всем этом была определенная монотонность и однообразная повторяемость, которая его угнетала.

В 1895 г. в Амстердаме состоялся Конгресс естествоиспытателей и врачей. Открывая конгресс, его председатель Вант-Гофф произнес речь, в которой, в частности, говорил:

«Если распространение знания является государственным делом, то я думаю, что и умножение этих знаний есть также дело государства, и наряду с людьми, долгом которых является преподавание и которые могут заниматься исследованием, если у них остается время и охота, могут быть люди, первым долгом которых является исследование и которые должны преподавать лишь тогда, когда у них остается желание и время» (цит. по [1, стр. 41]).

Амстердамский университет не мог предоставить Вант-Гоффу возможность заняться только исследовательской работой. Такая возможность скоро ему представилась.

Весной 1894 г. Вант-Гофф получил официальное приглашение (его передал М. Планк) занять кафедру физики в Берлинском университете, освободившуюся после смерти физика А. Кундта. Однако Вант-Гофф вначале отказался от этого предложения.

Прошло еще два года. 30 января 1896 г. Вант-Гоффа избирают действительным членом Берлинской Академии наук. Как академик он мог посвятить себя научным исследованиям. Его ждало высокое материальное обеспечение, но, как скажет он впоследствии, «одни деньги не могут повлиять на уход из научной атмосферы, к которой мы однажды привыкли» (цит. по [1, стр. 48]).

17 марта 1896 г. Вант-Гофф прощался с Амстердамом, с университетом, со своими учениками. Перспектива независимого от университета существования и возможность заниматься любимым делом пересилили все трудности, связанные с переездом в другую страну. В Берлине начался новый период его деятельности, посвященный главным образом изучению стассфуртских солевых отложений. Совместно со своим сотрудником и другом В. Мейергоффером

он из года в год будет публиковать серию статей по этой проблеме.

Еще в 1889 г. ректор Лейденского университета Р. Ван-Беммелен в одной из своих лекций говорил: «Мне кажется, что намечается путь к исследованию и объяснению того, как происходило химическое образование в природе минералов и их выделение, а также как основные вещества и их соединения то накапливаются, то распространяются на земной поверхности, например известные стассфуртские солевые залежи». Этот путь избрал Вант-Гофф.

2 июля 1896 г.⁵ в Берлинской Академии наук Вант-Гофф произнес вступительную речь, в которой рассказал о начале своего творчества: «...Момент заставляет меня бросить взгляд назад, на свое собственное научное развитие и изложить Вам те цели, которые я преследовал. В 1870-х годах казалось твердо установленным, что химия свое глубокое математическое обоснование может получить лишь через атомную механику и что молекулы можно рассматривать как микроскопическую планетную систему, и мои первые попытки соединить химию и математику лежат в области атомной механики. Моя попытка к развитию или, вернее, к обоснованию пространственно-молекулярной формулы специально для углеродистых соединений находится в этой плоскости, но, как часто случается, главный результат лежал не в направлении опыта, и, таким образом, из положения атома в пространстве развилась не атомная механика, а стереохимия. Последняя при своем быстром развитии в органической области выдвинулась на первый план и перевела оптическое вращение, приписывавшееся прежде жизненной силе, в область неживых лабораторно-вспомогательных средств. Таким образом, был сделан шаг, но не тот, который привел к соединению с математикой... Однако ясно, что мост между химией и математикой стоит в совершенно иной плоскости, а именно: его перебрасывает механическое учение о теплоте и отчасти кинетическая теория... Явлениям диссоциируемого химического равновесия принадлежит теперь главный интерес. Для этих явлений на основании механической теории теплоты можно развить большую закономерность, которую опыт до сих пор блестяще оправдал, в

⁵ День, когда Берлинская Академия наук отмечает память своего основателя — Г. В. Лейбница.

частности для разбавленных газов и растворов... эта разработка имела фундаментальное значение. Давно известное осмотическое давление оказалось, таким образом, важной величиной, количественное отождествление которой с давлением газов позволило распространить все газовые законы... на растворы и воспользоваться ими для определения молекулярных весов растворенных тел. Когда затем, благодаря... представлению Аррениуса об электролитической диссоциации, этот взгляд на природу растворов получил дополнение, сразу нашлось широкое поле для новой работы, и физическая химия достигла невиданного до сих пор самостоятельного развития... Так возникли лаборатории для физической химии, в развитии которых я по мере сил пытался принять участие. Для химика, который постепенно привык заниматься больше физикой и математикой, большой институт не пригоден для работы; поэтому я вам чрезвычайно благодарен за предоставление возможности работы, исследования и прогнозирования в условиях, более мне соответствующих. В каком направлении я буду работать? Ясно, что соединение химии и математики остается моей главной целью... Прежде всего я хочу посвятить себя той части физической химии, которая занимается явлениями превращения, образованием солей двойного разложения... В особенности привлекает мысль о возможности применения ее к стассфуртской промышленности и геологии» (цит. по [4, стр. 141—142]).

В 1897—1900 гг. Вант-Гофф в Берлинском университете читал избранные главы по теоретической и физической химии. Эти лекции он издал тремя выпусками (соответственно в 1898 г., в 1899 г. и в 1903 г.). Они почти сразу были переведены на английский, французский и русский языки.

В Амстердаме Вант-Гофф, загруженный обязанностями профессора, редко имел возможность выезжать за границу для участия в научных конгрессах. Он выступал главным образом на съездах голландских естествоиспытателей и врачей. (Так, на одном из таких съездов в 1893 г. он сделал доклад «О физическом значении новейших течений в области физики и химии».) С переездом в Берлин ситуация изменилась. Он с удовольствием принимает приглашение участвовать в различных съездах и конгрессах.

В октябре 1898 г. Вант-Гофф прибыл в Стокгольм, чтобы принять участие в заседании, посвященном 50-ле-

тию со дня смерти Берцелиуса, труды которого всегда восхищали Вант-Гоффа.

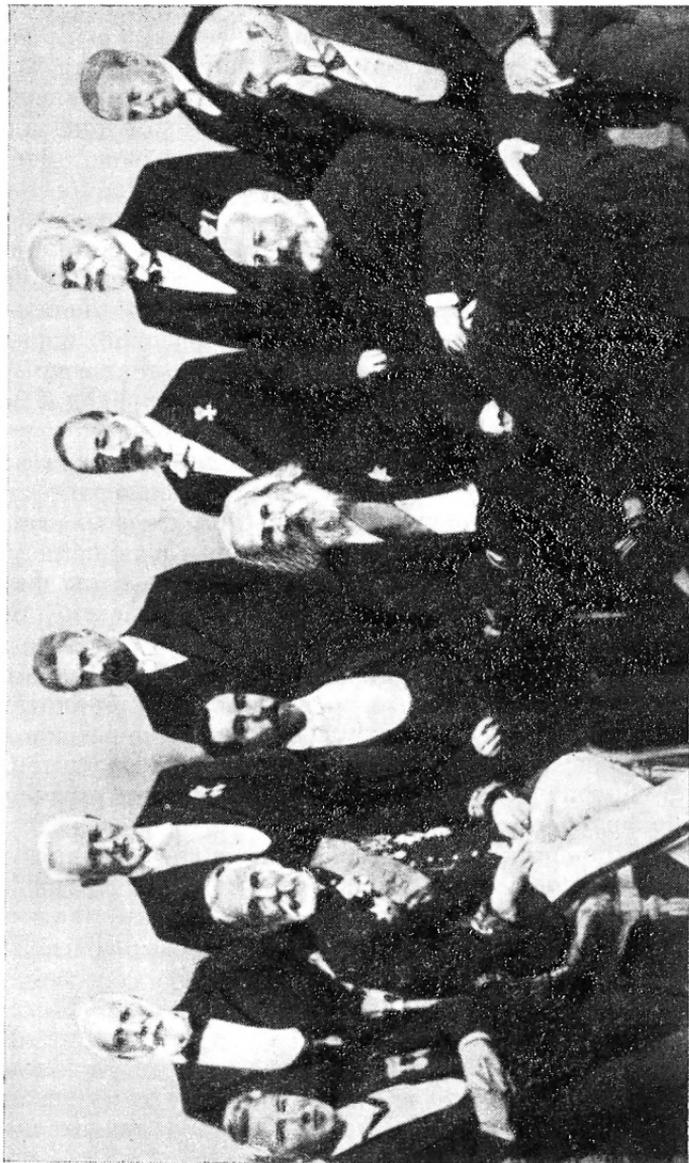
В Стокгольме состоялась теплая встреча с Аррениусом. В уютном кабинете на втором этаже особняка Аррениуса долго продолжалась задушевная беседа двух ветеранов физической химии. Вант-Гофф рассказал Аррениусу, что он готовит к изданию вторую часть лекций по физической химии, которые он читал в Берлинском университете. Первый выпуск этих лекций был опубликован в 1898 г. Подарочный экземпляр лежал на письменном столе Аррениуса.

В 1900 г. Вант-Гофф принял участие в работе Международного конгресса по физике в Париже. Здесь он выступил с сообщением о своих работах по солевым равновесиям. Вант-Гофф присутствовал на докладе Аррениуса, посвященном развитию теории электролитической диссоциации. Эта теория, — говорил Аррениус, — «доставила триумф чрезвычайно важной теории растворов Вант-Гоффа, устранив многочисленные „исключения“, противоречившие ей». Вант-Гофф не упустил случая посетить и Пантеон. Прошло 26 лет с того момента, когда 22-летний юноша стоял у могилы Наполеона и думал, какая судьба его ожидает. Да, прошло 26 лет, много достигнуто, растут дети, дочери уже невесты, но не всегда душа удовлетворена. Порой сильно тянуло в Роттердам, к отцу и матери, тянуло в любимый Шварцвальд. Но об этом можно было только мечтать. Он знал, что в Берлине скоро состоится торжественное заседание, посвященное 200-летию юбилею Берлинской Академии наук, на котором непременно надо быть. Ждали Д. И. Менделеева из России, с которым он хотел лично познакомиться⁶.

Не успели закончиться торжества в Берлине, как надо было собираться в Цюрих для участия в Съезде электрохимиков. Затем поездка в Аахен на 72-й съезд естествоиспытателей, где Вант-Гофф выступил с докладом о развитии точных естественных наук в XIX столетии⁷.

⁶ Научная переписка с Д. И. Менделеевым велась уже давно. В одной из своих статей Вант-Гофф писал: «Мы обратились в Санкт-Петербург к Менделееву с запросом, не имеется ли образца маманита, и при любезном содействии Курнакова (за что мы обоим приносим благодарность) получили желаемый образец под этикеткой „сходный с полигалитом минерал маманит из коллекции Гебеля“» [19, стр. 251].

⁷ Текст этого доклада приведен в Приложении 3.



Я. Вант-Гофф среди ученых — участников юбилейных торжеств в Берлине (1900 г.)

Сидят (слева направо): Я. Вант-Гофф, Ф. Бельштейн, В. Рамзай, Д. И. Менделеев, А. Байер, В. Косса.
Стоят (слева направо): А. Ладенбург, С. Иергенсен, Э. Гельмгольц, Г. Ландольф, К. Винклер, Т. Торн

В конце 1900 г. его избирают на 1901-й год Президентом Берлинского химического общества. Пожалуй, это был единственный случай, когда иностранный ученый занял высшее положение в этом химическом обществе.

6 февраля 1901 г. на заседании Союза немецких инженеров в Берлине Вант-Гофф выступил с интересным докладом «Цинк, гипс и сталь...» [20], в котором показал блестящий образец применения абстрактных выводов физической химии к решению технологических задач. Отталкиваясь от своей излюбленной идеи — аналогии физических и химических превращений, Вант-Гофф начинает с рассмотрения почти легендарного вопроса об оловянной «чуме». Раскрыв смысл этого превращения, представляющего собой не что иное, как разновидность фазового перехода, ученый убедительно показывает его аналогию с плавлением льда и кипением воды. Далее он переходит к рассмотрению более сложных многофазных и многокомпонентных превращений, стремясь одновременно не удаляться от конкретных технологических задач, в частности разбирается механизм превращения гипса при схватывании и обжиге. Заканчивает Вант-Гофф блестящим изложением диаграммы железо — углерод, где разнообразные типы фазовых переходов представляют широкие возможности для применения достижений физической химии.

В марте 1901 г. Вант-Гофф получил приглашение от Чикагского университета прочесть лекции на выбранные им темы. Он принимает это приглашение и пересекает Атлантику, чтобы увидеть Чикаго, Нью-Йорк, Балтимор, Ниагарский водопад. В университете Чикаго он прочел 8 лекций по физической химии⁸.

В путевой дневник он записывает свои впечатления и между прочим отмечает: «Америка еще молодая страна и гений народа только образуется, и через 50—100 лет Америка в ее научной области будет нам серьезным конкурентом» (цит. по [1, стр. 48]).

Конец 1901 г. стал знаменательным в жизни Вант-Гоффа. 10 декабря он получил телеграмму из Стокгольма от Шведской Академии наук с известием о присуждении ему Нобелевской премии по химии. Первым из химиков он был удостоен этой высокой чести. Он отправляется в

⁸ В 1903 г. вышел из печати их русский перевод под редакцией П. И. Вальдена.

Стокгольм, чтобы 13 декабря в Шведской Академии наук произнести свою Нобелевскую речь: «Осмотическое давление и химическое равновесие»⁹, а 18 декабря из рук шведского короля получить диплом Нобелевского лауреата...

Конец 1901 г. был радостным, но начало 1902 г. принесло ему большое горе. 16 апреля в возрасте 85 лет умер его отец. «Все теперь выглядит иначе,— пишет в своем дневнике Вант-Гофф.— Результаты моих работ мне самому редко давали удовлетворение, достигнутое вскоре теряло для меня значение, но отцу мои достижения часто доставляли наслаждение» (цит. по [1, стр. 50]). Через всю свою жизнь Вант-Гофф пронес нежную любовь и глубокое уважение к своим родителям. Вдали от родного дома он часто вспоминал своих родных, в кругу которых ему всегда было тепло и уютно. В письмах к матери и отцу в скромной, юмористической манере он подробно рассказывал о своей жизни, научных исследованиях, успехах. Письма ученого родителям — это яркие этюды из большой картины его жизни. Здесь и искренний восторг перед красотой природы и произведением искусства, и печальные нотки, и неудовлетворенность решением некоторых научных замыслов.

В мрачном настроении ехал Вант-Гофф в Лондон в конце марта, чтобы в Английском химическом обществе прочитать лекцию, посвященную Ф. Раулю («Raoult Memorial Lecture»). Английские химики во главе с его старым другом В. Рамзаем тепло встретили Вант-Гоффа. Он побывал в химической лаборатории Рамзая и был сильно удивлен условиями работы английского коллеги. Спустя некоторое время он говорил П. И. Вальдену: «...Не понимаю, как Рамзай вообще может работать в такой лаборатории».

В мае 1903 г. Вант-Гофф вновь в Англии — на сей раз в Манчестере, где принимает участие в заседании, посвященном столетию химической атомистики Дальтона.

По возвращении из Англии Вант-Гофф принял активное участие в работе Международного конгресса по прикладной химии в Берлине. Здесь он встретился со старыми друзьями. «Дом его был вообще гостеприимным центром для его друзей; и многие из его соотечественников посещали его, когда бывали в Берлине. Но и его сотрудники

⁹ Русский текст этой речи впервые публикуется в Приложении 2.

после серьезной работы находили отдых в обществе его семьи, причем всех поражала скромность хозяина и его стремление устроить все, что касалось будничной жизни, как можно проще. Кто думает, что в рабочей комнате Вант-Гоффа имелась большая библиотека, тот очень ошибается. Библиотеки постоянно производили на него угнетающее впечатление. Все те многочисленные книги и оттиски, которые ежегодно присылались ему авторами, он передавал в Публичную библиотеку. Каждый год он подвергал ревизии свое собрание книг, причем оставлялись лишь те книги, которые казались ему важными для текущей работы. Единственным журналом, полный комплект которого постоянно стоял в комнате, был „Zeitschrift für physikalische Chemie“» [1, стр. 51].

Если проанализировать список работ Вант-Гоффа за последние годы его жизни (1900—1911 гг.), то можно заметить, что, кроме статей и книг по солевым равновесиям, им написано большое число работ общего характера. К Вант-Гоффу, как высокоавторитетному ученому, обращались редакции различных журналов и энциклопедий с просьбой написать статьи, обзоры, некрологи.

9 декабря 1903 г. исполнилось 25 лет с момента защиты В. Оствальдом докторской диссертации в Дерпте. К этой дате ученики Оствальда издали юбилейный том «Zeitschrift für physikalische Chemie», открывающийся блестящей статьей Вант-Гоффа, в которой рассматривался 25-летний путь Оствальда в науке. В статье дана высокая оценка организаторской деятельности Оствальда. Вант-Гофф подчеркивал, что Оствальд не удовлетворяется тем, что сам приходит к новым идеям, но активно старается эти идеи привить другим. По этому поводу сам Оствальд писал: «В истории науки определенного периода мое имя тесно связано с именами Вант-Гоффа и Аррениуса, но это не потому, что нам принадлежат равные по значению открытия. В моей персоне был заключен организаторский фактор, без которого новая область не могла бы получить столь быстрого и богатого развития» (цит. по [21]).

Характеризуя свои отношения с Вант-Гоффом, Оствальд говорил, что «он (Вант-Гофф. — Авт.) знал, что я его считаю в нашем научном сообществе наиболее крупным ученым, и я знал, что в организационных и практических вопросах он признавал мое руководство» (цит. по [13, стр. 337—338]).

В конце 1904 г. Вант-Гофф написал статью для юбилейного сборника, посвященного шестидесятилетию Людвига Больцмана [22].

В 1904 г. Вант-Гофф вторично поехал в Соединенные Штаты Америки, чтобы принять участие в работе Конгресса по науке и искусству в Сан-Луисе. 22 сентября на физико-химической секции конгресса Вант-Гофф сделал доклад: «Отношение физической химии к физике и химии»¹⁰ [23]. На конгрессе он был в обществе своих старых друзей — В. Оствальда, Т. Ричардса, В. Банкрофта, С. Арениуса, В. Рамзая, А. Муассана и многих других.

2 октября 1905 г. в Мюнхене Вант-Гофф сделал доклад о музее Тейлера в Хаарлеме (Нидерланды). Этот музей был основан в 1778 г. и имел богатую коллекцию экспонатов по истории естествознания и техники. Для одного голландского журнала Вант-Гофф написал статью об этом музее. В ней он указывал на важное значение историко-научных знаний. Если бы была подготовлена серия жизнеописаний великих изобретателей и техников прошлого, то это, по его мнению, послужило бы прекрасным примером того, как совершались крупные открытия. Сам Вант-Гофф в своей небольшой библиотеке бережно хранил книги о великих ученых.

В начале 1905 г. подошли к концу многолетние исследования солевых равновесий. В 1905 г. Вант-Гофф подготовил и издал первую часть обобщающей итоговой монографии по этой проблеме. Уже в конце 1905 г. он стал задумываться над тем, какой новой темой ему следует заняться. Его давно привлекала загадка каталитических процессов, происходящих в живом организме. 29 ноября 1905 г. Вант-Гофф записывает в своем дневнике: «...синтетическое действие энзим следует, вероятно, искать в растениях» (цит. по [1, стр. 54]). Так начался последний, к сожалению, самый короткий период научной деятельности ученого, посвященный изучению действия энзимов. Для этой цели правительство предоставило Вант-Гоффу в Далеме (пригород Берлина) место для постройки лаборатории. Здесь, в маленьком домике, окруженном зелеными полями, Вант-Гофф мечтал организовать систематическое изучение условий обратимости ферментативных реакций. С этими процессами он связывал решение вопроса о син-

¹⁰ Текст этого доклада приведен в Приложении 4.

тезе веществ в организмах и, естественно, придавал этому большое значение [24]. Почему физико-химик заинтересовался данной проблемой? По-видимому, потому, что и в этой сфере можно было с успехом применить законы и теории физической химии. Мы уже знаем, что многое из того, что начинал и делал Вант-Гофф, было связано с его удивительным чутьем и ясным пониманием актуальности той проблемы, которая выдвигалась на передний край химической науки. Так было со стереохимией, химической кинетикой, теорией растворов, солевыми равновесиями.

На рубеже XIX и XX столетий, даже на фоне крупных событий в физике и химии, заметны были успехи биохимии. Здесь можно вспомнить слова Э. Гельмгольца, который в 1915 г. говорил: «Биохимическое направление в исследовании, уже принесшее прекрасные плоды, вероятно, займет в будущей органической химии господствующее положение; оно поставит органическую химию в более близкое соприкосновение с органической природой и в более тесную связь с физиологией» [25].

В этой многообещающей науке Вант-Гофф и хотел попробовать приложить свои силы.

В одной из своих статей Вант-Гофф писал: «Из теоретических соображений следует, что если фермент не претерпевает во время своего действия никаких изменений, то должно быть достигнуто некоторое положение равновесия, а не полное разложение субстрата и что, следовательно, синтетическая реакция также должна была ускориться. Основываясь на теории равновесия, мы вправе задать себе вопрос, не может ли под влиянием зимазы, при некотором превышающем известный предел давлении углекислоты, из спирта и углекислоты образовываться глюкоза; или не окажется ли трипсин в состоянии при условиях, предусматриваемых теорией равновесия, образовывать белки из тех продуктов гидролиза, которые он дает при обычных условиях» [26, стр. 2].

Последние годы жизни Вант-Гоффа были омрачены смертью его родных, друзей, коллег. Особенно тяжело перенес Вант-Гофф утрату верного своего сотрудника Мейергоффера, который умер в апреле 1906 г. В 1908 г. покончил жизнь самоубийством его зять — муж дочери Евгении, вскоре после этого умер младший брат Вант-Гоффа — врач. В дневнике Вант-Гоффа все чаще слышатся мрачные

нотки. «Когда я слышу удары голландских часов в коридоре, как теперь, то я думаю, сколько еще таких ударов я буду слышать до того, как сам уйду». Все чаще он возвращается к вопросу «скольких я еще переживу?» (цит. по [1, стр. 54]).

В начале 1907 г. Вант-Гофф заболевает туберкулезом легких. Каждое лето он лечится в санатории, но болезнь прогрессирует.

17 ноября 1908 г. Оствальд писал Рамзаю: «Сегодня я получил довольно мрачное письмо от Вант-Гоффа. Как Вы знаете, его легкое поражено. Его зять несколько месяцев назад застрелился, дочь осталась с несколькими детьми. Другая дочь вышла замуж в Балтиморе, старший сын стал студентом, в то время как младший еще не знает кем стать. Таким образом, вечер жизни Вант-Гоффа оказался более беспокойным, чем он заслужил это» (цит. по [27, стр. 233]).

15 февраля 1908 г. Вант-Гофф писал Аррениусу: «Дорогой друг! В санатории, который меня опять приютил, хорошо то, что можно сразу выполнять то, что нужно, ибо здесь решительно нечего делать, и, только что отдохнув от писания, приходится опять читать. Я сижу здесь главным образом, чтобы избежать простуды, так как я сейчас, если не считать незначительного катара, который впрочем носит специфический характер, опять стал нормальным человеком и даже опять перестаю быть доброжелательным. Меня очень радует, что Вальден имеет успех, он этого заслуживает, но только его статьи немного длиноваты; я охотно заполучил бы его в Берлин, хотя и Нернст превосходит. Меня очень радует и то, что и ты, и новостройки идете вперед, и что в твоей семье все обстоит так хорошо. Недавно я видел твою фотографию вместе с другими шведскими корифеями, я их всех узнал, только Ретциус вышел неудачно. Здесь я окончательно отредактировал новое издание расположения атомов и пишу сейчас, также окончательно, второй том о солях»¹¹ [29].

В 1909 г. исполнилось двадцать пять лет со дня создания Аррениусом теории электролитической диссоциации. По этому случаю 70-й том «*Zeitschrift für physikalische*

¹¹ Этот том был опубликован в 1909 г.

Chemie» был посвящен Аррениусу. Для этого тома Вант-Гофф написал специальную статью [28].

Тяжело больной Вант-Гофф пишет воспоминания о Г. Ландольте, который умер 15 марта 1910 г. Ландольт один из первых поддержал стереохимическое учение Вант-Гоффа, и между ними велась дружеская переписка с 1876 г.

11 декабря 1910 г. Вант-Гофф заносит в свой дневник: «...статья о „преподавании“ и „исследовании“ закончена¹². Последние силы» (цит. по [1, стр. 56]). Эти слова оказались пророческими. С 15 декабря он уже не вставал с постели. В январе 1911 г. Вант-Гофф выразил желание поехать на родину, чтобы в последний раз увидеть любимые места. Здесь он надеялся восстановить совершенно потерянный аппетит. Жена все приготовила к отъезду. Она еще не знала, как далеко зашла болезнь мужа. 24 февраля к ним приехал брат Вант-Гоффа — врач из Роттердама. «Мне, как врачу, было сразу ясно, что никакой надежды больше нет,... — вспоминал он. — Станным образом болезнь имела такое же течение, как и болезнь много лет тому назад умершей сестры, которую он так любил. В обоих случаях лишь слабое выделение мокроты, всегда без крови, лишь мало мучающий кашель, почти никакого пота ночью и регулярное, лишь маленькое повышение температуры. Сам больной прежде всего пожелал, чтобы я его исследовал. Я не мог от этого отказаться. Сделал это наиболее тщательным образом, так как мне было ясно, что он с интересом ждал от меня результата, и... было видно, что он сам еще окончательно не потерял надежды на выздоровление. Я его подбодрил, насколько мне это казалось допустимым. Я чувствовал себя некоторым образом вправе сделать это, так как опыт указывал, как продолжительны бывают такие состояния, хотя всегда можно ожидать внезапного и быстрого перехода... Мы проболтали целую часть утра, днем больной отдыхал... Как только стемнело и наступила ночная тишина, больной пришел в беспокойное состояние, начал говорить и делать незначительные, но непрерывные движения пальцами рук, которые у серьезно больных так характерны ночью, когда сознание у них более или менее затуманено.

¹² Статья была опубликована в юбилейном номере голландского журнала «de Ingenieur» в 1911 г.



Памятник на могиле Вант-Гоффа

В состоянии больного почти никаких перемен не произошло до вторника 28 февраля, когда, примерно около 2 часов пополудни, внезапно, после непродолжительного озноба, сильно поднялась температура, лицо сильно покраснело, дыхание стало сильнее...

Было ясно, что повторение припадка несомненно вызовет катастрофу. Мне поэтому было очень тяжело, когда больной на следующее утро настоял, чтобы я пошел в его

лабораторию, причем он самолично передал мне ключи. Я тщетно отказывался, ссылаясь на скверную погоду и на то, что дорога, которая вела с шоссе в лабораторию, грязна. Когда я из этого неприятного и совершенного с возможной быстротой путешествия вернулся, я нашел больного в припадке лихорадки, более сильном, чем в прошлый день... Но и в эти последние часы больной был избавлен от внешних мучений, так как вскоре он потерял сознание. Постепенно сердце переставало работать, дыхание становилось нерегулярным, и в тот момент, когда часы ударили 5, все было кончено, и я уверен, что переход от жизни к смерти был тихий, совершенно соответствующий тому единственному желанию, которое он высказывал в моменты сознания неизбежного» (цит. по [1, стр. 57—59]).

Вечером 1 марта 1911 г. Якоба Вант-Гоффа не стало.

Глава вторая

Сtereoхимия

В 1869 г. И. Вислиценус¹ установил, что существует две молочные кислоты одного и того же состава $C_3H_6O_3$.

Одна молочная кислота была обнаружена в кислом молоке (молочная кислота брожения), другая образуется в живой мышце при ее работе (мясомолочная кислота). Химические и физические свойства (температура плавления, давление пара, плотность, показатель преломления и др.) обеих кислот были совершенно одинаковы; они лишь по-разному вращали плоскость поляризации света (мясомолочная — по часовой стрелке, т. е. правовращающий изомер, а молочная кислота брожения — против часовой стрелки, т. е. левовращающий изомер).

Вислиценус полагал, что, «по всей вероятности», мясомолочная и молочная кислоты брожения представляют собой лишь «геометрически изомерные соединения». Ученый, однако, не высказал каких-либо представлений о более глубоком структурном различии этих кислот. Понятие «геометрическая изомерия» оставалось словом, не наполненным никаким конкретным физическим содержанием.

Изомерия молочных кислот послужила для Вант-Гоффа сигналом о несовершенстве принятой теории химического строения, «стартовой площадкой» для возникновения нового представления о пространственном строении молекул.

Можем ли мы воссоздать достаточно верную картину возникновения стереохимического учения? Рациональная

¹ Иоганн Вислиценус (1835—1902) — немецкий химик-органик. Профессор химии университетов в Цюрихе (1864—1870), Вюрцбурге (1872—1885) и Лейпциге (с 1885 г. до конца жизни).

реконструкция прошлого заключается здесь, впрочем как и во многих других подобных случаях, в органическом слиянии логического хода развития химии (назревшая потребность выяснить причины изомерии некоторых органических соединений, не объясненные теорией химического строения) с психологией научного творчества ученого. Этот контакт логики развития науки с индивидуальной психологией творчества ученого чаще всего и приводит к «вспышке гения», к скачку в познании окружающего нас мира, позволяющего с новой, более высокой позиции рассмотреть то, что изучалось ранее в рамках господствующей тогда теоретической концепции (теории химического строения).

Напряженная работа мысли Вант-Гоффа, все время думающего и ищущего решения загадки изомерии молочных кислот, в какое-то мгновение дала разряд — озарение.

Как пришло это озарение, мы не знаем. По-видимому, и сам Вант-Гофф был бы в затруднении точно передать то мгновение, ту «звездную минуту», когда у него родилась идея существования асимметрического атома углерода.

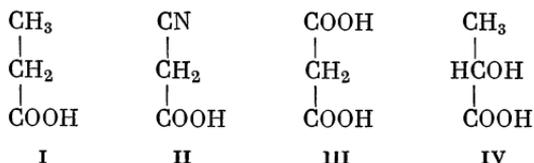
Мы знаем только, что она появилась у него, когда ученый прервал чтение статьи Вислиценуса «О строении молочных кислот» [3], чтобы «совершить прогулку, во время которой под влиянием свежего воздуха у него возникла мысль об асимметрическом атоме углерода» [1, стр. 62].

«Фраза из статьи Вислиценуса: „Факты вынуждают нас объяснить различие изомерных молекул с одинаковой структурной формулой различным положением их атомов в пространстве“ — запала мне в память, — писал Вант-Гофф, — и с тех пор я употреблял ее как девиз» (цит. по [2, стр. 63]).

Интерес к изомерии молочных кислот возник у Вант-Гоффа не случайно. В период, непосредственно предшествующий появлению стереохимической теории, молодой ученый уже успел опубликовать экспериментальный труд «О новом способе синтеза пропионовой кислоты» [4]. Это была его первая печатная статья, явившаяся результатом работы в лаборатории А. Кекуле в Бонне, она датирована 8 августа 1873 г. Продолжением этой статьи явились еще две публикации — о циануксусной и малоновой кислотах, датированные 8 октября и 16 ноября 1874 г. соответственно [5, 6]. Эти работы вошли затем в состав диссертации

ции Вант-Гоффа, защищенной им в Утрехте 22 декабря 1874 г. [7].

Отсюда становится понятным, что возникновение стереохимии проходило как бы на фоне интенсивных экспериментальных исследований в области классической органической химии. Объектом изучения при этом служили органические кислоты с тремя атомами углерода в цепи (I—III), именно поэтому интерес к одному из ближайших производных той же группы соединений — молочной кислоте (IV) — вполне понятен и оправдан.



Вместе с тем нельзя не отметить, что это обстоятельство было счастливым случаем в истории стереохимии, так как среди всего разнообразия органических соединений, известных в то время, трудно было подобрать более наглядный и простой пример связи между оптической активностью и асимметрией атома углерода (винные кислоты, моносахариды и другие соединения, содержащие больше одного асимметрического атома, представляли гораздо более сложные случаи) ².

Отмеченное обстоятельство, носящее чисто субъективный характер, сочеталось с объективной ситуацией, сложившейся в науке и оказавшейся весьма благоприятной для разработки стереохимических представлений.

Уже получили широкое распространение замечательные идеи Л. Пастера, связанные с его исследованиями винных кислот. Пастер ясно показал, что оптически деятельным соединениям отвечает особый тип изомерии, проявляющийся и в кристаллической форме. Французский ученый обобщил свои наблюдения и сделал попытку сопоставить открытое им явление с физической диссимметрией самих молекул. Однако ясного понимания того, как следует связать эту диссимметрию со структурной формулой, у него не было.

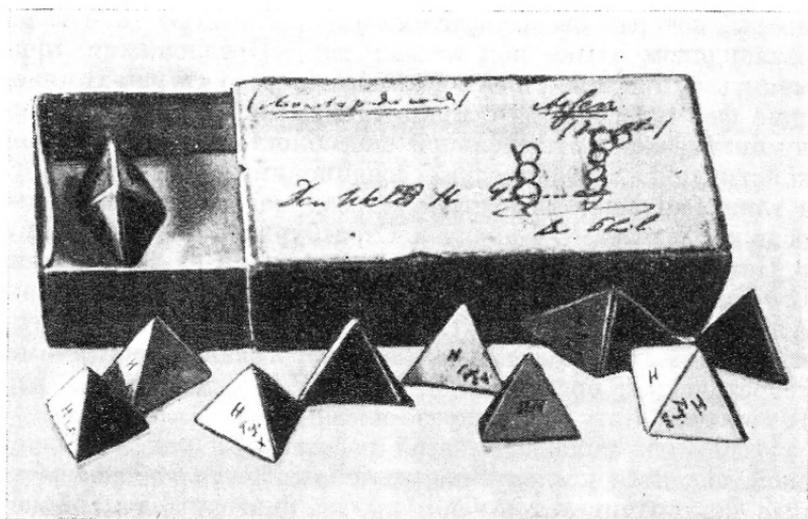
² К 1874 г. было известно всего лишь 20 оптически активных соединений, в которых содержался один или несколько асимметрических атомов углерода.

VOORSTEL TOT UITBREIDING
DER TEGENWOORDIG IN DE SCHEIKUNDE GEBRUIKTE
STRUCTUUR-FORMULES
IN DE RUIMTE;
BEGREVEN EN DAARMEI SAMENHANGENDE OPMERKING
OMTRENT HET VERBAND
TUSCHEN
OPTISCH ACTIEF VERMOGEN
EN
CHEMISCHE CONSTITUTIE
VAN
ORGANISCHE VERBINDINGEN.

UTRECHT. — J. GREVEN. — 1874.

Титульный лист работы Вант-Гоффа «Предложение применять в пространстве современные структурно-химические формулы вместе с примечанием об отношении между оптической вращательной способностью и химической конституцией органических соединений» (1874 г.)

Кроме Вислиценуса, о возможности существования физических различий при тождественности структурной формулы говорили многие ученые, среди которых следует упомянуть Э. Эрленмейера и Л. Кариуса. Однако их мысль шла по неверному пути, так как они стремились связать



Модели тетраэдрического атома углерода, изготовленные Вант-Гоффом (1874 г.)

различие в оптической активности с различной степенью полимеризации молекул органических веществ.

Если прибавить к сказанному загадку изомерии фумаровой и малеиновой кислот, то можно смело сказать, что к моменту, когда Вант-Гофф впервые задумался над пространственной структурой молекул, в науке накопился достаточно обширный, разнообразный и во многом весьма противоречивый материал. Все это способствовало тому, что Вант-Гофф стал прокладывать дорогу в неизвестное из любимого «строительного материала» — фантазии. Образы молекул сменялись один другим, пока в голове Вант-Гоффа, как искра, не зажглась идея *асимметрического атома углерода*, которая сразу позволила объяснить причину оптической изомерии. Чем дальше он размышлял, тем больше рождалась уверенность, что он находится на правильном пути.

Из этой идеи вытекало важное общее положение, что все соединения, содержащие асимметрический атом углерода, должны расщепляться на оптические антиподы. Вант-Гоффу потребовалось не так много времени, чтобы изложить все то, что он продумал, на 11 страницах бро-

шюры, которая была опубликована в сентябре 1874 г. на голландском языке под названием: «Предложение применять в пространстве современные структурно-химические формулы вместе с примечанием об отношении между оптической вращательной способностью и химической конституцией органических соединений»³. Эту брошюру, а также коллекцию моделей тетраэдрического атома углерода он послал А. Байеру в Страсбург, А. М. Бутлерову в Петербург, А. Гофману в Берлин, А. Кекуле в Бонн, Е. Франкланду в Лондон, И. Вислиценусу в Вюрцбург, А. Вюрцу и М. Берто в Париж, т. е. всем наиболее крупным химикам того времени, кто интересовался проблемами теоретической органической химии⁴ [8]. Интересно, что Г. Кольбе он эту брошюру не посылал.

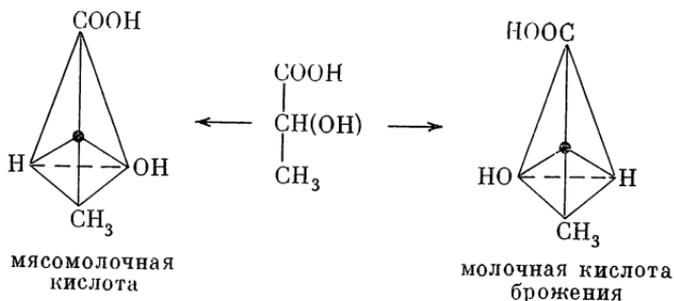
Основные положения этой работы, ставшей классической, сводятся к следующему. Отметив, что «общеизвестные конституционные формулы не пригодны для объяснения некоторых случаев изомерии», так как они не отображают пространственного расположения атома в молекулах, Вант-Гофф далее писал, что «теория приводится в согласие с фактами, если принять гипотезу, заключающуюся в том, что сродства атома углерода изображаются направленными к вершинам тетраэдра, в центре которого находится сам этот атом» (цит. по [2, стр. 41]). Из этого следовал вывод, что в случае, когда четыре сродства атома углерода насыщены четырьмя различными одновалентными группами $C(R_1R_2R_3R_4)$, т. е. когда речь идет об асимметрическом атоме углерода⁵, можно получить два, и только два, — подчеркивал Вант-Гофф, — различных тетраэдра, которые представляют собой зеркальное отражение один другого и «мысленно никак не могут быть совмещены, т. е. мы имеем дело с двумя структурными формулами изомеров в пространстве» (цит. по [2, стр. 41]).

Если углеродный атом связан с четырьмя различными заместителями, возможны две конфигурации, как, например, в молочной кислоте (CH_3 , H , OH и $COOH$):

³ По-видимому, в октябре 1874 г. Вант-Гофф перевел эту работу на французский язык и в том же году опубликовал ее в «Нидерландских архивах точных и естественных наук».

⁴ Отклик на свою работу Вант-Гофф не получил. Возможно, это было связано с тем, что она была написана на голландском языке.

⁵ Атом углерода, соединенный с четырьмя различными заместителями.



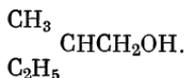
Далее в своей работе Вант-Гофф сформулировал основные положения новой теории:

а) «Всякое углеродистое соединение, которое вызывает в растворе отклонение плоскости поляризации, обладает асимметрическим атомом углерода...

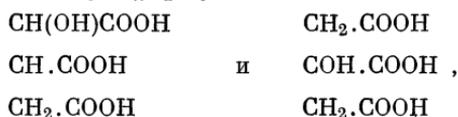
б) Производные оптически активных соединений теряют вращательную способность, когда исчезает асимметрия у всех атомов углерода, в противоположном случае она часто сохраняется» (цит. по [2, стр. 41—43]).

Эти фундаментальные положения о пространственном расположении атомов в молекулах, сформулированные Вант-Гоффом, легли в основу стереохимии.

Один из важных практических выводов новой теории заключался в том, что неактивные соединения, содержащие асимметрический атом углерода, должны расщепляться на оптически активные соединения. Этот вывод можно было использовать для установления структурных формул. Химики, таким образом, получили в руки средство «отдать предпочтение определенной формуле, что позволяет сделать выбор путей для синтеза» (цит. по [2, стр. 44]). На двух конкретных примерах Вант-Гофф показал плодотворность этого «средства». Оптически активный амиловый спирт может иметь лишь одну формулу



Для лимонной кислоты, не вращающей плоскость поляризации, из двух формул



по мнению Вант-Гоффа, следует предпочесть вторую формулу, не имеющую асимметрического атома углерода.

Вант-Гофф был в немалой степени удивлен, когда в ноябре 1874 г., т. е. через два месяца после публикации его брошюры, появилась статья Ж. Ле Беля «Об отношениях, которые существуют между атомными формулами органических тел и вращательной способностью их растворов».

Работы Вант-Гоффа и Ле Беля имели много общего. У авторов, однако, была различная точка зрения на пространственное строение двойной углерод-углеродной связи.

Одним из спорных был вопрос об оптической активности производных этилена. Ле Бель вначале считал, что производные этилена способны к асимметрии и, следовательно, могут быть оптически активными. Вант-Гофф же утверждал, что четыре атома или радикала, связанные с атомами углерода двойной связью >C=C< , будут находиться в одной плоскости, образуя симметричную оптически недеятельную молекулу.

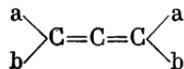
В конце концов восторжествовала точка зрения Вант-Гоффа: соединения с одной этиленовой связью оптической активностью не обладают.

Необходимо подчеркнуть, что Вант-Гофф и Ле Бель пришли к своим взглядам совершенно независимо. Хотя они и были знакомы друг с другом и, как мы знаем, даже работали некоторое время в одной лаборатории, тем не менее никаких разговоров и дискуссий по поводу стереохимии между ними не было. Об этом со всей определенностью свидетельствуют исторические документы и собственные слова ученых. Очень важно отметить, что неизбежные при всяком одновременном открытии трения и недоразумения приоритетного характера практически свелись здесь к минимуму. История утверждения стереохимии представляет образец научных взаимоотношений, проникнутых чувством обоюдного уважения и чуждых духу мелочного соперничества.

В 1875 г. Вант-Гофф закончил подготовку нового, дополненного издания своей брошюры на французском языке «Химия в пространстве». В том же году появилась его статья «Изомерия и расположение атомов», в которой особо подчеркивалось, что новое учение устанавливает соответствие между относительным положением атомов в пространстве и числом изомеров. «Определение такого

положения при помощи изомерии есть независимый принцип», — указывал Вант-Гофф.

На примере соединений алленового типа



он показал, что соединения обладают асимметричным строением и должны поэтому иметь правую и левую формы, даже при отсутствии асимметрического атома углерода. Вант-Гофф назвал это вторым случаем асимметрии, обусловленной асимметричным строением молекулы в целом. Последующие исследования убедительно доказали правильность этого заключения.

Опубликовав в мае 1875 г. брошюру «Химия в пространстве», Вант-Гофф стремился вызвать обсуждение своих взглядов. В предисловии к своей работе он об этом писал: «Но того, что я так желал, — обсуждения, дискуссии, увы, я так и не дождался. Всякая новая гипотеза, если позволительно мне применить это название, должна пройти две четко разграниченные фазы: речь идет в первую очередь о том, чтобы увидеть, представляет ли она в своем истолковании уже известных фактов преимущество перед уже существующей гипотезой; и затем, если она здесь оправдалась, надо еще, чтобы опыт показал справедливость ее предвидений» (цит. по [2, стр. 55]).

Казалась бы, новое учение могло рассчитывать на благоприятный прием, ибо оно являлось логическим развитием структурного учения. Однако новая концепция была встречена весьма прохладно, а некоторыми авторитетными учеными — откровенно скептически. Особенно поразительно то, что А. М. Бутлеров не проявил интереса к идеям Вант-Гоффа⁶. Между тем, за 12 лет до Вант-Гоффа, в 1862 г., он высказал мысль о возможности тетраэдрического строения атома углерода. В 1863 г. А. М. Бутлеров в статье «О различных объяснениях некоторых случаев изомерий» писал: «Я не верю, что невозможно, как это думает Кекуле (*A. Kekule. Lehrbuch... Bd. 1, S. 158*), представить на плоскости положение атомов в пространстве: очевидно, что это можно сделать с помощью математических формул, и надо надеяться, что законы, которые управляют образо-

⁶ В курсе лекций по органической химии, читанных им в Петербургском университете в 1883—1884 гг., Бутлеров только мимоходом упомянул имя Вант-Гоффа в связи с вопросом об изомерии винных кислот.

ванием химических молекул, со временем найдут свое математическое выражение. Я также не верю, в отличие от Кольбе, что, признав существование атомов, мы никогда не сумеем определить их положение в пространстве» [9].

В 1867 г. А. М. Бутлеров отмечал, что «молекулярная диссимметрия является причиной изомерии вещества — изомерии весьма тонкой, обнаруживающейся почти только гемиздрией и различием отношения к поляризованному лучу».

Поразительно и то, что Кекуле, использовавший в 1867 г. модель атома углерода, в которой четыре единицы сродства расположены в направлении гексаэдрических осей, оканчивающихся в плоскостях тетраэдра⁷, не принял идею Вант-Гоффа и не пользовался ею в своих работах [10].

Но, может быть, не было ничего удивительного и поразительного в этом отношении к новой теории. Такая реакция имеет свои причины, которые заключались в том, что гипотеза молодого малоизвестного ученого показалась многим очень абстрактной. В самом деле, известной абстракцией были уже структурные формулы. Стереохимия породила пространственную модель молекулы. Вант-Гофф сам признавал, что его теория — это «шаг в область гипотез».

В 1873 г., т. е. за год до появления работы Вант-Гоффа, его соотечественник физико-химик И. Ван-дер-Ваальс опубликовал свою классическую работу «О непрерывности газообразного и жидкого состояния». Впоследствии он писал, что «когда я начинал работать, у меня было такое впечатление, что я почти один придерживался мнения о реальности существования молекул». Конечно, это было далеко не так. Но недоверие к атомам и молекулам со стороны некоторых химиков и физиков еще существовало.

Для понимания ситуации следует отметить еще одно важное обстоятельство. В конце 1860-х — начале 1870-х годов учение Кекуле о постоянной валентности подверглось серьезной критике. Открытие периодического закона (1869 г.), изучение природы «атомных» и «молекулярных» соединений, развитие учения о взаимном влиянии атомов — все это, как и многое другое, утверждало в химии представление о переменной валентности.

⁷ Впервые модель углеродного тетраэдра была применена для объяснения конкретного случая изомерии дибромэтанов в 1869 г. в работе итальянского химика Э. Патерно, к которой не был проявлен в то время какой-либо интерес.

Модель тетраэдрического атома углерода родилась, таким образом, в атмосфере недоверия к учению о постоянной валентности и незнания природы химического сродства⁸. Это, однако, не помешало Вант-Гоффу не только принять идею четырехвалентности атома углерода и равноценности каждой связи, но и пойти гораздо дальше. Он построил тетраэдрическую модель атома углерода с четырьмя *одинаковыми связями*, направленными к углам тетраэдра, центр которого занят самим атомом углерода.

Такое конкретное моделирование, основанное на представлениях о постоянной и направленной валентности, считалось в то время слишком смелым и казалось беспочвенной фантазией. Отсюда становится понятным, почему к стереохимическому учению было проявлено явное недоверие. Вскоре раздалась публично резкие насмешки.

В 1875 г. на заседании Парижского химического общества с критическими замечаниями в адрес Вант-Гоффа выступил М. Бертло⁹. Он высказал мнение, что могут существовать оптически деятельные вещества, которые, однако, не содержат асимметрического атома углерода. В качестве примера он приводил стирол $C_6H_5CH=CH_2$, который не содержит асимметрического атома углерода. Из опытных данных было известно, что синтетический стирол

⁸ В. Лоссен, например, в 1880 г. мотивировал свою критику взглядов Вант-Гоффа именно тем, что раз нельзя сказать ничего определенного о том, что собственно представляет собой единица сродства, то, следовательно, нельзя строить модель распределения сродства в пространстве. «Мы, химики, ждем, что нам ясно скажут, что такое единица сродства, раз мы уже изображаем ее положение в пространстве» [11].

Современная квантовая химия теоретически обосновала стереонаправленность плотности валентных электронов.

⁹ Марселен Бертло (1827—1907) — французский химик и политический деятель. Профессор Коллеж де Франс. Член Парижской Академии наук. Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук. Автор многочисленных работ по органической химии, термохимии и агрохимии. Особую ценность имеют работы по синтезу органических соединений. Впервые синтезировал основные компоненты животного жира — стеарин, пальмитин и олеин. Осуществил синтез ацетиленов из углерода и водорода. Из ацетилена получил этилен, этан и бензол, показав своими синтезами генетическую связь жирного и ароматического рядов. Провел обширные калориметрические измерения. Выдвинул «принцип максимальной работы», сыгравший, несмотря на его неточность, положительную роль в развитии термохимии. Автор работ по истории химии. См.: Ю. С. Мусабеков. Марселен Бертло. М., «Наука», 1965.

неактивен, но полученный из стиракса — оптически активен. Бергто, однако, ошибся, ибо полученный из стиракса стирол, как показал Вант-Гофф, обязан своей активностью примеси оптически активного соединения $C_{10}H_{16}O$ [12].

Сила новой теории как раз и заключалась в том, что с ее помощью были уточнены опытные данные об оптически активных органических соединениях, будто бы не содержащих асимметрического атома углерода. После повторной проверки неизменно оказывалось, что активность этих соединений определялась либо содержащимися в них примесями, либо тем, что заключение об отсутствии в их составе асимметрического атома углерода было ошибочным.

В 1875 г. стереохимические работы Вант-Гоффа получили поддержку Вислиценуса, труды которого, как уже говорилось, в значительной степени стимулировали создание самой стереохимической концепции. Ознакомившись с брошюрой «Химия в пространстве», Вислиценус в ноябре 1875 г. писал Вант-Гоффу: «Ваша теоретическая разработка доставила мне большую радость, и... я не только вижу в ней чрезвычайно остроумную попытку объяснения до сих пор непонятных фактов, но и верю также, что она в нашей науке во многих случаях даст совершенно новые импульсы и поэтому приобретает эпохальное значение» (цит. по [2, стр. 57]). Эти слова, как мы увидим далее, полностью оправдались.

В 1877 г., по предложению Вислиценуса, было осуществлено немецкое издание брошюры Вант-Гоффа «Химия в пространстве»¹⁰. В предисловии к этому изданию Вислиценус писал, что он «сам открыто высказался за необходимость предоставить химии право пользоваться геометрическими представлениями для разъяснения строения молекул углеродистых соединений. Но тем, что этот шаг был совершен вполне определенно и в высшей степени удачно, мы обязаны Вант-Гоффу» (цит. по [2, стр. 58]).

По словам немецкого химика В. Мейера, «мужественным и последовательным проведением идей Вант-Гоффа Вислиценус в значительной степени содействовал развитию

¹⁰ Немецкое издание вышло под таким названием: «Расположение атомов в пространстве докт-ра Я. Г. Вант-Гоффа; перевод на немецкий язык монографии „La chimie dans l'espace“ докт-ра Ф. Германа, ассистента сельскохозяйственного института в Гейдельберге с предисловием докт-ра Иоганна Вислиценуса, профессора химии университета в Вюрцбурге».

органической химии и раскрыл для экспериментального исследования область, которая до того обходилась с осторожностью, граничащей с боязливостью» (цит. по [1, стр. 81]).

К Вислиценусу присоединился А. Вюрц, который в письме Вант-Гоффу (1877 г.) писал: «Я с вниманием и интересом прочитал Вашу „Химию в пространстве“, и, что бы о ней ни говорили Бертло, а также Кольбе..., я считаю, что в ней есть новая жизнь, в которую хорошо вступить, конечно, с осторожностью, но с настойчивостью, которую оправдывают полученные уже результаты» (цит. по [1, стр. 84—85]).

В 1877 г. немецкий химик Г. Кольбе опубликовал статью «Приметы времени», полную оскорбительных высказываний в адрес Вант-Гоффа. Вот отрывок из этой статьи ученого, выступающего против «натурфилософов» — сторонников структурных и стереохимических представлений в химии: «В недавно напечатанной статье я указал на отсутствие общего и основательного химического образования как на причину упадка, наблюдаемого теперь в химических преподаваниях в Германии. Этот недостаток, которым во вред науке страдает значительное число наших профессоров химии, вызывает размножение приверженцев натурфилософии, желающей казаться ученой и плодотворной, в действительности же тривиальной и бессмысленной. Побежденная пятьдесят лет тому назад духом чистого исследования природы натурфилософия в настоящее время снова выпущена псевдоестествоиспытателями из чулана, предназначенного для хранения отбросов человеческого ума. Нарядив эту кокетку в модные одежды и покрыв лицо ее белилами и румянами, они хотят провести ее в порядочное общество, в котором для нее нет места. Кому эти опасения покажутся преувеличенными, пусть прочтет (если может) недавно вышедшие фантастические сочинения господ Вант-Гоффа и Германа (перевел работу Вант-Гоффа на немецкий язык. — *Авт.*) о расположении атомов в пространстве. Я умолчал бы об этом труде, как и о многих других, ему подобных, если бы один выдающийся химик (И. Вислиценус. — *Авт.*) не оказал этой затее своего покровительства, восхваляя ее как научную работу. Некому доктору Вант-Гоффу, занимающему должность в Утрехтском ветеринарном училище, очевидно, не по вкусу точные химические исследования. Он счел более приятным сесть на Пегаса

(вероятно, взятого напрокат из ветеринарного училища) и поведать в своей „Химии в пространстве“ о том, как представляются ему, взобравшемуся благодаря смелому полету на химический Парнас, атомы, расположенные во Вселенной».

Кольбе не считал нужным вникать подробно в содержание и критически анализировать отдельные положения работы Вант-Гоффа, так как в ней, по его мнению, «игра фантазии совершенно лишена реальной основы и непонятна для трезвого исследователя». Его поразило, как может начинающий ученый из ветеринарной школы так смело пытаться ответить «на высочайшие проблемы химии, которые, пожалуй, никогда и не будут решены, особенно вопрос о пространственном расположении атомов». Кольбе было совершенно непонятно, как мог Вислиценус серьезно рекомендовать к публикации и написать введение к «пустой спекуляции», т. е. работе Вант-Гоффа.

К концу своей статьи глава кафедры химии Лейпцигского университета был настолько рассержен, что, подобно верховному судье, отлучил Вислиценуса от науки, так как он «перестал быть точным естествоиспытателем и перешел в лагерь зловещей памяти натурфилософов, которых лишь очень тонкая перегородка отделяет от спиритов» (цит. по [13, стр. 211]). Этот резкий выпад маститого ученого был опубликован в широко распространенном «*Journal für praktische Chemie*» [14]. Однако попытка Кольбе опорочить Вант-Гоффа и Вислиценуса и на их примере покончить с «натурфилософами», т. е. сторонниками теории химического строения, и стереохимией, не увенчалась успехом. Она не вызвала даже удивления, а только сожаление за высокомерную брань.

В статье «О связи между оптической активностью и строением», опубликованной в 1877 г. [15], Вант-Гофф с достоинством ответил Кольбе следующими немногими словами: «Тому, кто считает, что химик не должен трудиться над разработкою теории, потому что неизвестен и служит в ветеринарном училище, тому, кто не находит достойным приветствовать представителя нового воззрения (может быть, ошибочного), так же, как герои Гомера приветствовали своих врагов перед боем, тому, — хотя бы это и был такой заслуженный муж, как Кольбе, я отвечаю, что такое поведение, к счастью, не может быть знамением времени, а лишь служит для познания отдельного лица» (цит. по [1,

стр. 32—33]). Два года существования стереохимии позволили Вант-Гоффу уверенно заявить, что «о теории, которой не противоречит ни один опытный факт, можно судить в дальнейшем только после экспериментальной проверки» (цит. по [2, стр. 59]).

Мы видим, что Вант-Гофф непреклонно стоял на своих позициях и верил, что научное сообщество химиков примет его новые идеи. Призыв Кольбе остановиться на старом и преградить путь новым гипотезам был отвергнут. «Авторитетный» консерватизм был безжалостно отброшен.

В 1884 г. В. Оствальд опубликовал «Открытое письмо Альбрехту Рау», в котором писал: «Большой задачей химии является в настоящее время выяснение расположения химических связей, решение проблемы, насколько их качество зависит от природы и расположения атомов в соединениях. Открытие изомерии принесло признание влияния расположения атомов на свойства соединений; анализом этих влияний более или менее непосредственно занимается большинство химиков-экспериментаторов.

Перед Вами здесь стоит преграда: атомы не могут занимать никакого места, так как они, согласно Вашим взглядам, являются только понятиями. Для современного химика, напротив, встает проблема: так как одни и те же элементы в равном числе и количестве могут образовывать разные вещества, то способ соединения их может быть различным. Если мы представим себе вещество расчлененным на атомы, то эти атомы должны быть расположены различно, так, чтобы они могли при равном числе и одинаковой природе образовывать различные вещества. Последними элементами материальности вообще являются для нас пространство, время и масса, а так как у изомеров массы равны, то пространство и время остаются единственными элементами определения, в которых выявляется различие, т. е. изомеры могут отличаться только пространственным расположением и скоростью движения атомов. Задача эта трудная, но не неразрешимая. Каждый химик, который стремится ответить себе на вопросы структуры, работает над их разрешением... Вы считаете исследование пространственного расположения атомов в молекуле ненаучным, т. е. невозможным, в то время как я не знаю более высокой цели химии» [16].

В то время, когда Оствальд писал эти слова, уже ряд видных химиков видели в стереохимии «высокую цель

химии». За Вислиценусом и Вюрцем новую идею Вант-Гоффа признали известные немецкие химики: Г. Ландольт, А. Байер¹¹ и Э. Фишер¹², которые применили ее как рабочую теорию в своих исследованиях. В речи, посвященной памяти Вант-Гоффа, Фишер говорил о большом впечатлении, которое произвела на него самого и на его учителя Байера брошюра Вант-Гоффа «Химия в пространстве». «Однажды, — говорил Фишер, — Байер пришел в лабораторию с брошюрой Вант-Гоффа в руках, со словами: „Вот опять появилась новая действительно хорошая мысль в нашей науке, она, наверное, принесет богатые плоды“. Рассматривая модели и сравнивая их со структурными формулами, могли и мы, молодые химики, сразу убедиться в преимуществах новой теории, которая с тех пор часто бывала темой наших разговоров» [17].

Первоначально у химиков вызывало улыбку утверждение Вант-Гоффа и Ле Беля о возможности расщепления всех неактивных веществ, содержащих асимметрические атомы углерода. Однако скоро снисходительные усмешки уступили место искреннему удивлению, когда Ле Бель начиная с неактивного амилового спирта в 1878 г. провел серию опытов по расщеплению инактивных спиртов с помощью пастеровского метода.

В конце 1870-х — начале 1880-х годов было экспериментально подтверждено, что органические соединения, содержащие хотя бы один асимметрический атом углерода, оптически деятельны; это было доказано на примере яблочной кислоты и других соединений. Удалось убедительно показать, что соединения, не содержащие асимметрического атома углерода (стирол и янтарная кислота), оптически недеятельны.

Было также установлено, что кажущиеся исключения из этого правила объясняются либо тем, что происходит внутренняя компенсация двух асимметрических атомов

¹¹ Адольф Байер (1835—1917) — немецкий химик. Профессор Страсбургского и Мюнхенского университетов. Ему принадлежат замечательные синтезы органических соединений, в том числе синтез индиго — важнейшего природного красителя. Исследовал реакции конденсации. Изучил многие классы органических соединений. Лауреат Нобелевской премии (1905 г.). См.: *K. Schmoltz. Adolf von Baeyer. Stuttgart, 1952.*

¹² Эмиль Фишер (1852—1919) — немецкий химик, ученик А. Байера. Профессор ряда немецких университетов, в том числе уни-

углерода, либо тем, что неактивное соединение является рацемической смесью, т. е. смесью, содержащей равные количества обоих оптически активных антиподов. Большое впечатление произвела работа А. Ладенбурга, который в 1886 г. расщепил синтетический неактивный каниин на его активные компоненты, из которых d-каниин оказался идентичным с естественным алкалоидом.

В конце 1880-х годов некоторые представления о стереохимии уже можно было встретить на страницах учебных руководств по химии¹³.

Однако полностью лед недоверия к новой теории не растаял. В работах Р. Фиттига, Э. Эрленмейера, Р. Аншютца даже высказывалось мнение, что химикам нет необходимости прибегать к гипотезе, предложенной Вант-Гоффом.

Ситуация заметно изменилась лишь после того, как Байер и Вислиценус с успехом применили стереохимические представления в своих теоретических и экспериментальных исследованиях.

Байер в 1885 г. считал необходимым «обсудить пространственные отношения углеродного атома, что до сих пор делалось редко, как, например, это имеет место в случае закона Ле Беля и Вант-Гоффа, и встречало многочисленные возражения». «Между тем, я надеюсь, — писал Байер, — простая связь, которую можно установить с помощью подобных соображений между взрывчатостью ацетилена и законом циклообразования, побудит специалистов преодолеть неприязнь к такого рода рассуждениям и признать необходимость дальнейшего развития нашей области в этом направлении» (цит. по [19, стр. 212]).

верситета в Берлине (с 1892 г.). В 1899 г. был избран членом-корреспондентом Петербургской Академии наук. Наиболее важными направлениями исследований Фишера была химия пуринов, сахаров, аминокислот, полипептидов и белков. Большое значение имел вклад Фишера в химию трифенилметановых красителей, гидразина и индола, пепсидов и дубильных веществ, а также в химию ферментов. Лауреат Нобелевской премии (1902 г.).

¹³ В 5-м издании «Основ химии» (1889 г.) Д. И. Менделеев, например, писал: «С 70-х годов появилось и год от года усиливается направление, стремящееся постичь действительное пространственное распределение атомов в частицах благодаря усилиям Ле Беля (1874 г.), Вант-Гоффа (1874 г.) и Вислиценуса (1887 г.), употребленным для объяснения случаев изомерии... Направление это должно считать обещающим многие результаты для химической механики» [18].

Байер суммировал установленные к тому времени общие положения классической теории валентности и стереохимии относительно природы углеродного атома. Эти положения сводились к следующему.

I. Углеродный атом, как правило, четырехвалентен.

II. Его четыре валентности равноценны между собой.

III. Эти четыре валентности равномерно распределены в пространстве и соответствуют углам правильного тетраэдра, вписанного в шар.

IV. Атомы или группы, присоединенные с помощью этих четырех валентностей, не могут сами по себе обмениваться друг с другом местами. Доказательство: имеются два a, b, c, d-тетразамещенных производных метана...

V. Углеродные атомы могут соединяться друг с другом 1, 2 или 3 валентностями.

VI. Эти соединения образуют либо открытые, либо циклоподобные замкнутые цепи» (цит. по [2, стр. 102]).

К этим «почти общепринятым» шести положениям Байер добавляет:

«VII. Четыре валентности углеродного атома действуют в направлениях, которые связывают центр шара с углами тетраэдра и которые образуют друг с другом угол $109^{\circ} 28'$.

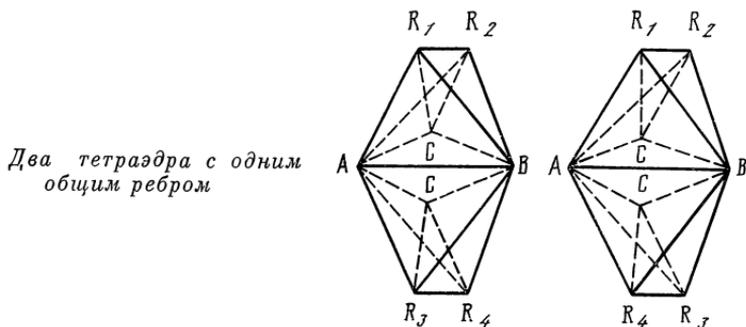
Это направление притяжения может испытывать отклонение, которое влечет за собой напряжение, возрастающее вместе с величиной отклонения» (цит. по [2, стр. 102]).

Вторая часть седьмого положения Байера и составляет ядро его теории напряжения, которую он трактовал в модельных представлениях.

Теория напряжения способствовала развитию представлений о пространственном строении циклических соединений. Изображая на плоскости строение различных алициклических углеводородов, Байер рассчитал для них углы между валентностями, соединяющими углеродные атомы. На основе своей теории Байер объяснил, почему наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы.

Теория напряжения Байера пыталась раскрыть природу и объяснить особенности реакционной способности алициклических соединений. Однако в результате отсутствия научно обоснованного представления о природе валентности и химической связи эта теория имела ограниченное применение.

С середины 1880-х годов развитие стереохимии шло по нескольким направлениям. С одной стороны, серия стереохимических исследований была посвящена проверке и доказательству основных стереохимических идей, с другой стороны, с каждым годом увеличивалось число исследований, способствовавших дальнейшей разработке этих идей и распространению их на новые группы соединений.



После того как Вант-Гофф использовал концепцию тетраэдрического атома углерода для объяснения оптической изомерии винной и яблочной кислот, сахаров, камфоры и других соединений, он обратился к другому типу изомерии соединений, содержащих атомы углерода, соединенные двойной связью.

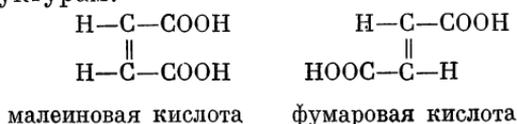
Вант-Гофф показал, что, когда два тетраэдра объединяются по грани (см. рисунок) и в четырех углах содержатся одновалентные группы R_1, R_2, R_3, R_4 , имеются возможности для изомерии, когда R_1 отличается от R_2 и R_3 отличается от R_4 .

В свете этих представлений Вант-Гофф объяснил изомерию фумаровой и малеиновой кислот, история открытия которой такова.

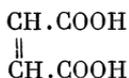
В 1785 г. К. Шееле выделил из яблочного сока яблочную кислоту. Перегонка этой кислоты привела к открытию в 1817 г. фумаровой и малеиновой кислот (А. Браконно и, независимо, Л. Воклен). В 1836 г. Т. Пелуз впервые указал на изомерию этих кислот.

Многочисленные попытки объяснить природу изомерии фумаровой и малеиновой кислот не увенчались успехом. Только Вант-Гоффу удалось правильно решить эту проблему на основе концепции присоединения двух тетраэдри-

ческих атомов углерода по грани, что приводит к следующим структурам:



«Из того обстоятельства, что малеиновая кислота



при нагревании с легкостью переходит в свой ангидрид,— писал Вант-Гофф в 1877 г.,— мы можем заключить, что обе карбоксильные группы этого соединения находятся в возможной взаимной близости и что исходя из этого малеиновой кислоте соответствует тот из обоих стереоизомеров, в котором карбоксильные группы расположены в ближайших расстояниях друг от друга, в то время как для фумаровой кислоты остается другой» (цит. по [1, стр. 78]).

Ученый видел признаки подобной изомерии также у броммалеиновой и изоброммалеиновой кислот, цитраконовой и мезаконовой (метилмалеиновой и метилфумаровой) кислот, жидкой и твердой кротоновых кислот.

Вант-Гофф установил, что жидкая и твердая кротоновая кислота имеет формулу $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, так как обе они давали почти количественные выходы уксусной кислоты при сплавлении с КОН, обе давали уксусную и щавелевую кислоты при окислении, и жидкая кислота превращалась в твердую при нагревании до $170-180^\circ \text{C}$. Он показал, что изомерия этих кислот подобна изомерии малеиновой и фумаровой кислот. Правильность его рассуждения была показана в 1883 г., когда Р. Виттиг синтезировал винилуксусную кислоту, которая имеет структуру $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Несмотря на очевидную простоту и изящество этого объяснения, представление о пространственном различии фумаровой и малеиновой кислот долгое время не признавалось учеными. Если взгляды на оптическую активность постепенно пробивали себе дорогу, то идея геометрической (в новом смысле этого слова) изомерии соединений с неопредельными срязями практически полностью игнорировалась. Сказанное хорошо видно на примере работ

Н. А. Меншуткина, который, занимаясь проблемой реакционной способности непредельных двухосновных кислот, даже в 1881 г., приводя несколько формул, объясняющих различие фумаровой и малеиновой кислот, не упоминает о Вант-Гоффе. Любопытно, что именно по вопросу о механизме процесса этерификации этих кислот между школой Вант-Гоффа и Меншуткиным разгорелась интересная полемика. Спор шел о том, в какой форме выступает при реакциях этерификации малеиновая кислота (см. гл. IV), легко дающая ангидрид.

Вероятно, именно под влиянием этой полемики Меншуткин перешел от изучения кинетики этерификации кислот и спиртов к исследованию реакций ангидридов со спиртами.

В 1887 г. появилась работа Вислиценуса «О пространственном расположении атомов в органических молекулах и о способе определения его в геометрических изомерах непредельных соединений», в которой были обобщены и объяснены свойства многочисленных геометрических изомеров непредельных соединений.

Как отмечал автор, накопились факты, которые вынуждают искать причину некоторых химических и физических свойств изомеров «в пространственно различном положении элементарных атомов, сцепленных в одинаковой последовательности. Эта попытка в общем удастся, если для соответствующих изомеров будут предложены формулы структурно идентичные, но пространственно различные... и если из них будет получена в качестве простого следствия совокупность химических, а именно генетических отношений, не объяснимых другими способами» [19, стр. 213].

Большая заслуга работы Вислиценуса заключалась в том, что в ней, по словам К. Ауверса, «впервые на основе тщательно собранного материала дано доказательство того, как при последовательном применении теории Вант-Гоффа — Ле Беля, с привлечением некоторых вспомогательных представлений, могут быть установлены конфигурации, присущие отдельным изомерам, и разъяснены все способы образования, реакции, переходы друг в друга,— в общем все химическое поведение геометрических изомеров» [13, стр. 216].

Мы уже говорили, что в теории Вант-Гоффа принималась возможность свободного вращения вокруг простой

связи. Вислиценус высказал мысль, что вращение вокруг простой связи должно происходить таким образом, чтобы действие «специфического средства», притяжения элементарных атомов, было бы наибольшим, а это осуществляется, когда они ближе всего приближаются друг к другу.

Вислиценус выдвинул важное для дальнейшего развития стереохимии положение, что различные заместители при двух атомах углерода, соединенных простой связью, могут препятствовать свободному вращению, что приводит к образованию соединений преимущественно определенной «конфигурации» (конформации).

Впоследствии выяснилось, что основной причиной, препятствующей вращению вокруг простой связи, является не притяжение между группами, соединенными с данной парой атомов углерода, как это принимал Вислиценус, а отталкивание этих групп.

В 1890 г. К. Бишоф¹⁴ впервые указал на роль взаимного отталкивания атомов и атомных групп в стабилизации определенных конфигураций. Он первым поставил вопрос о существовании поворотной изомерии, обусловленной силами отталкивания, и впервые применил способ обозначения поворотных изомеров. Согласно Бишофу, атомы и радикалы стремятся занять в молекуле такое положение, при котором они имеют наибольшее поле колебания. Таким образом, в результате химической реакции образуется то возможное соединение, в котором атомы или радикалы встречают наименьшие препятствия своим внутримолекулярным движениям.

¹⁴ Карл Адам Бишоф (1855—1908) — химик-органик. Родился в Вюрцбурге, где в 1873 г. поступил в Университет. Здесь он слушал лекции И. Вислиценуса, под руководством которого в 1879 г. защитил докторскую диссертацию «Исследование гомологов ацетопропионовой кислоты». В 1887 г., по предложению Вислиценуса, Бишоф получил приглашение занять кафедру химии в Рижском политехникуме, которая освободилась после переезда В. Оствальда в Лейпциг.

В Риге Бишоф смог в сравнительно короткий срок организовать широкую серию исследований по стереохимии. Совместно с П. Вальденом К. Бишоф в 1893 и 1894 гг. выпустил в свет капитальный труд «Handbuch der Stereochemie», в котором на 1050 страницах впервые был собран и систематизирован обширный материал по стереохимии.

В работах А. Байера, И. Вислиценуса, Г. Заксе¹⁵, О. Аскана, Н. Д. Зелинского стереохимические представления были распространены на этиленовые, ацетиленовые, а затем и на большую группу алициклических соединений. Общность проблем и взаимное проникновение методов стереохимии и химии алициклических соединений содействовали успешному синтезу новых алициклических соединений (с различным числом атомов углерода в цикле).

Долгое время оставался открытым вопрос о равноправности всех радикалов при образовании молекулы с асимметрическим атомом углерода. В 1894 г. Вант-Гофф, обобщив незначительное число полученных к тому времени фактов, на вопрос, способен ли всякий элемент или радикал вызывать при асимметрическом атоме углерода активность, ответил утвердительно.

Несмотря на авторитет Вант-Гоффа, вопрос этот считался нерешенным, главным образом по отношению к специфическому характеру галогенов (Cl, Br, J), так как при замещении одной из групп в молекуле с асимметрическим атомом углерода галогеном в большинстве случаев наблюдалось образование неактивного галогензамещенного продукта.

В 1892—1895 гг. П. Вальдену¹⁶ удалось по разработанному им способу получить большое число оптически деятельных галогенпроизводных с асимметрическим атомом

¹⁵ В 1890 г. Заксе впервые высказал мысль, что свойства циклогексана лучше могут быть объяснены, если принять неплоское расположение атомов углерода в его кольце, причем возможны две конфигурации, получившие впоследствии названия «ванна» и «кресло». Циклогексан послужил Д. Бартону модельным соединением при разработке конформационного анализа (1950 г.).

¹⁶ Пауль Вальден (1863—1957) — физико-химик, химик-органик, историк химии, автор основополагающих работ в области стереохимии органических соединений, электрохимии неводных растворов и теории жидкостей. Родился в Латвии в семье крестьянина-латыша. Первую половину жизни (до 1919 г.) работал в Латвии, входящей тогда в состав Российского государства, вторую половину жизни — в Германии (с 1949 г. в ФРГ). В 1889 г. окончил Рижский политехнический институт, а в 1891 г. — Лейпцигский университет. С 1894 по 1919 г. — профессор Рижского политехнического института, с 1910 г. — действительный член Петербургской Академии наук, где руководил с 1911 по 1918 г. химической лабораторией. С 1919 по 1934 г. — профессор химии Ростокского университета. С 1934 г., выйдя на пенсию, занимался почти исключительно историей химии.

углерода. Последующие работы выявили новые факты, подтверждающие теорию Вант-Гоффа, согласно которой для проявления активности безразлично, какие четыре радикала связаны с асимметрическим атомом углерода.

В 1896 г. Вальден сообщил, что ему удалось осуществить непосредственное превращение оптически активного соединения в его оптический антипод, минуя рацемическую форму.

Такой «оптический круговой процесс» Фишер назвал «вальденовским обращением». По мнению Фишера, «это открытие, после фундаментальных исследований Пастера, было самым удивительным наблюдением в области оптически деятельных веществ».

Вспоминая о своих многократных беседах с Вант-Гоффом о природе «оптического кругового процесса», Вальден говорил, что Вант-Гофф признавал недостаточность своей теории и советовал Вальдену «предложить что-нибудь новое» (цит. по [1, стр. 93]).

В начале 1890-х годов Э. Фишер использовал стереохимическую теорию для объяснения изомерии сахаров и их производных. Он разработал методы синтеза оптически деятельных сахаров и приемы превращения одних изомеров в другие. Теория асимметрического атома углерода позволила Фишеру подобрать «ключи» ко всем шестнадцати возможным пространственным конфигурациям гексоз и найти правильные пути синтеза соединений с заданным пространственным расположением атомов в молекуле.

Особенно перспективным оказался фишеровский асимметрический синтез, осуществляемый с помощью ферментов. Изучая спиртовое брожение, гидролиз глюкозидов, расщепление дисахаридов, Фишер нашел, что дрожжевые ферменты и эмульсии обнаруживают тончайшие стереохимические отличия [20].

Синтез Фишером глюкозы с левым вращением (оптический антипод природной глюкозы с правым вращением) явился триумфом стереохимии.

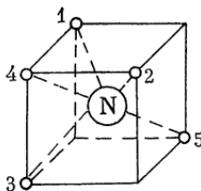
Исследования Фишера сближали химию с биологией и позволяли более глубоко понять условия, при которых осуществляется синтез в живых организмах. Вот почему у Г. Бредига были все основания сказать, что Вант-Гофф своим учением об асимметрическом атоме совершил первую удачную попытку проникнуть в биологическую тайну природы.

В своей основополагающей работе 1874 г. Вант-Гофф подчеркивал, что «исходный пункт» всех его рассуждений находится в химии соединений углерода. Но уже в 1875 г. С. Г. Бюис-Баллот, профессор физики в Утрехте, обратился к Вант-Гоффу с «Открытым письмом», в котором указывалось, что новое учение должно распространяться не только на соединения одного элемента — углерода. «Совершенно необходимо, — писал он Вант-Гоффу, — чтобы Вы последовательно применили Ваши представления к другим элементам» (цит. по [21]).

В 1877 г. И. Вислиценус в речи на заседании естествоиспытателей и врачей в Мюнхене говорил: «Я считаю необходимым распространить стереохимическую теорию Вант-Гоффа на пятиатомный азот; это будет вполне законным расширением наших химических воззрений» (цит. по [22]).

Уже в конце 1870-х годов появилась потребность применить взгляды Вант-Гоффа к различным органическим соединениям азота.

Первое пространственное изображение пятивалентного азота принадлежит самому Вант-Гоффу [23]. Он считал, что в аммониевой соли (NH_4Cl) пять атомов (4 атома Н и 1 атом Cl), непосредственно связанных с пятивалентным азотом, занимают пять углов куба, в центре которого расположен сам атом азота:



Три атома водорода занимают равноценные положения 1, 2 и 3. Положения по диагонали (4 и 5) отличаются от положений 1, 2 и 3, а также друг от друга. Эти положения заняты четвертым атомом водорода и кислотным остатком (Cl). Неравноценность положений 4 и 5 соответствует тому факту, что аммиак способен соединяться с HCl , но не может связаться с двумя атомами водорода или двумя атомами хлора.

В 1880-х годах появляется серия работ В. Мейера, К. Ауверса, Г. Гольдшмидта, Э. Бекмана по стереохимии

соединений азота. Были предложены различные гипотезы по поводу строения изомерных α - и β -бензилдиоксимов и изомерных бензальдоксимов, оказавшиеся, однако, впоследствии ошибочными. В 1888 г. Мейер и Ауверс высказали в своих работах [24, 25] сомнение в справедливости «второй гипотезы Вант-Гоффа», согласно которой два атома углерода, соединенные только одной единицей сродства (простой связью), способны вращаться вокруг связующей оси. «Поэтому... мы модифицировали взгляды Вант-Гоффа, — писали авторы, — нами была высказана мысль, что свободному вращению двух атомов углерода вокруг связующей оси препятствует не только возникновение между ними двойной или тройной связи, как утверждал голландский ученый. Свободное вращение при определенных условиях исчезает и у атомов углерода, связанных простой связью, поэтому становится возможным существование таких стереохимически изомерных тел, как α - и β -бензилдиоксимы» [25, стр. 3510]. Однако это суждение не оправдалось.

В 1890 г. появилась работа А. Ганча¹⁷ и А. Вернера¹⁸ «О пространственном расположении атомов в азотсодержащих молекулах» [26], в которой авторы широко распространили стереохимические идеи Вант-Гоффа на соединения азота.

Рассматривая вопрос об изомерии в случае азотсодержащих соединений с двойной связью либо между атомами азота и углерода (>C=N-), либо между двумя атомами азота (-N=N-), Ганч и Вернер писали: «Пожалуй, при-

¹⁷ Артур Рудольф Ганч (1857—1935) — немецкий химик-органик. Профессор химии университетов Цюриха (1885—1890), Вюрцбурга (1890—1893) и Лейпцига (1903—1928). Автор многочисленных работ по химии азотсодержащих соединений. Широко привлекал различные физические методы исследования для установления строения органических соединений.

¹⁸ Альфред Вернер (1866—1919) — швейцарский химик. Окончил Высшую политехническую школу в Цюрихе (1889 г.). С 1893 г. — профессор Цюрихского политехникума (позже университета). Основатель координационной теории и стереохимии соединений азота. Автор «Учебника стереохимии» (1904 г.) и книги «Новые воззрения в области неорганической химии» (1905 г.). Лауреат Нобелевской премии (1913 г.). См.: П. И. Старосельский, Ю. И. Соловьев, Альфред Вернер. М., «Наука», 1974.

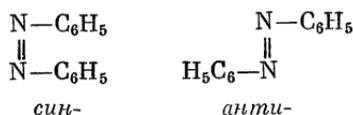
чину этой изомерии следует искать в определенных свойствах атома азота, а именно... в различном пространственном расположении групп, связанных с атомом азота, относительно самого этого атома. Иначе говоря, надо исследовать, нельзя ли перенести гипотезу, развитую Вант-Гоффом и Вислиценусом в отношении атома углерода, на атом азота и, может быть, даже на другие многовалентные атомы» [26, стр. 16]. Авторы подчеркивали, что гипотеза, выдвинутая ими для объяснения геометрической изомерии у азотсодержащих соединений, основывается на следующем основном предположении.

«Три валентности атома азота в некоторых соединениях направлены к углам (в общем случае неправильного) тетраэдра, четвертый угол которого занимает сам атом азота» [26, стр. 18]. Следовательно, соединения типа $N(R_1R_2R_3)$ должны быть оптически активны, что подтвердилось на опыте. В 1894 г. Вант-Гофф признал справедливость этой идеи.

Вернер показал, что оптической активностью могут обладать многие неорганические соединения. В 1898 г. Вант-Гофф обратился к Вернеру с предложением написать очерк «Стереохимия неорганических соединений», который был опубликован в английском издании книги Вант-Гоффа «Расположение атомов в пространстве» [27].

Перенеся принцип, развитый Вант-Гоффом для углеродного атома с двойной связью, на двойную связь углерод—азот ($=C=N-$) и азот—азот ($-N=N-$), Вернер и Ганч наглядно и просто объяснили *цис*—*транс*-изомерию оксидов, азосоединений, азоксисоединений.

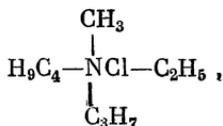
Так, исходя из своей теории они предсказали существование азобензола в двух изомерных формах:



что подтвердилось в 1930-х годах, когда были получены и разделены *син*- и *анти*-изомеры азобензола.

Ле Бель первым экспериментально доказал, что асимметрический атом азота вызывает появление оптической изомерии. В 1891 г. он получил хлористый изобутилпро-

ДИЭТИЛМЕТИЛАММОНИЙ



в котором роль асимметрического атома играет группа NX, где X — одновалентный радикал.

Английские химики В. Поуп и С. Пичи в 1899—1904 гг. убедительно доказали факт стереоизомерии для несимметрично замещенных четвертичных аммониевых солей. Они произвели расщепление рацемических соединений азота, серы, олова на оптические антиподы с помощью d-α-бромкамфорсульфонозой кислоты.

Так за асимметрическим атомом углерода последовало открытие асимметрического атома азота, серы, селена, олова, кремния, фосфора. Для каждого из этих элементов были получены асимметричные соединения, показывающие оптическую активность (работы В. Поупа, Ф. Киппинга, С. Смайлса и др.) [20].

Применив представления Вант-Гоффа, Вернер в 1893 г. разработал координационную теорию, в основу которой легло представление о пространственном строении комплексных соединений. Так, «рядом со стереохимией соединений углерода и соединений азота становится теперь стереохимия соединений кобальта и соединений платины», — писал Вернер в 1893 г. [28].

Подлинным триумфом стереохимии явилось открытие Вернером оптической изомерии комплексных соединений.

* * *

В Предисловии ко второму изданию книги Вант-Гоффа «Химия в пространстве» И. Вислиценус писал, что в 1877 г. он «должен был своей рекомендацией поддержать перед немецкими химиками мало известную гипотезу еще совсем молодого ученого; теперь (т. е. в 1894 г. — Авт.) имя автора приобрело исключительную славу, основанную на поражающем числе значительных и проложивших новые пути в науке работ, и моя рекомендация его книги явилась бы совершенно излишней даже и в том случае, если бы излагаемая в ней теория еще не успела бы завоевать того положения в здании химической науки, какое она фактически занимает в настоящее время» (цит. по [29, стр. VII]).

В 1901 г. Вант-Гофф во введении к лекциям, прочитанным в Чикагском университете, рассказал, что когда тридцать лет назад (1872—1873 гг.) он начал работать в лаборатории Кекуле, у этого знаменитого немецкого ученого было убеждение, что химия «находилась на точке замирзания, и дальнейших успехов ее не предвиделось». Прошло, однако, несколько лет, и Кекуле стал свидетелем рождения и быстрого развития нового отдела химии — стереохимии. Открылась широчайшая возможность изучить не только химическое строение молекул, но и пространственное расположение атомов в них.

«На этом мы, однако же, остановились, — говорил Вант-Гофф в 1901 г., — и стоим уже более 25 лет, не ведая законов, которым подчиняется это взаимное расположение атомов, хотя вопрос благодаря новому введению понятия об электронах, по-видимому, начинает уже проясняться» [30].

Мы знаем, что это предположение ученого полностью оправдалось. Развитие электронных теорий дало богатый материал для обоснования и утверждения основных положений классической стереохимии.

В 1900 г. Вальден опубликовал статью «Двадцать пять лет стереохимических исследований», в которой писал «В современной органической химии нет второй теории, такой широкой, такой богатой проблемами и такой надежной по своим успехам, как стереохимическая, и если она однажды была осуждена, то она сегодня является наукой, которая преподается не только в университетах, но и в специальных высших школах. Когда-то она могла быть изложена и доказана в небольшой брошюре из 11 страниц, — ныне даже большая настольная справочная книга, содержащая более тысячи страниц, едва может изложить ее успехи и результаты. Если теория обладает такой волшебной силой и если для нее имеется такая восприимчивая почва, то в этом залог и необходимость ее дальнейшего развития» [31, стр. 222—223].

В конце 1907 г. Вант-Гофф написал обобщающую статью «Сtereoхимия» для нового издания Британской энциклопедии.

Выход в 1908 г. третьего издания «Химии в пространстве» Вант-Гоффа В. Оствальд отметил следующим рефератом.

«Уже в третий раз, — писал Оствальд, — появляется на свет этот труд, открывающий новые пути в научном

мире, и делает нас свидетелями возникновения простой и проникновенной мысли. В характерной для него манере автор замечает, что его теперешнее отношение к фактическому материалу как раз противоположно тому, каким оно было раньше. „Если раньше мы радовались тем многим фактам, которые тогда, опираясь на учение, вели к практической деятельности, то теперь были бы довольны немного меньшим материалом“. Однако с исключительным мастерством он отбросил замешательства, чтобы принять решение и применить свою теорию в практических областях. Работа делится на две очень не равные части: большую — стереохимия углерода, и несравненно меньшую — всех других элементов...

В обсуждении различных взглядов автор проявляет большую сдержанность, вместо которой иногда хотелось бы видеть обстоятельное изложение. Рецензент чувствовал это желание, особенно относительно положения Вальдена, фундаментальное значение которого для всей теории не казалось уменьшенным и после опубликования работ Фишера.

Несмотря на эту сдержанность, всю книгу пронизывают тонкие и обширные познания, которые чувствует каждый, кто читал труд Вант-Гоффа.

Итак, это третье издание фундаментального труда следует поставить рядом с первыми двумя, и можно в свободное время с помощью вышеуказанного труда больше узнать об истории возникновения и законах развития науки, чем из простой пузатой „истории“» [32].

С момента создания Вант-Гоффом и Ле Белем основ стереохимии прошло более ста лет. Современная стереохимия обогатилась электронными и квантовохимическими представлениями. Созданы конформационный анализ и динамическая стереохимия. Плодотворно развивается учение о пространственном строении органических радикалов, ионов и переходных комплексов. Богатый теоретический и экспериментальный материал по изучению пространственного строения соединений нашел широкое практическое применение. Ничто из того, что было получено стереохимией в XX в., не поколебало основных понятий классической теории Вант-Гоффа. Они и сейчас, как устои, держат мост, который соединяет прошлое и настоящее, настоящее и будущее стереохимии.

Поиски новых путей

Грандиозный успех, достигнутый Вант-Гоффом в начале 1870-х годов, когда было завершено построение основ стереохимии, мог бы послужить стимулом всей его дальнейшей научной деятельности. Исследования новых областей применения стереохимических представлений для другого ученого было бы достаточно, чтобы составить достойную цель всей жизни. Но не таков был Вант-Гофф. Тщательная, филигранная отработка уже открытого не соответствовала стилю его творчества. Острый творческий ум ученого был всегда ориентирован на новые открытия.

Вант-Гофф стремился найти пути решения кардинальных проблем общей химии. К концу 1870-х годов теория химического строения и стереохимия достигли уже выдающихся результатов в изучении строения органических соединений.

Наиболее ярко задачи развития химии выразил А. Вюрц, который писал: «Цель химии — открыть строение тел, определить группировку и взаимное отношение атомов, определить, следовательно, роль, которую играет каждый из них по отношению к соседним... Свойства тел — функция их строения» [1].

В 1870-х годах в химии приобретает силу новая фундаментальная идея: химические формулы соединений выражают их строение, они являются не только символическим выражением его состава, но и выражением всех его свойств.

Так возникла актуальная проблема изучения зависимости свойств химических соединений от их строения. Вант-Гофф хорошо это сознавал. В автобиографическом очерке «Как возникла теория растворов» он отмечал: «Все-таки

„положение атомов в пространстве“ было в конечном счете лишь построение, которое ограничивалось рассмотрением отношения физических свойств, оптической активности к химическому строению. Я был молод и мне казалось возможным установить связь между строением и химическими свойствами. Формула строения должна была стать выражением всего химического поведения» [2].

Именно эта грандиозная задача, с самого начала стоявшая перед мысленным взором ученого, сделалась основным стержнем его поисков в течение следующего десятилетия.

В рамках синтетической органической химии трудно было этого достичь. Другая область химии — физическая химия — вселяла надежду и уверенность. Она только зарождалась. Но в ней уже работали Д. И. Менделеев, М. Бертло, Ю. Томсен, В. Рамзай, Н. А. Меншуткин, В. Оствальд. Своими трудами они развивали различные направления новой науки. Искал свое направление и Вант-Гофф.

Его научная деятельность этого периода относительно бедна конкретными результатами и изобилует поисковыми работами, тематика которых кажется случайной. Лучшим выражением исканий ученого является написанная в эти годы двухтомная монография «Воззрения в области органической химии», вышедшая двумя книгами на немецком языке в 1878 и 1881 гг. [3].

Говоря об этой книге, Вант-Гофф в свойственной ему манере замечает: «Так возникли мои „Воззрения в области органической химии“, о которых вы, вероятно, ничего не знаете. Их и не стоит знать. Только для меня они имели значение, так как показали существующие пробелы с особенной ясностью» [2].

Современный читатель, взявший в руки эту книгу, действительно, очень скоро понимает, что имеет дело с совершенно особенным произведением, своеобразной научной программой, настолько оригинальной и непохожей на все то, что обычно пишется в монографиях подобного рода, что непонимание и полное забвение этого солидного труда не кажется удивительным.

Общая задача книги, выраженная уже на первых ее страницах, заключалась в превращении химии в количественную науку, возможно более полно использующую математику. Конкретизируя задачу, автор намечает два пути: первый — это развитие геометрического направления, второй — представляет попытку применить в химии матема-

тический анализ. Первый путь для Вант-Гоффа оказался более длинным, чем второй. Здесь, разумеется, не могло не сказаться вдохновляющее влияние стереохимических представлений. Возможно более широкое применение геометрии рассматривалось как весьма перспективное в то время не одним Вант-Гоффом. Основатель позитивизма Огюст Конт, пользовавшийся популярностью в определенных кругах естествоиспытателей, призывал химиков в своем «Курсе позитивной философии» «...достаточно проникнуться духом геометрии, для того чтобы их (химиков. — *Авт.*) интеллект был бы соответственно подготовлен к рациональному изучению природы» (цит. по [4, стр. 19]). Действительно, успехи структурной теории породили надежду прямого применения к структурным формулам не только классической геометрии, но и более современных разделов математики, а именно тех, которые относятся к теории графов и комбинаторике.

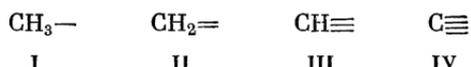
Структурную формулу с математической точки зрения, действительно, вполне можно было себе представить как фигуру, состоящую из совокупности точек (вершин графа) и соединяющих их линий (ребер графа). Аналогия вершин графа и атома, ребра и валентной связи не только внешняя. Она в действительности очень глубока и могла породить обоснованную надежду применить достижения соответствующего раздела математики к структурной химии.

Конкретным выражением сказанного является ряд работ, опубликованных химиками и математиками в этот период. Особенно следует упомянуть то внимание, которое обратил на этот вопрос английский математик А. Кэли¹. Его работа появилась в сообщениях Немецкого химического общества в 1875 г. с многообещающим названием: «Об аналитических фигурах, которые в математике называются деревьями, и об их применении для теории химических соединений» [5]. Ясно, что под термином «деревья» подразумевался граф, описывающий структурную формулу. Работа Кэли была сочувственно принята химиками, в частности Г. Шиффом и Ф. Германом, которые пытались развивать

¹ Артур Кэли (1821—1895) — крупный английский математик. С 1863 г. профессор Кембриджского университета. Разрабатывал теорию алгебраических инвариантов, является одним из основателей матричного исчисления.

это направление. Важным результатом этих работ на первых порах был метод расчета числа изомеров для насыщенных углеводородов. Однако дальнейшее применение указанной аналогии, вопреки ожиданиям, не давало конструктивных результатов и уводило в сторону от прямых задач химической науки. Большое число геометрически возможных графов оказывалось с химической точки зрения пустой абстракцией, структурами, не реализуемыми в природе.

Вант-Гофф при его живом интересе ко всему, что касалось применения математики в химии, несомненно, не мог не знать об этих работах. Их влияние, по-видимому, сказалось при построении плана и структуры «Воззрений...». Руководствуясь математическими принципами, ученый смело ломал сложившуюся систему классификации органических соединений, применяя по существу особый прием, опирающийся на формальные представления о возможных комбинациях атомов и радикалов с разными валентностями. Он делил все органические соединения на четыре класса: производные I — метила, II — метилена, III — формила и IV — углерода:



Поскольку каждый из этих радикалов имеет определенное число свободных единиц валентности, автор последовательно комбинирует каждый из них с одно-, двух-, трех- и изредка четырехвалентными элементами. Анализируя возможные сочетания, он получил формально довольно стройную систему соединений. Однако если для метила CH_3 число комбинаций весьма ограничено и они оказываются достаточно реальными, то уже для метилена количество возможных сочетаний получается довольно большим, причем некоторые из мыслимых структур оказываются несуществующими.

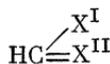
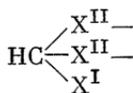
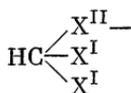
В табл. 1 приведена схема возможных соединений, которые, по принятой Вант-Гоффом методике, можно допустить для производных формила CH . Первая группа соединений (А) включает структуры с участием только одновалентных элементов (X^{I}), насыщающих все три валентности CH . Вторая группа (В) включает комбинацию одновалентных (X^{I}) и двухвалентных элементов (X^{II}).

Таблица 1

Фрагмент классификации Вант-Гоффа органических соединений
(производные формула CH) [3]

Группа	Комбинация заместителей	Примеры соединений	Название группы
A	$\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{I}}$	HCCl_3	Одновалентные
B	$\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}$	$\text{HCCl}_2(\text{OCHCl}_2)$	Одно- и двухвалентные
	$\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{II}}$	—	
	$\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}$	—	
C	$\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{II}}$	—	—
	$\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{II}}$	$\text{HCO}(\text{OH})$	
D	$\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{III}}$	$\text{HCBBr}_2(\text{NO}_2)$	Одно- и трехвалентные
	$\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{III}}\text{X}^{\text{III}}$	—	
	$\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{III}}$	—	
E	$\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{III}}$	—	Двух- и трехвалентные
	$\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{III}}\text{X}^{\text{III}}$	—	
	$\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{III}}$	$\text{HCO}(\text{NH}_2)$	
F	$\text{X}^{\text{III}}\text{X}^{\text{III}}\text{X}^{\text{III}}$	$\text{HC}(\text{NH}_2)_3$	Трехвалентные
	$\text{X}^{\text{III}}\text{X}^{\text{III}}$	$\text{HCNH}(\text{NH}_2)$	
	X^{III}	HCN	
G	$\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{III}}$	—	—

Таких комбинаций может быть уже три: $\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}$; $\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{II}}$; $\text{X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}$:

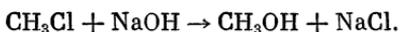


В этой группе Вант-Гофф рассматривает как реальную только первую структуру. Проведя аналогичное рассуждение для атомов разных валентностей X^{I} , X^{II} , X^{III} в различных сочетаниях, удается насчитать шесть групп (по непонятной причине автор совершенно не говорит о комбинации $\text{HC X}^{\text{I}}\text{X}^{\text{II}}\text{X}^{\text{III}}$). Из таблицы видно, что реальные представители нашлись только для некоторых ком-

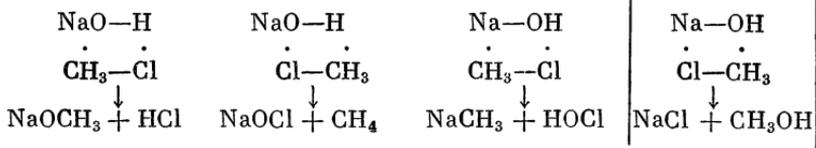
бинаций. Таким образом, система соединений, при всей своей кажущейся стройности и даже строгости, с химической точки зрения страдает своеобразной избыточностью. При этом теоретический анализ, по крайней мере во времена Вант-Гоффа, оказывался совершенно неспособным предсказать, какие из мыслимых графических структур химически реальны, а какие — нет. В этом, вероятно, и состояли «пробелы», о которых говорил ученый.

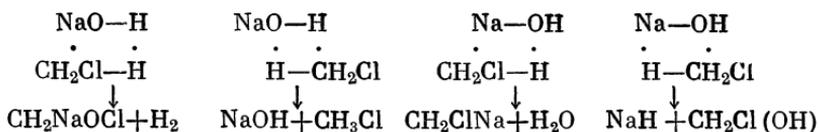
Формальный комбинаторно-графический подход становится особенно громоздким при переходе к соединениям четырехвалентного радикала C^{IV} . Кроме того, и это самое важное, такая систематизация соединений разрывала химически родственные вещества. Например, хлорпроизводные метана CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 оказывались в четырех разных классах.

Свой классификационный принцип Вант-Гофф применил и для реакций. Основная идея состояла в том, чтобы классифицировать реакции по типам разрывающихся и образующихся связей, или, иначе говоря, по пунктам атаки. При этом Вант-Гофф также строил схему для всех мыслимых типов разрыва и образования связей в абстрактной форме. Им приводился пример реакции взаимодействия хлористого метила со щелочью



Согласно предположению автора, $NaOH$, вступая в реакцию, может взаимодействовать как по связи $Na-OH$, так и по связи $NaO-H$. В свою очередь хлористый метил также может распадаться по двум связям: CH_3-Cl и CH_2Cl-H . Комбинируя далее каждую из двух возможностей попарно с учетом двух типов взаимного расположения, получаем восемь мыслимых парных взаимодействий. Хотя образующиеся при этом продукты химически вполне реальны, однако из всех вариантов процесса осуществим только один. Ниже представлены в компактной форме описанные комбинации (реальный вариант взят в рамку):





Итак, здесь, как и при классификации соединений, мы имеем пример формальной схемы, представляющей с практической стороны большую избыточность вариантов. Сразу возникает вопрос: почему геометрически возможные комбинации химически невероятны или маловероятны? Какой критерий следует применить, чтобы, не опускаясь до чисто качественных рассуждений, количественно показать это?

Такие вопросы, несомненно, возникали перед исследователями, стремившимися к математической интерпретации реакции. Но не следует очень спешить с выводами и говорить о бессмысленности или бесплодности подобного рода сопоставлений, напоминающих игру. С современной точки зрения такой прием вполне обоснован. В смутной форме он предвосхищает ряд принципов, связанных с применением учения о симметрии в квантовой химии, где также приходится перебирать возможные комбинации уже не связей, а атомных орбиталей.

Можно даже проследить своеобразную историческую преемственность — «подземный ручеек», ведущий от этих ранних абстрактных работ к истокам современной квантовой химии [6].

Наконец, трактовка и систематизация реакций с точки зрения современного учения о химической связи вполне может рассматриваться как далекое предвидение современной классификации механизмов химических реакций.

Но в те времена эти обстоятельства не могли служить стимулом научных исследований. Тогда, в 70-е годы XIX в., от предложенных Вант-Гоффом схем он сам и его коллеги вправе были спрашивать более конкретных и более близких результатов. Ученый мог убедиться, что примененная им формальная схема, очевидно, не может решать главные вопросы и среди них первый — связь строения и свойств. Вант-Гофф не мог не видеть, что в формализм геометрической структуры необходимо ввести качественный момент, как-то охарактеризовать тот вклад, который вносит в соединение индивидуальность каждого элемента. «Каждый элемент ведет себя в сложном соединении не только в соот-

ветствии со своим весом и валентностью, но и в соответствии со своими химическими свойствами», — указывал он [3, т. I, стр. 277]. Именно этой задаче особенно много внимания уделено во втором томе «Воззрений...», именно здесь оказывается более подходящим не графический или геометрический подход, а математический анализ, применение уравнений.

Заметим, кстати, что вышедшая через три года после первой вторая часть «Воззрений...» мало напоминает раздел единой работы. Это, скорее, самостоятельное исследование. Стремясь количественно охарактеризовать вклад атомов каждого элемента в свойства соединений, Вант-Гофф последовательно рассматривал различные производные органических соединений: соединения с галогенами, кислородом, азотом и др. Большое внимание при этом уделено и аналогам этих элементов в периодической системе: фосфору, мышьяку, сурьме, сере, селену, теллуру. Как и в первой части, здесь широко используются физико-химические свойства, причем, если для первой части более характерны большие разделы справочного характера, содержащие перечисление всех известных физико-химических свойств соединений, то здесь дело обстоит иначе. Основное внимание уделено тем количественным характеристикам, которые могут облегчить сравнение веществ, отличающихся по составу или строению. В первую очередь, это тепловые эффекты. Особенно много во второй части термохимических данных, причем они подробно обсуждаются и с ними проводятся многочисленные расчеты.

В 1870-е годы термохимия достигла крупных успехов. Труды Г. И. Гесса, М. Бертло, Ю. Томсена, Ф. Штомана привлекли к себе пристальное внимание ученых [7]. Еще в 1840 г. Гесс предвидел, что с помощью термохимических исследований можно будет прийти к более глубокому представлению о строении органических веществ. Он писал: «Когда мы будем лучше знать количество теплоты, выделяющейся при соединении различных элементов, то теплота, освобождающаяся при сгорании органического вещества, станет тем важным фактором, который приведет нас к более глубокому знанию его строения» [8].

В конце 1860-х годов А. М. Бутлеров представлял тепловой эффект реакции как сумму тепловых эффектов разрыва одних связей и образования других. Он считал, что термохимические данные послужат важным критерием для

оценки энергии химической связи и тем самым обогатят теорию химического строения новым содержанием [9].

В 1879 г. Бертло отмечал, что термохимия послужит «отправным пунктом коренных преобразований химии», она «представляет первый шаг по новому пути, который следует увеличивать... до тех пор, пока вся химическая наука будет преобразована. Цель тем более высокая, что такой эволюцией химия стремится выйти из круга описательных наук, чтобы связать свои принципы и проблемы с науками чисто физическими и механическими» [10, т. 2, стр. 757].

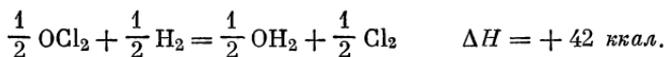
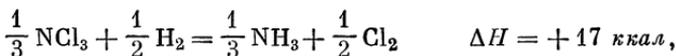
Вант-Гофф был знаком с этими работами и широко использовал термохимические данные в своем труде. Кроме того, определенное внимание им уделено температурам кипения, разложения, удельным весам, кинетическим характеристикам реакций.

Изложение всех глубоких и интересных мыслей, содержащихся в «Воззрениях...», завело бы нас слишком в сторону. Поэтому мы ограничимся рассмотрением важнейшего принципиального вывода, касающегося качественных особенностей углерода и разнообразных изменений его свойств в зависимости от состава и структуры окружающих элементов.

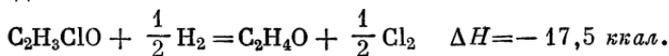
Необходимо оговориться, что многие из выводов Вант-Гоффа покажутся современному читателю слишком очевидными. Но само это обстоятельство, по нашему мнению, не случайно и, вероятно, свидетельствует о том, что идеи Вант-Гоффа как бы лежат в основе наших современных взглядов, проникнув в наше химическое мировоззрение через посредство ряда промежуточных звеньев. Действительно, нельзя не согласиться с тем, что многие кажущиеся очевидными представления были сформулированы впервые достаточно давно в трудах крупных ученых, а потом, переходя из учебника в учебник, внедрились в сознание последующих поколений, утратив по дороге имя их создателя.

Вант-Гофф начинает рассмотрение особенностей углерода с положения его в периодической системе. О широком использовании Вант-Гоффом периодического закона мы уже упоминали. Этот момент следует подчеркнуть, так как в конце 1870-х годов периодический закон еще не был общепризнан и им пользовалась только небольшая группа передовых ученых.

Вант-Гофф говорит о первом, типическом, ряде элементов системы: Li, Be², B, C, N, O, F и рассматривает изменение в этом ряду сродства элементов к водороду, хлору и кислороду. При этом он подчеркивает противоположность хода изменения сродства для пар: Э—H, Э—Cl и Э—N, Э—O. Стремясь к количественной интерпретации, Вант-Гофф использует для характеристики сродства численные данные по теплотам образования. Так, сравнивая сродство азота и кислорода к хлору и водороду, он сопоставлял тепловые эффекты³ следующих реакций:



Для углерода прямых данных тогда еще не было, и Вант-Гофф сопоставлял с двумя предыдущими реакциями тепловой эффект замещения хлора на водород в ацетилхлориде:



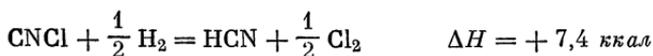
Изменение знака теплового эффекта в ряду O→N→C отмечается Вант-Гоффом как признак смены закономерностей, происходящей на углероде. Это следствие срединного положения углерода в ряду элементов. Указанное обстоятельство является одной из важных особенностей углерода, определяющих разнообразие органических соединений, поскольку взаимодействие с противоположными по свойствам элементами в данном случае может сопровождаться небольшими энергетическими переходами.

Следующей важной особенностью углерода, по Вант-Гоффу, является та легкость, с которой он изменяет свое

² Заметим кстати, что положение бериллия во второй группе в конце 1870-х годов еще вызывало много споров. Только после работ Л. Нильсона (1884 г.) этот вопрос оказался решенным окончательно в том смысле, на котором настаивал Д. И. Менделеев.

³ Конкретные численные значения тепловых эффектов, приводимые Вант-Гоффом, опираются в основном на совершенно устаревшие в настоящее время данные. Нам представлялось, однако, нецелесообразным пересчитывать все величины на основе современных термодимических данных, так как на ход рассуждений это практически не влияет. Нами сохранена также система знаков (+ для экзотермических, — для эндотермических процессов).

средство к тому или иному элементу под влиянием окружения. Такая «эластичность» углерода демонстрируется автором также с помощью термохимических данных. Он сравнивал процесс замещения хлора на водород в производных азота



с приведенной выше реакцией замещения хлора в ацетилхлориде. Из сравнения теплот реакций хорошо видно, что замена кислорода на азот при переходе от $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$ к CNCl приводит к изменению состояния углеродного атома.

Третьим свойством углерода является особая устойчивость его сложных соединений. Эту особенность Вант-Гофф связывал с относительно малыми теплотами превращения одних органических соединений в другие. Прекрасным примером повышенной устойчивости органических соединений является стабильность многих органических производных неустойчивых неорганических структур (сульфоновая кислота, угольная кислота, фосфоний и др.). Следствием этой устойчивости органических соединений, по мнению ученого, является значительное разнообразие тонких структурных различий, не характерных для неорганических соединений. Поэтому в органической химии проблема строения приобретает больший интерес, чем в неорганической.

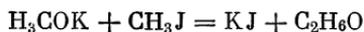
Последнее утверждение кажется с современной точки зрения несколько утрированным. Однако не следует забывать, что «Воззрения...» были написаны до того, как открылся огромный мир структур неорганических комплексных соединений⁴. Вместе с тем нельзя не отметить совершенно различную роль, которую сыграла теория строения в неорганической и органической химии. Именно в этом историческом смысле высказанные Вант-Гоффом соображения можно считать правильными.

В связи с проблемой строения органических соединений Вант-Гофф рассматривал основные принципы, лежащие в основе методов определения структур.

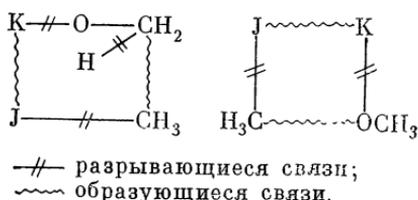
Отметим в этой связи очень интересный момент, который может быть назван принципом максимального сохра-

⁴ Координационная теория строения комплексных соединений была создана А. Вернером в 1893 г.

нения структуры в процессе реакции. Этот принцип предполагает, что в ходе превращения из всех возможных комбинаций разрыва и образования связей реализуется тот, который сопровождается наименьшим числом изменяющихся связей. Например, при реакции



образующийся продукт может быть либо этиловым спиртом, либо диметиловым эфиром. В первом случае, как ясно из схемы, должны подвергнуться разрыву три связи, во втором — только две:



Поэтому реализуется второй случай, что одновременно служит доказательством строения соединения $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ⁵.

Интерес представляет также проблема взаимного влияния атомов, которой в «Воззрениях...» уделяется особенно много внимания. Среди работ западноевропейских химиков книга Вант-Гоффа была первой попыткой систематически разработать вопрос о взаимном влиянии атомов в молекуле.

В историко-химической литературе отмечаются слишком большая общность подхода Вант-Гоффа к решению вопроса о взаимном влиянии атомов и, вместе с тем, ориентация на соединения, содержащие минимальное число атомов углерода [9]. Именно поэтому, «несмотря на обработку с точки зрения взаимного влияния атомов большей части органической химии, книга Вант-Гоффа оказала очень мало влияния на дальнейшее развитие теоретической химии» [9, стр. 126].

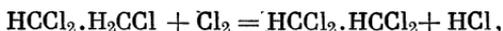
Если имелась здесь в виду георетическая органическая химия, то с этими словами вполне можно согласиться.

⁵ На указанное обстоятельство наше внимание обратил профессор Б. В. Иоффе.

Вместе с тем необходимо констатировать, что «Воззрения...» сыграли заметную роль в развитии химического мышления. Значимость этого труда следует рассматривать в плане эволюции теоретических воззрений химии в целом. Специфический для органической химии подход, особенно в классическом его понимании, действительно выражен в этой работе очень слабо. Тем не менее мы склонны считать, что труд Вант-Гоффа по праву может рассматриваться как первая монография по физической органической химии.

Если вновь вернуться к проблеме взаимного влияния атомов, то следует в первую очередь перечислить те конкретные задачи, которые решает автор. Прочитируем его заключительные замечания, касающиеся взаимного влияния атомов в молекуле: «Таково влияние хлора на повышение температур кипения, которое сопровождается вступлением нового галогена и зависит от удаления галогена друг от друга (стр. 27) ⁶, это же наблюдение для брома (стр. 42), то же в отношении влияния хлора на переход от хлорпроизводных к кислородным соединениям (стр. 86), то же в отношении влияния кислорода на способность к окислению (стр. 57), то же для обмена хлора на кислород (стр. 88) и обратный процесс (стр. 106), то же для замещения водорода хлором, и наоборот (стр. 111—114), то же о влиянии водорода (стр. 131) и кислорода (стр. 133—136) на природу гидроксильной группы и влиянии водорода и кислорода на основные свойства азота (стр. 173—174), влиянии азота на повышение температуры кипения хлорпроизводных (стр. 177) и нитрогруппы на способность присоединять металлы» [3, т. II, стр. 253—254].

Чтобы составить некоторое представление о способах описания взаимного влияния атомов в молекуле, приведем некоторые примеры. Так, Вант-Гофф сравнивал температуры кипения хлорпроизводных. Он рассчитывал повышение температуры кипения при замещении одного из атомов водорода на хлор, например по реакции



и затем тщательно анализировал разнообразные случаи таких замещений. В табл. 2 приведены рассчитанные Вант-Гоффом приросты температур кипения для различных случаев замещения.

⁶ Указаны страницы второго тома «Воззрений...» (1881 г.).

Таблица 2

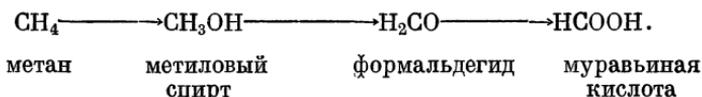
Описание взаимного влияния атомов с помощью оценки прироста температур кипения Δt [3, т. II, стр. 27]

Группа, принимающая атом хлора	CH ₃	CH ₂	CH	CH ₂ Cl	CHCl	CHCl ₂
Остальные атомы С не содержат атом Cl $\Delta t_{\text{кип}}$	66 (23)	57 (9)	50 (8)	38,5 (7)	41 (5)	12 (4)
Косвенно связанный атом С имеет атом Cl $\Delta t_{\text{кип}}$	68 (4)	—	—	—	—	—
Прямо связанный атом С имеет 1 атом Cl $\Delta t_{\text{кип}}$	68,5 (6)	50 (5)	45 (3)	35,5 (4)	35 (4)	13 (3)
Прямо связанный атом С имеет 2 атома Cl $\Delta t_{\text{кип}}$	54,5 (2)	48 (3)	—	28 (3)	16 (5)	—

Примечание. В скобках дается число примеров, из которых выведено среднее.

Особое внимание уделял Вант-Гофф кинетическим данным, относящимся к реакции этерификации. Он использовал данные по скорости этих реакций из работ Н. А. Меншуткина, причем анализировал влияние длины углеводородной цепи в спиртах и положение гидроксильной группы.

Применяя данные по тепловым эффектам горения различных кислородсодержащих органических соединений, Вант-Гофф сравнивал их реакционную способность. В частности, он рассматривал ряд производных метана (расположены в ряд по мере возрастания способности к окислению):



Сопоставляя тепловые эффекты горения метана и метилового спирта, автор нашел, что введение первого кислородного атома отвечает $209\,600 - 169\,600 = 40\,000$ кал. Сравнивая эту величину с теплотой полного сгорания

муравьиной кислоты (59 800 кал), Вант-Гофф пришел к выводу, что «...приведенные выше числа отвечают тому предположению, что окисление водорода, связанного с углеродным атомом, сопровождается тем большим выделением тепла, чем больше кислорода соединено с углеродом, т. е. бóльшая способность к окислению сопровождается бóльшим выделением тепла» [3, т. I, стр. 168].

Вся совокупность сведений, содержащихся в двух томах «Воззрений...», позволяет сделать вывод о том, что на материале органической химии в общем формируется физико-химическая проблематика.

Подготовка материала и написание «Воззрений...» сыграли важную роль в становлении Вант-Гоффа как физико-химика. Малочисленный тогда лагерь физико-химиков пополнился еще одним ученым, в трудах которого намечались новые пути развития физической химии.

В своих «Воззрениях...» Вант-Гофф ставил перед собой как бы «сверхзадачу» и стремился применить физическую химию к решению проблемы реакционной способности до того, как выработались основные понятия физической химии, необходимые для решения этой задачи. В результате становится очевидной преждевременность такого подхода. Выражаясь образно, можно сказать, что проведенная «разведка» показала: «наступление по всему фронту» нужно приостановить и направление главного удара значительно сузить, ограничив себя немногими, наиболее удобными для изучения реакциями. Число количественно измеримых физико-химических свойств следует также сократить. Несмотря на полученные многочисленные данные по температурам кипения, плотностям и даже тепловым эффектам, им следует предпочесть одну, наиболее совершенную меру реакционной способности. Этой мерой с самого начала Вант-Гофф считал скорость реакций.

Уже в начале первой части «Воззрений...» он писал: «...приведенные выше рассуждения показывают, что процесс соединения определяется встречей взаимодействующих молекул. Отсюда общее количество молекул, образующееся в данной реакции, зависит от числа этих встреч. Для описания сказанного вводится так называемая способность к взаимодействию обоих тел, которая определяет характер и условия реакции» [3, т. I, стр. 9—10]. Вант-Гофф приводит уравнение для этой «способности к взаимодействию», которое по существу представляет

собой формулу для скорости реакции:

$$\frac{dC}{dt} = c \frac{PQ}{V}.$$

Здесь C — количество продуктов реакции; P, Q — общее число молекул двух исходных веществ; c — «коэффициент взаимодействия», т. е. константа скорости; V — объем ⁷.

Скорость реакции, ее расчет и основные понятия, с ней связанные, оказались в центре внимания при разрешении проблемы меры реакционной способности.

Разумеется, все сказанное не формулируется прямо, однако вывод напрашивается сам собой. При чтении «Воззрений...» видно, как автор невольно останавливается на некоторых частностях и, явно в ущерб стройности изложения, подробно рассматривает отдельные случаи реакций, где есть хоть малейшая возможность применить данные о скоростях. По тексту обоих томов книги разбросаны эти «заготовки» будущих кинетических исследований, своеобразные фрагменты будущих работ и прежде всего «Этюдов химической динамики».

Иногда это просто абстрактные математические формулы, как, например, в случае процесса горения органических соединений. Приводятся выражения для скорости образования воды и углекислоты в виде довольно сложного дифференциального уравнения, включающего количество C, H, O в органическом соединении. Формула помещена в конце параграфа, рассматривающего влияние числа атомов кислорода на способность окисления. Ясно, что количественная мера способности к окислению была бы здесь очень кстати как дополнение к приведенной выше оценке этого же свойства по тепловым эффектам. Однако очевидно, что надежды на численные данные, которые можно было бы подставить в уравнение, у автора нет. В конце рассуждений он замечает: «Идет ли процесс в соответствии с таким допущением, решить в настоящее время едва ли можно» [3, т. I, стр. 170].

В других случаях, где имелся числовой материал, и кинетические (как, впрочем, и термодинамические) пред-

⁷ Термин «константа скорости» Вант-Гофф ввел только в 1884 г. в «Этюдах химической динамики» (см. гл. IV).

ставления более конкретны. Это гидролиз хлоруксусной кислоты и хлорацетата натрия. Первую из этих реакций автор рассматривал со всеми деталями, используя данные Буханана [11]. Вант-Гофф предлагал три варианта уравнения скорости (для необратимой реакции, для обратимой реакции и для случая частичного связывания воды с соляной кислотой). Проводя подробные расчеты, он убеждается в правильности третьего предположения. Именно эта реакция будет очень скоро изучаться им вместе с сотрудниками как модель бимолекулярного процесса. Это одна из «заготовок» для будущих трудов.

Особое место занимает среди расчетов по химической кинетике реакция этерификации и обратная ей — омыление сложных эфиров. Реакция эта представляет собой начиная с работ М. Бертло и Л. Пеан де Сен-Жиля (1862—1863 гг.) классическую модель для изучения процессов равновесия. В период написания книги Вант-Гоффа по этой реакции было уже довольно много данных. Вант-Гофф и сам посвятил ей интересную теоретическую работу, касающуюся, правда, больше проблемы равновесия [12]. В конце 1870-х годов реакцию этерификации исследовал Н. А. Меншуткин⁸, труды которого Вант-Гофф очень высоко ценил и тщательно изучал. Стремление связать строение с кинетической характеристикой, реализованной в трудах Меншуткина, очень импонировало Вант-Гоффу.

⁸ Николай Александрович Меншуткин (1842—1907) — русский химик. Окончил физико-математический факультет Петербургского университета (1862 г.). С 1876 г. профессор аналитической химии Петербургского университета. С 1885 г. профессор органической химии и заведующий лабораторией. Принимал активное участие в постройке новой химической лаборатории при Петербургском университете, открытой в 1894 г. С 1877 г. проводил систематические исследования по химической кинетике, оказавшие большое влияние на развитие этого направления физической химии. Он был одним из основателей и активным деятелем Русского химического общества. В течение 30 лет (1869—1900 гг.) являлся редактором «Журнала Русского химического общества». Меншуткин — автор учебника «Аналитическая химия» (СПб., 1871), который выдержал 13 изданий. В 1883 г. он издал «Лекции органической химии» (в 1901 г. вышло последнее, 4-е издание). В 1888 г. он опубликовал первую оригинальную обобщающую работу по истории химии «Очерк развития химических воззрений» [13]. См.: П. И. Старосельский, Ю. И. Соловьев, Николай Александрович Меншуткин, М., «Наука», 1969.

Вместе с тем именно реакция этерификации при строгом теоретическом подходе обнаруживает особую сложность. Это не «нормальная» необратимая реакция, а довольно трудный случай обратимого превращения второго порядка, усложненного разнообразными посторонними влияниями. Это обстоятельство Вант-Гофф сразу же очень хорошо распознал и подробно разобрал в своих «Воззрениях...». Устранение или учет этих усложнений явились необходимым звеном в процессе выработки простейших фундаментальных принципов, лежащих в основе химической кинетики, разработанной Вант-Гоффом в последующие годы.

Все это заслуживает более подробного рассмотрения, но сделать это лучше при разборе того сочинения, для которого служат «заготовками» все эти рассуждения. Этим новым сочинением является наиболее важный труд Вант-Гоффа «Этюды химической динамики».

Химическая динамика

В литературе, описывающей жизнь и деятельность Вант-Гоффа, нет недостатка в превосходных оценках «Этюдов химической динамики». Впервые эта книга была издана на французском языке в Амстердаме в 1884 г. и называлась: «*Études de dynamique Chimique*»¹. Одна из первых рецензий на «Этюды...» появилась в 1885 г. Ее автор С. Аррениус писал, что Вант-Гофф «в крупном плане разъяснил математические законы химических превращений... Хотя автор уже ранее достиг славы благодаря своей способности раскрывать тайны природы, но его предыдущие работы все же совершенно затмеваются этой.

Какая громадная разница между современными поборниками термохимии и автором! Первые боязливо стараются избежать физических явлений, о которых говорят, что они мешают химическим реакциям, и впадают в противоречия. Совершенно иное дело — автор: следуя за Горстманом², он срывает с природы маску Януса, которую термохимики упрямо хотели на нее надеть.

...Целью рецензента было указать на грандиозные перспективы, которые работа автора открывает для будущего исследования. Несмотря на это, до сих пор лишь немногие работают в этом расцветающем поле науки, но и в этом направлении можно, вероятно, предсказать улучшение. Так, после того как Гельмгольц, задающий тон в кругах

¹ Немецкое переработанное Э. Коэном издание появилось в 1896 г. одновременно с английским. Русский перевод был издан в 1936 г. [2]. Академик Н. Н. Семенов в предисловии к русскому изданию писал, что эта книга — «веха, отмечающая главный путь человеческого знания».

² Август Фридрих Горстман (1842—1929) — немецкий ученый, один из основоположников химической термодинамики.

физиков, посвящает свое внимание в последнее время этому, вряд ли пройдет большой промежуток времени, пока большое число прилежных исследователей начнет обрабатывать это поле» (цит. по [1, стр. 212—215]).

Аррениус оказался прав. С конца 1880-х годов химическая кинетика стала привлекать к себе пристальное внимание ученых. Основу программы научных исследований Физико-химического института В. Оствальда, открытого в 1898 г., составили главным образом темы по химической кинетике и катализу.

Объясняя, почему именно в 1890-х годах на передний план физико-химических исследований выдвинулось изучение химической кинетики и катализа, В. Оствальд писал, что «для техники знание законов, управляющих скоростью химических реакций, является вопросом чрезвычайной важности, так как только при знании этих законов возможно овладеть применяемыми в каждом случае реакциями. Особенно это важно для медленно протекающих процессов, чтобы быть в состоянии их ускорить, так как и для химической индустрии, как и для всех, время — деньги» [3].

Повышенный интерес к проблемам химической кинетики во многом определился влиянием «Этюдов...» Вант-Гоффа. Можно сказать, что с 1884 г., после выхода в свет «Этюдов...», химическая кинетика превращается из метода исследования в самостоятельный раздел физической химии [4—6]. Создание учения о скоростях химических реакций позволило выработать принципиально новый подход к изучению катализа и любых других химических превращений.

Приступая к рассмотрению «Этюдов...», историк науки встречается с очень трудной задачей. Трудность заключается в том, что по мере удаления от времени издания книги, благодаря своеобразному оптическому обману, вызванному исторической перспективой, объем работы как бы возрастает, охватывая все более широкую область знания или, иначе говоря, объединяя все более удаленные разделы науки. Книга Вант-Гоффа содержит материал, помещающийся, образно говоря, не только на разных «этажах», но и в разных «корпусах» того огромного массива, который занимает в настоящее время физическая химия.

Своеобразие «Этюдов...» заключается в том, что они представляют собой как бы донесение «с поля боя». В кни-



Я. Вант-Гофф (1880-е годы)

ге не даются отстоявшиеся результаты, имеющие канонический характер, а показана лаборатория творчества. Она, как гид, ведет и рассказывает о путях создания химической кинетики.

В «Этюдах...» на конкретном материале и с единой точки зрения рассматриваются химическая кинетика и химическая термодинамика. Эти две области знания, очевидно, описывают один и тот же химический процесс, однако до сих пор фундаментальные принципы и аппарат физической химии не в состоянии реализовать это единство. Кинетическая и термодинамическая трактовка реакции до сих пор — различные задачи. Именно поэтому так трудно оценить в целом «Этюды...» с современной точки зрения. Вероятно, это дело будущего.

Мы попытаемся рассмотреть этот фундаментальный труд Вант-Гоффа под углом зрения биографии ученого, не стремясь к исчерпывающему раскрытию всего научного значения данной работы.

Внешне исходная задача «Этюдов...» та же, что и предыдущего большого труда Вант-Гоффа «Воззрения...». Она формулируется так: «Связать формулу строения вещества с его свойствами» [2, стр. 35]. Тем не менее основной упор делается на «... возможность наметить те характеристические постоянные величины, на которые необходимо обращать внимание при каждом исследовании связи между химическими свойствами и формулой строения» [2, стр. 36]. Считая, что подобных «постоянных» физическая химия почти не выработала, Вант-Гофф говорит: «Поэтому я попытался в настоящей работе сделать все, что в моих силах, для улучшения положения» [2, стр. 36].

Такая постановка задачи хорошо объясняет, почему книга начинается с химической кинетики, с понятия о скорости химической реакции. Первая часть первого раздела работы рассматривает «нормальное химическое превращение». Введение этого представления в физическую химию следует, по-видимому, считать одним из важнейших вкладов Вант-Гоффа в современное естествознание. Этот вклад может быть в определенном смысле приравнен к введению понятия о химическом элементе, поскольку и в том, и другом случае речь идет о выявлении простейших составных частей, из которых образуется сложное явление. Идея о нормальном превращении легла в основу химической кинетики. До сих пор сохраняет свое значение выдвинутый Вант-Гоффом принцип: «Всем сравнениям скоростей должно предшествовать осуществление нормального хода превращения» [2, стр. 97].

Нормальными превращениями являются необратимые реакции первого, второго и более высоких порядков. Все остальные типы превращений представляют ту или иную степень усложнения и могут быть разложены на нормальные составляющие. Каждому типу нормальных превращений отвечает определенное кинетическое уравнение, вид которого хорошо известен.

Обработывая экспериментальные данные с помощью кинетических уравнений, Вант-Гофф, видимо впервые в научной литературе, вводит понятие «константы скорости».

В специальном приложении автор дает методы определения порядка реакций, или способы установления «числа молекул, участвующих в превращениях». Один из этих методов — метод «постоянного объема» основан на интег-

рировании общего уравнения для скорости реакции

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n,$$

где k — константа скорости; C — концентрация в данный момент времени; n — порядок реакции.

Второй метод — метод «переменного объема» основан на сравнении скоростей процесса, измеренных в двух разных объемах. Описание этих методов сейчас можно найти в любом учебнике физической химии.

Существование нескольких простейших типов превращения и определение этих типов представляются нам сейчас элементарными, почти очевидными. Но Вант-Гоффа к этой идее вел сложный путь отбора и исключения случайных моментов и «возмущающих действий». Недаром разнообразным факторам, мешающим увидеть в конкретном процессе нормальное превращение, Вант-Гофф уделил основную часть кинетического раздела «Этюдов...».

«Действительно, скорость реакции до такой степени подвергается различным влияниям, что изучение хода превращения сводится главным образом к изучению возмущающих действий», — писал ученый [2, стр. 56—57].

При чтении «Этюдов...» возникает ощущение, что Вант-Гоффа больше интересовали ненормальные превращения, причины возмущающего действия, чем дальнейшее углубление представлений о нормальном течении реакций.

Представление о нормальных превращениях ученый противопоставлял идее о «действующей массе». Он писал: «Поскольку я поставил перед собой задачу изучить в этой работе прежде всего *ход химического превращения*, мои опыты будут относиться главным образом к этому вопросу. В качестве теоретической основы я принял не понятие действующих масс (это понятие я должен был оставить по ходу моих опытов), а следующие соображения... Ход химического превращения характеризуется исключительно числом молекул, при взаимодействии которых происходит превращение» [2, стр. 39—40]. Тем не менее нельзя не констатировать несомненную генетическую связь представлений Вант-Гоффа с законом действующих масс, сформулированным незадолго до этого К. Гульдбергом и П. Вааге.

Особенность подхода Вант-Гоффа состояла в том, что он использовал понятие концентрации, причем предлагал считать за единицу концентрации содержание одной килограмм-молекулы в 1 куб. м раствора [2, стр. 42]. (За-

метим, что такая единица внедряется в последнее время в связи с распространением системы СИ.)

Чтобы понять значение работы Вант-Гоффа, важность и новизну выдвинутых им представлений, следует хотя бы вкратце остановиться на тех работах, которые предшествовали появлению «Этюдов...».

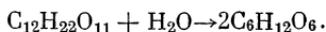
К началу 1880-х годов, хотя число опубликованных работ по химической кинетике и не было еще большим, тем не менее в направлении изучения скоростей химических реакций было сделано несколько значительных исследований, охватывающих ряд принципиальных случаев. Следует сказать, однако, что большинство изученных реакций относилось к довольно сложным типам взаимодействия и примеров нормальных превращений было известно очень мало. Таким образом, Вант-Гофф разрабатывал химическую кинетику не на пустом месте, а там, где имелся значительный материал, нуждающийся в детальном критическом обсуждении. Интересно, что из многочисленных и весьма сложных явлений ученый смог извлечь простые и вместе с тем фундаментальные принципы.

Однажды по поводу одной из формул осмотического давления, предложенной П. Дюгемом, Вант-Гофф заметил, что она содержит 41 букву, и с некоторой долей иронии указал на ее излишнюю сложность, препятствующую пониманию существа дела. Следует сказать, что в своих «Воззрениях...» при рассмотрении ряда кинетических вопросов Вант-Гофф сам пользовался достаточно громоздкими выражениями, содержащими до 40 символов. Вызывает заслуженное восхищение, что ученый никогда не останавливался на стадии строгой математической формулировки проблемы, учитывающей по возможности все частности и входящие обстоятельства. За сложными выкладками Вант-Гофф никогда не забывал о простых принципах природы. Он обладал удивительной способностью сводить весьма сложные и многоплановые зависимости к относительно несложным и фундаментальным выводам, поддающимся конкретной опытной проверке.

По-видимому, первой работой по химической кинетике, открывающей большую серию исследований реакций, идущих с измеримой скоростью, была работа Л. Вильгельми³

³ Людвиг Фердинанд Вильгельми (1812—1864) — немецкий ученый.

(1850 г.), который изучал реакцию инверсии тростникового сахара



Ему удалось выразить свои наблюдения в виде уравнения

$$\frac{dZ}{dt} = MSZ,$$

где Z — количество сахара в момент времени t ; S — количество кислоты; M — константа [7].

Это одна из первых формул, в которой используется выражение «произведение действующих масс». Однако нельзя не обратить внимания на то, что реакция инверсии тростникового сахара далеко не является примером нормального превращения, а представляет собой довольно сложную псевдомономолекулярную реакцию, в которой участвует кислотный катализатор — кислота. В формулу не входит концентрация одного из исходных веществ (воды, которая берется в большом избытке, и поэтому ее концентрация входит в константу). Наоборот, учитывается количество кислоты, не входящей в уравнение химической реакции.

Как уже отмечалось, особую роль в формировании основ химической кинетики сыграло изучение реакции этерификации. Мы уже говорили, что эта реакция (и обратная ей реакция омыления) представляет собою также далеко не чистый случай нормального превращения.

В классических трудах М. Бертло и Л. Пеан де Сен-Жиля (1862—1863 гг.) [7а] дан огромный фактический материал, позволяющий проследить превращение всех компонентов реакции этерификации от начала до момента достижения равновесия. Однако экспериментальные данные трактуются ими довольно формально. Уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от времени, по существу носит полуэмпирический характер, и предел превращения l вводится в уравнение исходя из чисто математического удобства:

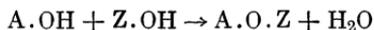
$$\frac{dx}{dt} = k \left(1 - \frac{x}{l}\right)^2.$$

В 1870-х годах реакция этерификации становится объектом исследования Н. А. Меншуткина [8], который использовал ее для получения удобной меры реакционной способности, позволяющей количественно оценить изменение свойств с изменением строения вещества.

Вант-Гоффу в момент написания «Этюдов ...» были известны только первые работы Меншуткина, выполненные в 1877—1878 гг., по установлению влияния изомерии кислот и спиртов на образование сложных эфиров. В этих работах Меншуткин определял «абсолютную начальную скорость реакции», т. е. степень превращения (в процентах) исходной эквимолекулярной смеси за первый час реакции при 154° С.

Такой подход в начале этих исследований следует считать исторически вполне оправданным. Действительно, переход к строгому расчету реакции этерификации в то время был едва ли целесообразен. Учет всех факторов, необходимых для правильного расчета действительных констант скорости реакции этого типа, при тогдашнем состоянии теоретического аппарата кинетики, завел бы исследователя слишком далеко в сторону от решения первоочередных задач органической химии.

Сказанное хорошо видно на примере работ самого Вант-Гоффа. Как уже отмечалось, он посвятил реакции этерификации специальную статью [9], представляющую очень интересный пример применения в химии методов математики. Для 1870-х годов подобного типа работа была уникальным явлением. Вант-Гофф здесь, по-видимому, впервые дал строгую трактовку этой реакции, рассматривая ее как бимолекулярную (этот термин он тогда еще не ввел) обратимую реакцию, состоящую из прямой



и обратной



реакций.

Вант-Гофф не только строго математически обработал выражение для равновесной реакции, но и дал своим результатам наглядную геометрическую интерпретацию. Предел превращения — количество образующегося эфира AOZ — он представляет в виде поверхности в трехмерном пространстве: количество спирта ZOH — X , количество воды H_2O — Y и количество образующегося эфира AOZ — Z . (Количество кислоты AOH принято за единицу.)

Следующей задачей, относящейся к исследованию реакции этерификации, была обработка кинетических данных. Эту задачу Вант-Гофф решал во второй части «Воз-

зрений...». Принимая количество исходной кислоты и эфира соответственно равным p и r , а количество спирта и воды q и s , можно записать в объединенной форме выражение для скорости обратимой реакции ⁴:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(p - x)(q - x) - k_2(r + x)(s + x).$$

Для большего удобства сравнения эксперимента и теории ученый использовал реакцию с эквивалентным количеством исходных веществ ($p=q=1$) и отсутствием в начале реакции конечных продуктов ($s=r=0$). Кроме того, принимая найденное экспериментально соотношение констант $k_1:k_2=4$, Вант-Гофф получил выражение

$$k_1 - k_2 = \frac{3}{4} \frac{v}{t} \ln \frac{2-x}{2-3x}.$$

Но оказалось, что подстановка в это уравнение опытных данных не дает необходимого постоянства k_1-k_2 . Обсуждая возможную причину подобного явления, ученый предположил, что в начале реакции влияет взаимодействие спирта и воды. Чтобы ослабить это влияние, он использовал данные для реакции с участием амилового спирта, который взаимодействует с водой незначительно. Но и в этом случае расчет приводил к непостоянству значений k_1-k_2 .

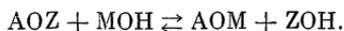
В качестве окончательного варианта Вант-Гофф использовал результаты опытов с избытком уксусной кислоты, предполагая таким образом максимально устранить влияние изменчивости состава раствора на процесс превращения.

Из сказанного видно, насколько велики были трудности, возникавшие при попытке свести уже исследованные реакции к нормальным превращениям. Видимо, в результате таких сложностей реакция этерификации очень мало использовалась в «Этюдах...», несмотря на то, что к этому времени была в кинетическом плане изучена едва ли не лучше какого-либо другого процесса.

Гораздо удобнее для демонстрации общих принципов химической кинетики оказалась реакция омыления с

⁴ Здесь и далее мы частично унифицируем символику, поскольку пользование оригинальными обозначениями Вант-Гоффа сильно затруднило бы изложение.

участием щелочей:

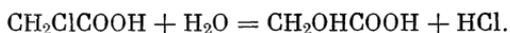


Эта реакция сыграла немалую роль в развитии не только кинетики, но и теории растворов. В 1880-х годах ее изучали многие ученые, в частности Оствальд [10]. В «Этюдах...» Вант-Гоффа уделен этой реакции определенное внимание. Он исследовал с ее помощью природу растворов некоторых щелочей. Сравнивая омыляющее действие NaOH, KOH, Ba(OH)₂, ученый пришел к выводу об отсутствии различия между ними. Эта работа уже касалась и теории растворов, так как здесь содержалась попытка, может быть пока в неявной форме, сравнить силу различных оснований.

Отметим, что другие весьма важные кинетические исследования, сделанные в это же время, также относились к довольно сложным случаям. Упомянем работу Ф. Харкурта и В. Эссона [11], в которой, почти одновременно с Гульдбергом и Вааге, выводилась формула закона действующих масс. Однако Харкерт и Эссон изучали весьма сложный случай реакции: с автокатализом и параллельными превращениями.

Заслуживает внимания и большой цикл работ И. Богусского [12] по кинетике растворения металлов и мрамора в кислотах. В этих исследованиях, проведенных при содействии Д. И. Менделеева и в его лаборатории, также использовалась формула закона действующих масс. Но и в этом случае превращение было очень далеко от нормального и представляло собой пример гетерогенной реакции. Этим типам реакций Вант-Гоффа в «Этюдах...» практически не уделял внимания.

Большой интерес для Вант-Гоффа представляли исследования Г. Буханана [13] реакции превращения хлоруксусной кислоты и ее производных. Как уже отмечалось, Вант-Гоффа подробно рассматривал данные Буханана еще в «Воззрениях...». Он провел детальный математический анализ гидролиза хлоруксусной кислоты



Математический аппарат, используемый при этом, вполне аналогичен тому, который применен при разборе реакции этерификации. Но, как уже упоминалось выше, расчет на основе предположения об обратимой реакции второго по-

рядка не давал необходимого согласования с опытом. Тогда ученый ввел еще одно предположение: кислота, образующаяся в результате реакции, связывает воду в гидрат. С учетом этого обстоятельства скорость реакции гидролиза хлоруксусной кислоты приобретала вид

$$\frac{dx}{dt} = k(p - x)(s - x - nx).$$

Здесь p — количество кислоты; s — количество воды; n — число молей воды на моль HCl в гидрате $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В «Этюдах...» Вант-Гоффа описал ряд опытов с этой реакцией. В случае большого избытка воды отсутствуют дополнительные влияния и процесс можно было рассматривать как псевдомономолекулярный (количество воды постоянно).

Более всего заинтересовал Вант-Гоффа процесс взаимодействия хлоруксуснокислого натрия с раствором щелочи или соды:



Эта реакция становится объектом экспериментальных исследований самого Вант-Гоффа и его учеников Л. Рейхера и Г. Шваба. Процесс рассматривался как хороший пример бимолекулярного превращения и использовался как модель для изучения действия на скорость реакции различных факторов: объема раствора, примесей солей и т. п. Именно на примере этой реакции Вант-Гофф развил представление о влиянии разбавления. Он отметил, что проведенные до него исследования данной реакции не учитывали влияния образующихся продуктов. Ученый писал, что «...бимолекулярное превращение осуществляется только при слабых концентрациях. Согласие между тем, чего требует это уравнение, и данными опыта делается удовлетворительным для концентрации ниже 0,038. Я ее называю газообразной концентрацией потому, — писал он далее, — что она недалеко от той (0,023), которую имела бы изучаемая смесь в газообразном состоянии при нормальном давлении и температуре» [2, стр. 51]. Затем Вант-Гофф более детально рассмотрел этот вопрос, обсуждая отклонения превращений от бимолекулярного закона по аналогии с отклонением свойств газов от законов для идеальных газов.

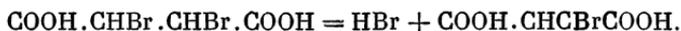
«Этюды...» интересны тем, что в них большинство объектов, служивших для доказательства отдельных положений, выбрано и впервые кинетически исследовано самим автором. Здесь с особой силой сказалась огромная эрудиция ученого в области синтетической химии. Почти десятилетняя обработка фактического материала для «Воззрений...» явилась той необходимой подготовкой, которая позволила приступить к созданию основ химической кинетики. Можно, по-видимому, с полным основанием утверждать, что без этого подготовительного этапа «Этюды...» были бы невозможны. Нужно было целеустремленно просмотреть огромный материал, чтобы найти удобные для наблюдения реакции, идущие с измеримой скоростью.

Рассмотрим некоторые примеры реакций, изученных Вант-Гоффом, не придерживаясь, однако, его собственной системы изложения, поскольку сам автор признавался, что «порядок, в котором приведены результаты, не всегда будет таким, в каком они были получены» [2, стр. 50].

Одной из интересных находок Вант-Гоффа была реакция разложения дибромянтарной кислоты. Ученый говорил, что прекрасный препарат дибромянтарной кислоты, полученный в ходе некоторых стереохимических исследований, не дал желаемого результата. Но это вещество в водном растворе при 100°C оказалось способным разлагаться с хорошо измеримой скоростью, что позволило использовать его для динамических исследований [1, стр. 183]. Вант-Гофф шутливо добавлял, что именно благодаря этому и возникли «Этюды...».

В этом замечании содержится указание на то, что объекты для изучения химической кинетики, т. е. для разработки химической динамики, были подготовлены еще в его стереохимических исследованиях. Действительно, дибромянтарная кислота — ближайшее производное одного из старинных объектов изучения оптической активности — янтарной кислоты — изучалась еще Пастером в 1861 г. [14]. Сам Вант-Гофф, совместно с К. Бремером, посвятил изучению янтарной кислоты специальную статью [15]. Известно, что дибромянтарная кислота является ближайшим производным фумаровой и малеиновой кислот. Выше мы уже рассказывали о том, что природа изомерии этих кислот, хотя и была правильно разгадана Вант-Гоффом, тем не менее продолжала обсуждаться в литературе, поэтому и в «Этюдах...» этот вопрос был поднят снова.

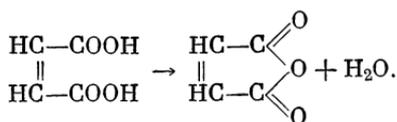
Разложение дибромянтарной кислоты представляло собой классический пример мономолекулярного превращения [2, стр. 43]:



Этот процесс Вант-Гофф изучал экспериментально, причем использовал его и как модель для проверки влияния посторонних веществ и давления. Особого внимания заслуживает интересное исследование превращения изомеров дибромянтарной кислоты как в смеси, так и по отдельности. Это пример использования кинетического метода с целью «установить», имеем ли мы дело с простым веществом или же со смесью изомеров [2, стр. 95].

Раздел, посвященный изучению фумаровой и малеиновой кислот, Вант-Гофф начинает с нового упоминания основной задачи своих исследований. Он пишет: «В этом четвертом разделе... я касаюсь действительной цели моих исследований. Они были предприняты с целью выяснения точных и характерных величин, необходимых для сравнения химических свойств с... формулой строения» [2, стр. 97]. Ученый изложил свою точку зрения на изомерию этих кислот и привел результаты опытов по кинетическому изучению реакций их бромирования и этерификации. Еще раньше, при рассмотрении методов определения порядка реакции, Вант-Гофф опытным путем установил, что реакция бромирования фумаровой кислоты близка к бимолекулярному превращению (порядок равен 1,87). В данном разделе проведено сравнение скорости реакции для обоих изомеров.

Принципиальный интерес представляет исследование скорости реакции этерификации фумаровой и малеиновой кислот. Вант-Гофф показал, что различие в скорости этерификации этих кислот в значительной мере обманчиво. Эти реакции нельзя, строго говоря, сравнивать, так как при этерификации фумаровой кислоты происходит действительно образование сложного эфира, а при действии спирта на малеиновую кислоту сначала образуется ангидрид:



Как уже отмечалось, с образованием ангидрида связано доказательство природы изомерии.

Одна из самых сложных проблем, стоявших перед Вант-Гоффом при создании основ химической кинетики, была проблема реакции газообразных веществ, которые давали примеры наиболее простых физико-химических закономерностей. Недаром именно при изучении газов удалось в первой половине XIX в. выработать понятие о молекуле и затем распространить его на твердые и жидкие вещества.

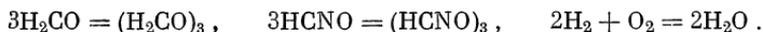
Тем не менее во второй половине XIX в. важные проблемы химии все более часто решаются на примере растворов. Такие фундаментальные понятия, как кислота — основание, окисление — восстановление и др., были выработаны благодаря исследованиям реакций в растворах.

Химическая кинетика, возникшая в середине XIX в., также опиралась в первую очередь на реакции в растворах. «В результате опытов я считаю возможным утверждать, что в то время как жидкое состояние характеризуется нормальным ходом химического превращения..., в газообразном состоянии ничего подобного нет», — отмечал Вант-Гофф [2, стр. 69]. Однако ко времени подготовки «Этюдов...» в отношении газовых реакций накопилось довольно много данных, свидетельствующих о росте внимания к этой области исследования. Интерес к кинетике газовых реакций был вызван следующими обстоятельствами. Во-первых, газообразное состояние давало возможность провести более детальный теоретический анализ процесса. Здесь было легче применить уже достаточно развитую к этому времени кинетическую теорию материи. Во-вторых, существовал еще и практический интерес к газовым реакциям, поскольку проблема горения топлива и взрыва порохов теснейшим образом сопрягается с кинетикой газовых реакций.

К середине прошлого столетия накопилась уже большая литература по газовым реакциям. Упомянем в этой связи работы Р. Бунзена, а также исследования химиков французской школы: М. Берглю, А. Ле Шателье и в особенности Ж. Лемуана. Последний изучал диссоциацию подистого водорода. Эта реакция долгие годы, с конца прошлого века и до наших дней, служит примером, на котором рассматривается идеальное химическое превращение. Все эти работы, однако, не позволяли прийти к сколько-

нибудь ясным обобщениям, и Вант-Гофф вынужден был признать, что в отношении газов «результаты исследований, произведенных до настоящего времени, чрезвычайно сильно отклоняются от условий, налагаемых алгебраическими уравнениями» [2, стр. 64] (имеются в виду уравнения реакций первого, второго и высших порядков).

Вант-Гофф предпринял серию исследований газовых реакций в надежде внести ясность в этот сложный вопрос. В первую очередь он исследовал три реакции:



Первая реакция упоминается Вант-Гоффом еще в 1877 г., когда он в «Воззрениях...» писал, что для N_2CO «конденсация требует сравнительно долгого времени (приблизительно 48 часов). Здесь имеется, таким образом, хороший повод для изучения прохождения реакции во времени» [16, т. I, стр. 110]. Тщательные исследования, проведенные им самим и его учениками, показали, что ни одна из трех указанных реакций не подходит под уравнения нормального превращения. Именно поэтому ученый приступил к более детальному изучению возможных «возмущающих действий», надеясь, по его словам, устранить эти «второстепенные явления». Основными причинами искажения он считал влияние величины поверхности и состояния стенок сосуда. Результаты опытов, крайне остроумные по методике проведения, со всей определенностью показали, что упомянутые факторы существенно влияют на ход реакции. Но несмотря на то, что ученому удалось выявить сам факт наличия «возмущающих действий», он не смог их устранить. Поэтому тип нормального превращения установить не удалось.

В другом месте «Этюдов...» к реакции $3\text{HCNO} \rightarrow (\text{HCNO})_3$ автор возвращается вновь. В разделе, посвященном методам определения порядка реакции, или «числа молекул», принимающих участие в реакции, Вант-Гофф делает вывод, что в данном случае искажающее влияние может оказать осадок продукта реакции. Ученый отмечал, что этой реакцией он занимался особенно долго и проделал не менее 500 опытов. В конце концов ему удалось прийти к определенному результату благодаря тому, что он применил метод переменного объема. «При наличии больших изменений (в условиях проведения опыта, например,

объема.— *Авт.*) возмущающие влияния делаются менее ощутимыми», — писал Вант-Гофф [2, стр. 90].

Вант-Гофф провел и ряд других важных исследований, касающихся проблемы определения порядка газовой реакции. В частности, он пытался изучить процессы, в которых можно было бы ожидать реакций четвертого порядка. Так, он исследовал термическое разложение арсина и фосфина:



Обсуждая результаты опытов, ученый установил, что оба процесса протекают по мономолекулярному механизму. В связи с этим он сделал принципиально важный вывод о несоответствии порядка реакции стехиометрическому уравнению. Кроме того, он указал на очень малую вероятность обнаружить реакцию порядка выше трех.

Изучая процессы превращения фосфина, Вант-Гофф провел еще одну интересную серию экспериментов, с помощью которых выявил специфику газовых реакций. Он исследовал известную реакцию окисления фосфина, являющуюся предметом изучения многих химиков начиная с 1810-х годов. Ученых привлекала в этом превращении удивительная особенность газообразного PH_3 в смеси с воздухом воспламеняться при разрежении. Вант-Гофф провел многочисленные опыты, причем изучал влияние не только разрежения, но и сжатия. Он пришел к заключению, что имеется какое-то «состояние разбавления, благоприятное для явления» [2, стр. 75]. В результате усовершенствования методики эксперимента ему удалось добиться взрыва фосфина только за счет установления определенного соотношения кислорода (или воздуха) и фосфина в исходной смеси.

При знакомстве с этим циклом исследований Вант-Гоффа становится ясным, что здесь он вплотную подошел к представлению о предельных явлениях при взрывах. Действительно, изученная система представляет собой пример смеси, в которой должен иметь место цепной процесс. При этом развитие процесса требует определенных соотношений объемов реагирующих веществ. Разумеется, Вант-Гофф не мог еще правильно оценить результаты своих опытов. Тем не менее можно констати-

ровать, что в «Этюдах...» содержится начало будущей теории цепного процесса.

Мы рассматриваем здесь не историю химической кинематики, а творческий путь великого ученого, одного из создателей этой науки. Именно поэтому нам представляется целесообразным иногда останавливаться на таких моментах творчества Вант-Гоффа, которые с точки зрения истории науки могут показаться не очень важными. Более того, их порой можно оценить даже как заблуждения. Вместе с тем для творческого пути ученого эти моменты могут иметь первостепенный интерес, поскольку нередки случаи, когда путь к важным результатам лежит через ряд ошибок и заблуждений.

Посмотрим, как сам Вант-Гофф истолковывал опыты с фосфином. Предоставим ему слово: «Столкновение молекулы фосфористого водорода с молекулой кислорода должно, если оно не производит химического превращения первого, по крайней мере, подвергнуть его, под действием химического сродства, некоторым изменениям или в скорости атомных движений, или же в расстоянии атомов». Развивая далее эту мысль, ученый предлагает допустить, что молекула реагирующего фосфина при столкновении с молекулой кислорода должна испытывать периодические движения, причем следующее столкновение с молекулой кислорода, которое должно привести к реакции, обязано наступить в благоприятный момент. Иначе говоря, реакция происходит лишь при встрече таких молекул, у которых колеблющиеся атомы располагаются в точках наибольшего удаления. «Таким образом,— заключает Вант-Гофф,— определенный промежуток времени между двумя последующими столкновениями с кислородом, соответствующий определенному давлению последнего, может благоприятствовать превращению» [2, стр. 76]. Именно этим и объяснял ученый существование пределов воспламенения.

Таким образом, Вант-Гофф пришел к выводу о возможности существования в реагирующей смеси двух типов столкновения: упругих, не приводящих к реакции и вызывающих только изменение внутреннего движения в молекуле, и неупругих, «удачных», приводящих к химическому превращению. Ясно, что в этих замечаниях содержится очень интересная идея, подготовившая развитие представлений об активных молекулах. Вскоре эта идея

вновь появится в работе Аррениуса и ляжет в основу теории активных столкновений.

Итак, мы видим, что Вант-Гофф ясно сознавал важность изучения газовых реакций для понимания механизма химического превращения. На примере рассмотрения «атомных движений» он показал, что именно газовые реакции могут помочь ближе всего подойти к пониманию самого существа акта химического превращения. Неудачное объяснение предела воспламенения в развитии кинетических идей имело все же определенный смысл и сыграло положительную роль.

Здесь уместно обратить внимание еще на один момент, связанный с реакцией окисления фосфина. Дело в том, что прибавление к смеси воздуха или кислорода Вант-Гофф рассматривал как разбавление, проводя при этом вполне отчетливую аналогию с разбавленными растворами. Он рассматривал влияние газообразного растворителя также на примере реакции полимеризации циановой кислоты $3\text{HCNO} = (\text{HCNO})_3$. При этом особенно ясно видно, что свойствам газообразного растворителя он придавал общее значение, рассматривая растворитель как одно из средств, позволяющих избежать возмущающих действий. Это заключение одинаково справедливо как для газовых смесей, так и для жидких растворов. Он добавляет: «Так как в газах эти возмущающие действия лучше всего выражены, то влияние растворителя в указанном отношении было исследовано именно в них» [2, стр. 78].

Таким образом, эти работы явились своеобразной подготовкой будущих исследований в области растворов и, в частности, той их части, которая опирается на аналогию жидких растворов и смесей газов.

Заключительные разделы кинетической части «Этюд...» посвящены влиянию температуры на химические реакции. Этот раздел тесно связан с предыдущим как методически, так и теоретически.

Теоретическое единство явно видно из того, что Вант-Гофф рассматривал температуры воспламенения, причем использовал в первую очередь данные для газообразных веществ. Раздел этот был необходим как дополнение к рассмотрению температурной зависимости скорости реакции. Как известно, между скоростью реакции и температурой должна существовать непрерывная зависимость. Иначе говоря, повышение температуры должно вызывать постепен-

ное увеличение скорости. Вместе с тем на практике часто наблюдается внезапное начало реакции при повышении температуры до определенного значения (температуры воспламенения). Вант-Гофф детально анализирует это явление, рассматривая его также как своего рода возмущающее действие, препятствующее применению нормальной закономерности.

Ученый создает довольно стройную теоретическую модель, объясняющую причины температуры воспламенения. В двух словах его представления сводятся к тому, что экзотермическая реакция, которая может начаться в системе при любой температуре, будет, однако, затухать, если отвод тепла от зоны реакции более интенсивен, чем поступление тепла за счет реакции. С повышением температуры приток тепла увеличится, а темп его отвода упадет. При какой-то температуре возникает положение, когда оба процесса — отвод тепла и поступление его в систему — сравниваются по интенсивности. Это и будет температура воспламенения. Выражаясь словами Вант-Гоффа, это «...есть такая температура, при которой начальная потеря тепла, обусловленная теплопроводностью и т. д., равна теплоте, которая за то же время образуется при превращении» [2, стр. 114].

Таким образом, в общей качественной форме Вант-Гофф объяснил тепловое воспламенение как воздействие тепла на реакцию, скорость которой плавно меняется с температурой. В дальнейшем эта идея получила развитие в работах Н. Н. Семенова и его школы.

Описанные выше результаты и выводы, несмотря на новизну подхода, представляли собой расширение и обобщение того, что было высказано Вант-Гоффом в предыдущих его работах, а также частично рассматривалось в трудах его предшественников.

Теперь следует кратко остановиться на той части «Этюдов...», где Вант-Гофф вводит впервые знаменитую формулу температурной зависимости скорости реакции.

Здесь мы вступаем в совершенно иную область, где происходит удивительный разрыв логики, который отличает работу гения. Разрыв, разумеется, кажущийся, поскольку действительные логические связи оказываются столь глубокими, что становятся ясны лишь много позже. В момент же появления почитатели ученого рассматривают их как блестящее озарение, головокружительный скачок в

неизвестное, недоброжелатели считают их ошибкой, недопустимой небрежностью, наконец, большинство современников новые идеи чаще всего вообще не понимают и не принимают.

Итак, после рассмотрения результатов экспериментальных исследований, о которых мы уже говорили, Вант-Гофф впервые и без всякой подготовки вводит термодинамическую формулу

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2} \quad (\text{а})$$

для константы равновесия K (q — тепловой эффект). Подставляя вместо K ее выражение в виде отношения констант скорости прямой и обратной реакций $K = k_1 : k_2$, он получает

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{q}{RT^2}. \quad (\text{б})$$

Далее он говорит: «Это уравнение не устанавливает искомого соотношения между значением температуры и значением k , но оно показывает, что это соотношение будет иметь следующий вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B. \quad (\text{в})$$

Так появилась формула зависимости скорости реакции от температуры.

Из всего сказанного следует, что соотношение (в) никак не получается из (б), так как последнее, строго говоря, дает лишь функцию для разности логарифмов констант скорости и ничего не может сказать о зависимости самих k от температуры. Эта последняя зависимость может быть, вообще говоря, любой. Итак, при строгом подходе мы можем констатировать в этом разделе «Этюдов...» по крайней мере два момента: 1) введение формулы (а) без всякого вывода и пояснения и 2) необоснованный вывод из этой формулы соотношения (в). Отмечая это место, биограф Вант-Гоффа — Коэн пишет о «загадочном пассаже» (*mysteriosen Passus*) и называет его стилистической ошибкой, определенно повредившей книге [4, стр. 194].

Сейчас, почти через 100 лет, можно сказать, что в данном случае мы встречаемся с удивительным примером научной интуиции. Нельзя забывать того, что формула (в),

несмотря на свой нестрогий вывод, все-таки верна и всего через 5 лет будет вновь выведена С. Аррениусом. Что касается формулы (а), температурной зависимости константы равновесия, уравнения изохоры, то она заслуженно носит имя Вант-Гоффа, и достаточно строгий вывод ее дается ученым в следующей его работе.

Отметим мимоходом, что Аррениус также ясно понимал необоснованность вывода Вант-Гоффом формулы (в). В своей статье, посвященной исследованию температурной зависимости скорости [17], он прямо говорит об этом. Однако вывод этого уравнения самим Аррениусом по существу идет по следам Вант-Гоффа. Шведский ученый лишь более корректно использует выражение (а), применяя его не ко всему равновесию, а к равновесию активных и неактивных частиц

$$M_{\text{иакт}} \rightleftharpoons M_{\text{акт}}$$

Тогда константа скорости автоматически переходит в константу равновесия

$$K = \frac{C_{M_{\text{акт}}}}{C_{M_{\text{иакт}}}}$$

для которой выражение (а) можно применять уже с полным основанием. При этом q является тепловым эффектом образования активных молекул из неактивных, т. е. энергией активации.

Формула, которая при этом получается и обычно дается в виде экспоненты после интегрирования, $k = Ae^{-q/RT}$ носит имя Аррениуса.

Забегая несколько вперед, отметим, что проблемы химической кинетики продолжали интересовать Вант-Гоффа и в последующие годы. Особенно большое значение имеют в этом отношении его работы по изучению механизма окисления, являющиеся естественным продолжением изучения механизма окисления соединений фосфора. Здесь Вант-Гофф, развивая свои идеи в области кинетики, соединяет их как бы с представлениями об электролитической диссоциации газообразного кислорода в процессе его активации при окислении: $O_2 \rightleftharpoons O^- + O^+$. Хотя эти идеи в целом оказались несостоятельными [4, стр. 31], тем не менее, как отмечал Н. А. Шилов [18], они сыграли определенную историческую роль, стимулируя работы в этой области.

* * *

Преждевременное появление соотношения (а) в «Этюдах...» представляет собой характерное явление для творчества Вант-Гоффа. Как мы уже отмечали, ученый очень часто в ранних трудах дает заготовки будущих исследований. В данном случае это первая «ласточка» нового направления его работ по химической термодинамике, которой посвящена вторая часть «Этюдов...».

Возможно, что между этими двумя частями Вант-Гофф не делал большого различия, и использование термодинамической формулы для доказательства кинетического соотношения не вызывало особенного недоумения. Химическая динамика мыслилась тогда как гораздо более монолитное образование, чем нам сейчас. Но пути науки оказались более извилистыми, и химическую динамику пересек рубикон, отделивший учение о равновесии и термодинамику от кинетики — той области физической химии, которая в явной форме учитывала время.

В следующей главе нам предстоит перейти этот рубикон и углубиться в еще одну область деятельности Вант-Гоффа, не менее замечательную, чем все предыдущие, и не менее богатую удивительными результатами.

От «химической динамики» к химической термодинамике

Чтобы понять значение исследований Вант-Гоффа в истории химической термодинамики 1880-х годов, мы рассмотрим некоторые важнейшие события из истории этой науки.

Состояние термодинамики и в особенности той ее области, которая называется химической, в 80-е годы XIX в. было очень сложным. Главной особенностью этого периода являлось то, что, пожалуй, ни в одной области знаний не было такого большого числа опережений, запаздываний и повторных открытий, как это наблюдалось в химической термодинамике этих лет. Возникнув на слиянии нескольких направлений — учения о химическом равновесии, термохимии и термодинамики, представлявшей тогда уже область теоретической физики, химическая термодинамика изобиловала случаями незамеченных открытий и не принятых во внимание результатов [1—3]. Многие фундаментальные положения, сформулированные физиками-теоретиками, не использовались широкими кругами химиков, работавших в этой области. Причем речь идет не о том, что работы тех или иных авторов не читались, а о том, что научный мир был просто не подготовлен к принятию некоторых важных общих положений. Получалось так, что ученый, даже ознакомившись с работой, относящейся к интересующему его вопросу, оставался к ней совершенно глухим, поскольку ее правильное восприятие требовало настолько глубокой и коренной перестройки способа мышления, что не могло произойти сразу, при чтении одной статьи. Требовалось пройти ряд промежуточных этапов, дожидаться появления нескольких работ, которые бы постепенно видоизменили способ познания, т. е. провели своего рода «перевод»,

облегчивший восприятие. Ясно, что для этого требовалось время, и между выходом многих работ и моментом их признания был значительный разрыв.

К 1880-м годам почти все основные химические превращения несложных неорганических и органических веществ были уже изучены с термохимической точки зрения. Как мы уже отмечали, Вант-Гофф широко пользовался этими данными в своих «Воззрениях...». Здесь в первую очередь следует упомянуть фундаментальные многотомные монографии по термохимии М. Бертло и Ю. Томсена [4, 5]. Большое значение имели также калориметрические исследования Н. Н. Бекетова. Вместе с тем теоретическая база термохимии явно не отвечала ее блестящим экспериментальным достижениям. Как мы увидим далее, «основной закон термохимии» — принцип наибольшей работы — сам нуждался в термодинамическом обосновании.

В области учения о равновесии А. Сент-Клер Девилем была проведена серия замечательных исследований, приведших к открытию явления термической диссоциации (1857 г.). Большое значение имели также исследования обратимой реакции этерификации М. Бертло и Л. Пеан де Сен-Жюля. К концу 1860-х годов в трудах К. Гульдберга и П. Вааге было сформулировано основное положение учения о равновесии — закон действующих масс.

Вместе с тем учение о равновесии и термохимия, несмотря на свое очевидное единство, продолжали оставаться разными направлениями теоретической химии. Принцип наибольшей работы, утверждавший необходимость экзотермического процесса для всякого самопроизвольного химического превращения, во многом способствовал сохранению этой разобщенности. Сущность химического равновесия — обратимость превращения — явно не согласовывалась с ним, и попытки примирения уводили ученых в дебри рассуждений о различии физического и химического взаимодействия или бесплодных поисков внешних и внутренних воздействий на ход реакции.

Идея термической диссоциации была особенно важна потому, что она указывала на плодотворность и важность представления о единстве и глубочайшей общности химических и физических превращений, таких, как разложение твердого вещества под действием нагревания (например, распад карбоната кальция) и процесс испарения (например, воды). Отсюда прямо следовала возможность приложения

к химии физических принципов, разработанных для столь практически важного процесса, как испарение. Именно такие идеи были развиты в работах многих химиков, в том числе Сент-Клер Девиля. Но все эти рассуждения носили пока качественный характер. Им не хватало количественной интерпретации, физического базиса и математического аппарата, которые в ту эпоху уже стали абсолютно необходимыми для окончательного завершения любого научного исследования в области физической химии. Этот аппарат и этот базис были даны термодинамикой, развившейся к этому времени в крупное направление физики.

Говоря об успехах термодинамики, ближе всего применимых к химическим вопросам, следует в первую очередь указать на работы Г. Кирхгофа, Б. Клапейрона и Р. Клаузиуса. Особенно большое значение имело выяснение зависимости между тепловым эффектом равновесного процесса и давлением. Выраженная в наиболее совершенной форме в виде известного уравнения Клапейрона — Клаузиуса, эта зависимость послужила прообразом всех дальнейших попыток связать тепловой эффект с параметрами равновесия. Действительно, даже в своей простейшей форме уравнение Клапейрона — Клаузиуса открывало обнадеживающий путь к вполне наглядной и вместе с тем конкретной возможности выразить аналогию испарения и химического превращения (на первых порах, по крайней мере, для случая гетерогенной реакции твердое тело — газ). Возьмем это уравнение в его первоначальной записи:

$$r = A(a + t)(s - \sigma) \frac{dP}{dt},$$

где A — постоянная; $a + t$ — абсолютная температура; $s - \sigma$ — разность объема двух фаз — твердого тела и жидкости или пара и жидкости, находящихся в равновесии; P — давление; r — теплота перехода (плавления, испарения).

Здесь достаточно заменить r на теплоту реакции q , а P — на давление газообразных продуктов диссоциации, и данное уравнение переходит в формулу, описывающую равновесие термической диссоциации — будущее уравнение изохоры.

Несомненно, что мысль о такой аналогии не могла не возникнуть у многих исследователей. Однако подобно тому как вьющаяся серпантинном горная дорога заставляет путе-

шественника пройти большое расстояние, прежде чем он достигнет места, которое уже давно видел почти рядом с собою, так и путь, ведущий от первой формулировки уравнения Клапейрона — Клаузиуса до вывода уравнения изохоры, оказался очень трудным и извилистым и занял около 30 лет. Мы увидим, что честь пройти решающий отрезок этого пути выпал на долю Вант-Гоффа.

К концу 1860-х — началу 1870-х годов относится серия замечательных работ А. Горстмана, являющегося одним из основателей химической термодинамики. В 1869 г. им была опубликована статья, в которой он впервые непосредственно использовал уравнение Клапейрона — Клаузиуса для трактовки химического превращения (разложения хлористого аммония). Он писал: «Разложение нашатыря точно так же зависит от давления, как испарение жидкостей» [6, стр. 5].

Как непосредственный предшественник Вант-Гоффа Горстман оказал на него, по-видимому, наибольшее влияние. Отдавая честь его заслугам, Вант-Гофф в «Классиках науки» издал основные труды Горстмана с биографией и комментариями [7]. Вместе с тем следует заметить, что важнейший результат Горстмана — принцип максимума энтропии — Вант-Гофф, по крайней мере в своих работах 1880-х годов, не использовал.

Следующий важный момент в истории развития химической термодинамики представляют работы Г. Гельмгольца [8], и в первую очередь его исследования по термодинамике гальванических элементов (1877 г.), а также знаменитая работа «К термодинамике химических реакций» (1882 г.). Здесь Гельмголец ввел понятия о свободной и связанной энергии, которые также не используются в ранних работах Вант-Гоффа. То, что Вант-Гофф действительно заимствовал из работ Гельмгольца, сводится к выражению работы реакции через ЭДС гальванического элемента.

Наконец, фундаментальное направление химической термодинамики, связанное с введением характеристических функций (Ф. Массье) и, далее, с системой В. Гиббса, также не находит до поры, до времени отражения в трудах Вант-Гоффа, хотя хронологически предшествует им.

Итак, своеобразие ранних термодинамических представлений Вант-Гоффа состоит в выборочном принятии отдельных достижений термодинамики. Хотя может показаться, что такое положение с формальной точки зрения недопус-

тимо, тем не менее исторически оно вполне оправдано. Можно сказать, что между теоретической термодинамикой и учением о химическом равновесии еще продолжал существовать разрыв. Этот разрыв сильнейшим образом сократился, даже почти исчез, после работ Вант-Гоффа. Это произошло потому, что работы Вант-Гоффа оказались той промежуточной стадией, тем переходным звеном, необходимостью которого остро ощущалась учеными. Именно поэтому, несмотря на то, что в работах Вант-Гоффа 1880-х годов многие важные понятия термодинамики еще не использовались, тем не менее можно утверждать, что труды Вант-Гоффа в наибольшей степени способствовали распространению этих понятий.

«Твердое основание химии, — писал Вант-Гофф, — опирается на второе основное положение механической теории теплоты, применение которого к химическим явлениям было сделано сперва Горстманом, а затем развито Гиббсом, Гельмгольцем, Дюгемом и др. К сожалению, этот предмет представляет немалую трудность для химика, требуя от него довольно обширных математических и физических познаний, и поэтому задача физико-химика — придать наивозможно более ясно понятую форму... основным положениям» [9].

Приложению термодинамики к химии посвящена вторая часть «Этюдов химической динамики» [10] и значительная часть еще одного крупного сочинения «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов»¹ [11].

Рассмотрим основные термодинамические положения, содержащиеся в этих трудах Вант-Гоффа.

Прежде всего обратимся к выводу формулы *изохоры реакции*, которая имеет исключительное значение в химии. Она интересна не только сама по себе, но еще и теми многочисленными аналогиями, которые обнаруживаются у нее с формулами из других областей физической химии, в частности кинетики. Ввиду особой важности этого вопроса, рассмотрим математическую сторону более подробно.

¹ Впервые эта работа появилась в 1885 г. в трудах Нидерландского общества естествоиспытателей (Archiv. Néerland. des Sc. exactes et naturelles, v. 20, p. 239), а затем в 1886 г. в «Известиях Шведской Академии наук» (Svenska Vetensk. acad. Handlingar, 21, N 17). В 1900 г. Г. Бредиг издал ее в серии «Классики науки» Оствальда (№ 110). В 1902 г. появился русский перевод под редакцией А. Н. Шукарева.

Итак, хотя к 1880-м годам в литературе существовало уже несколько разработок, позволяющих достаточно строго термодинамически подойти к химическому равновесию (например, упомянутый энтропийный принцип Горстмана и др.), Вант-Гофф избирает свой путь, отличающийся простотой и той специфической близостью к эксперименту, которая так характерна для творчества ученого. Он начинает с элементарной формы выражения второго начала термодинамики в виде формулы для коэффициента полезного действия:

$$A = Q \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}.$$

Здесь A и Q — работа и теплота; T_1 , T_2 — температуры нагревателя и холодильника соответственно (для упрощения рассуждений мы несколько модифицируем оригинальные обозначения Вант-Гоффа).

Рассматривая круговой процесс, состоящий из двух пар — изотермического расширения (сжатия) и адиабатического расширения (сжатия), ученый приходит к соотношению

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dV}\right)_T \quad (1)$$

(здесь P , V , T — параметры системы). Теперь в эту чисто термодинамическую формулу, пригодную для расчета работы тепловых машин, необходимо ввести характеристику химического превращения. Этот момент представляет одно из главных достижений ученого, обусловивших успех его работы.

Вант-Гофф вводит меру прохождения реакции x , с помощью которой ему легко удастся преобразовать правую и левую части уравнения (1), приведя его к такому виду:

$$q \left(\frac{dx}{dV}\right)_T = \frac{RT^2}{V} (n_2 - n_1) \left(\frac{dx}{dT}\right)_V \quad (2)$$

(здесь для простоты принята простейшая форма реакции (I) $n_1A \rightleftharpoons n_2B$; q — тепловой эффект этой реакции).

Производные dx/dV и dx/dT , стоящие в уравнении (2), собственно, уже полностью характеризуют химический процесс, так как отражают изменение основных парамет-

ров равновесной смеси в зависимости от степени прохождения реакции (x). Но можно сделать еще один шаг и ввести в уравнение (1) константу равновесия реакции (I):

$$K = \frac{(n_1x/V)^{n_2}}{[(n_1 - n_1x)/V]^{n_1}}.$$

После необходимых преобразований получаем

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}.$$

Приведенное здесь рассмотрение уравнения изохоры реакции представляется нам весьма поучительным. Имея в виду ту особую роль, которую сыграли работы ученого в процессе признания термодинамики, отбор использованных Вант-Гоффом понятий кажется на редкость удачным. Здесь достаточно полно и конструктивно использована термодинамика, причем показана плодотворность ее применения, в то же время термодинамические понятия взяты не все, а наиболее глубокие и мало знакомые широким кругам химиков опущены. Последнее облегчило восприятие материала для ученых, не привыкших к термодинамическому подходу и математическим формам изложения. Такой «осторожный» подход встретил сочувствие в кругах химиков и способствовал успеху работ Вант-Гоффа.

Хотя вывод уравнения изохоры реакции должен быть тесно связан с термодинамическим выводом самого понятия константы равновесия, Вант-Гофф их разделяет. Для обоснования выражения закона действующих масс ученый предлагает новый обратимый цикл, независимый от предыдущего.

Проблема равновесия рассматривалась Вант-Гоффом и в «Этюдах...», где проводится ясное разделение понятий о «полном» и «ограниченном» химическом превращении. По-видимому, именно в «Этюдах...» дается и столь распространенное теперь обозначение равновесия в виде двух стрелок, направленных в противоположные стороны: \rightleftharpoons .

В работе «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов» Вант-Гофф обращается к более строгому выводу выражения для константы равновесия, причем строит для этого обратимый цикл. Предложенный

Вант-Гоффом прием обратимого проведения химического превращения является одним из существеннейших его вкладов в физическую химию. «За Вант-Гоффом большая заслуга,— пишет И. Р. Кричевский,— он указал на общий принципиальный метод, при помощи которого можно провести химический процесс термодинамическим и квазистатическим путем» [3, стр. 283].

Сущность этого приема, получившего название «ящик Вант-Гоффа», представляет много поучительного как в плане изучения творческого пути ученого, так и в аспекте развития теоретических методов естествознания. «Ящик Вант-Гоффа» является одним из интереснейших примеров мысленных моделей, достаточно содержательных для того, чтобы с ними можно было проводить сложные логические операции и рассуждения, называемые «мысленными экспериментами». По существу, это была модель тепловой машины, с той лишь разницей, что рабочим веществом здесь был не водяной пар, а смесь реагирующих веществ. Так, известные со времен С. Карно манипуляции с поршнями и цилиндрами впервые удалось перенести на химические превращения, внося тем самым в понимание химического процесса ту четкость рассуждения, которая уже была достигнута в термодинамике.

Что же позволило Вант-Гоффу осуществить эту поистине фантастическую идею?

Можно сказать, что основным, решающим моментом оказалась здесь удивительно счастливая находка, сыгравшая заметную роль в развитии творчества Вант-Гоффа. Речь идет об идее *полупроницаемой перегородки*.

Как говорил сам ученый [12], мысль эта была ему подсказана при случайной беседе с его коллегой Г. де Фризом. Собственно, если следовать той же автобиографической версии, Вант-Гофф ухватился за эту мысль в связи с поисками рациональной меры сродства (см. далее). Однако сам принцип полупроницаемой перегородки оказался исключительно плодотворным также и в плане конструирования мысленного эксперимента — основной детали фантастической тепловой машины — полупроницаемого поршня. Важно отметить, что в идеальной машине предполагается существование соответственно идеальной перегородки, не только твердой и не проводящей тепло, но и обладающей абсолютной избирательностью на одно вещество и способной работать как в жидких средах, так и в газах. Здесь,

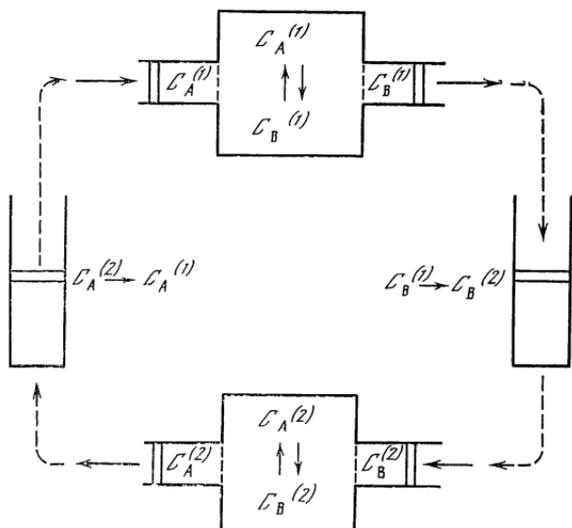
таким образом, уже мало что остается от реальной полупроницаемой мембраны, а сохраняется только очищенная от всех приводящих обстоятельств идея «полупроницаемости».

Сказанное, разумеется, не исключает того, что при изучении растворов ученый обсуждает свойства уже реальной перегородки. Собственно, поршень с такой перегородкой позволял реализовать, хотя бы мысленно, обратимое извлечение из гомогенной смеси одного из реагирующих веществ, не затрагивая другие. Такая операция представляла собою, как нам кажется, своеобразную имитацию тех условий, которые осуществлялись при протекании гетерогенных реакций. Действительно, как мы уже говорили, при гетерогенных процессах, особенно, если речь идет об образовании газов из твердых тел, аналогия с тепловой машиной напрашивается сама собою. При этом роль полупроницаемой перегородки играет сама поверхность твердого тела, фазовая граница, через которую переходят одни вещества и не переходят другие (например, при разложении CaCO_3 выделяется CO_2 , но не выделяется CaO). Это обстоятельство давало возможность отделить один из продуктов реакции и производить с ним те или иные физические операции. Для гомогенной реакции осуществление такой «операции уединения» требовало особого приема, который и был найден Вант-Гоффом.

Но обратимся к более конкретному рассмотрению «ящика».

Для осуществления своего цикла Вант-Гофф берет два «ящика» с равновесными смесями одной и той же пары веществ, разумеется, при одной и той же температуре (реакция типа $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$). Ящики имеют непроницаемые стенки и места для «привинчивания» поршней с полупроницаемыми перегородками. Концентрации веществ в обоих «ящиках», места поршней и их перемещение показаны на рисунке (см. стр. 124).

Процесс начинается с введения в первый «ящик» вещества А в концентрации $C_A^{(1)}$ с одновременным выводом из него вещества В с той же равновесной концентрацией $C_B^{(1)}$. Далее происходит сжатие газа В для того, чтобы довести его концентрацию до той, которая имеется во втором «ящике» (возможно, конечно, что это будет и расширение). (Последний процесс происходит уже, разумеется, в поршне, отделенном от «ящика» и с «закрытой» полупро-



нищаемой перегородкой.) Затем вещество В вводится во второй «ящик», и из него таким же путем выводится А. Так замыкается цикл.

Легко понять, что введение и выведение веществ из равновесных смесей сопровождается затратой и получением работы, которая в конечном счете полностью взаимно компенсируется. Работа сжатия и расширения выделенных из смеси газов, равная соответственно

$$A_1 = RT \ln \frac{C_B^{(2)}}{C_B^{(1)}} \quad \text{и} \quad -A_2 = RT \ln \frac{C_A^{(2)}}{C_A^{(1)}},$$

также, очевидно, в сумме равна нулю. Дело в том, что процесс в целом не сопровождается какими-либо изменениями в системах и, следовательно, не должен сопровождаться получением или затратой энергии. Приравнявая $A_1 = A_2$ и производя простые преобразования, получаем

$$C_B^{(2)} : C_A^{(2)} = C_B^{(1)} : C_A^{(1)} = \text{const.} \quad (3)$$

Это равенство и можно считать доказательством постоянства отношения концентраций реагирующих веществ в обоих «ящиках», т. е. выражением для константы равновесия.

Вант-Гофф совершенно сознательно сопоставлял два разных равновесных состояния одной и той же смеси для того, чтобы работа процессов взаимно компенсировалась. Разбирая этот момент, Кричевский отмечает, что «на первых порах, для упрощения выводов, такой подход является оправданным. Но нельзя придерживаться его неизменно. Это закрыло бы путь для установления связи между константой равновесия и другими термодинамическими величинами» [3, стр. 294].

Действительно, в дальнейшем метод «ящичков» был несколько видоизменен. В курсах термодинамики работу реакции начинают рассчитывать не для двух равновесных состояний, а для одного равновесного и одного стандартного. Таким образом, полной компенсации работы уже не получается, и может быть выведено уравнение изотермы реакции:

$$A = RT \ln K - RT \ln (C_B/C_A).$$

Здесь A — работа перехода от состояния смеси реагирующих веществ, описываемого отношением $C_B : C_A$, к равновесному состоянию.

Уравнения изотермы реакции, однако, нет у Вант-Гоффа. Благодаря взаимной компенсации работы при переходе от одного равновесного состояния к другому в выражении (3) ничего не остается, кроме константы равновесия, и для термодинамических функций, позволяющих связать эту константу с термодинамикой, уже нет места. Именно поэтому, хотя вывод понятия константы равновесия и является термодинамическим, формально он остается изолированным и не связанным с уравнением изохоры. В этом заключено своеобразие подхода Вант-Гоффа: стремясь возможно ближе подойти к эксперименту, он не заботится о математической стройности, и его термодинамические рассуждения иногда не связаны, не образуют системы.

Здесь налицо исторический компромисс, который, вероятно, был необходим для преодоления того трудного пути, который вел к математизации и физикализации учения о химическом процессе.

Разумеется, вопрос о «привязке» константы равновесия к термодинамическим функциям совершенно не возникал, если придерживаться других способов трактовки равновесия, например если применять энтропийный принцип Горстмана или вводить свободную энергию.

Это же относится, разумеется, и к термодинамической системе Д. В. Гиббса. Ввиду особой важности этого вопроса, мы уделим некоторое внимание сопоставлению термодинамики Вант-Гоффа и термодинамики Гиббса.

Нам кажется, что, несмотря на коренное различие подходов Вант-Гоффа и Гиббса, в некоторых принципиальных моментах у них наблюдается любопытное сходство. Это сходство прежде всего усматривается в приемах моделирования, используемых для описания важнейшего момента — вклада каждой составной части системы в термодинамическую функцию системы в целом. Гиббс решает этот вопрос с помощью понятия о химическом потенциале, Вант-Гофф — с помощью полупроницаемой перегородки.

Модель Вант-Гоффа представляет собою, как сказано, аппарат для мысленного эксперимента, основной частью которого является по существу фантастическая деталь, чем-то напоминающая демона, появляющегося в рассуждениях Дж. К. Максвелла. Действительно, есть много общего между волшебным существом, сидящим у дверцы и пропускающим в соседний сосуд только молекулы определенного сорта, и полупроницаемой перегородкой, столь же безошибочно отделяющей один тип молекул от других. Сказанное, разумеется, не следует понимать как критику метода Вант-Гоффа. Это подход, свойственный эпохе и определенному способу мышления. Но, в первую очередь, это модель, удобно и хорошо работающая и использованная позже в работах Д. Рэлея, Л. Больцмана и многих других.

По существу метод химических потенциалов Гиббса также является моделью. Но построена эта модель из совершенно иного «материала», если вообще позволительно говорить о материале мысленных моделей. Задача уединения составной части системы, выявления вклада ее в общие свойства решается здесь с помощью уже хорошо выработанного к тому времени представления о полном дифференциале и частных производных, как раз и приспособленных для решения подобного рода задач. Весь вопрос состоял в том, чтобы разумно выбрать, что взять в качестве полного дифференциала и что в качестве частной производной. Здесь приходилось опираться на ту же далеко идущую аналогию между химическими и физическими процессами, которая сыграла столь значительную роль в формировании химической термодинамики (например, при использовании

уравнения Клапейрона — Клаузиуса). В данном случае эта аналогия сводится к сопоставлению процессов, происходящих в системе при изменении температуры и давления, с одной стороны, и состава — с другой. Как бы различны ни казались эти величины, и состав, и температуру, и давление вполне можно рассматривать в виде переменных, определяющих состояние системы. Если выбирать достаточно удобную меру изменений, происходящих в системе в целом, например взять ту или иную форму свободной энергии, то полный дифференциал свободной энергии dF определится изменениями, вносимыми каждой из переменных. Ясно, что доля, которую вносит каждая из переменных в состояние всей системы, будет определяться частной производной $\partial F/\partial x$ (здесь x — переменная). Для температуры T — это будет η — энтропия (со знаком минус), для давления P — объем V , для состава n_i — тоже некоторая величина, которую можно назвать химическим потенциалом μ_i (знак i относится к различным веществам). Отсюда полный дифференциал свободной энергии равен

$$dF = -\eta dT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Изменение состояния системы (т. е. изменение свободной энергии) при изменении содержания одной из составных частей n_1 будет выражаться частной производной, которая берется при условии постоянства всех остальных параметров: давления, температуры и содержания всех других составных частей, кроме первой:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{t \neq 1} \quad (4)$$

Так, проблема изоляции вещества в единой системе из области физических моделей переносится в область априорноматематических рассуждений. Представление о частной производной (4) по существу аналогично идее о полупроницаемой перегородке. И в том, и в другом случае содержание одной из составных частей изменяется так, что не затрагиваются все остальные.

Химический потенциал как научное понятие представляет собой типичный пример величин, появляющихся при рассмотрении сложных физико-химических процессов, когда встречаются с одновременным действием многих факторов, причем сущность этого действия далеко не ясна.

Здесь исследователь обычно не дожидается, пока выяснятся механизм и глубокая химическая природа всех сложных связей и превращений. Стремясь к цели, исследователь как бы стягивает все неизвестные ему факторы в одну функцию, производя ее «зашифровку». Хотя при этом, на первый взгляд, никакого продвижения и не заметно, тем не менее с зашифрованной величиной можно проводить ряд математических преобразований, обсуждать ее соотношения с другими величинами, устанавливать аналогии и различия. В процессе этих преобразований и происходит постепенное выяснение природы зашифрованной величины, она становится более понятной, привычной. Смысл ее раскрывается через отношения, как говорят, операционным путем [13].

Именно такой величиной и явился химический потенциал.

Нам кажется, что путь подхода к понятию μ_i имеет много общего с процессом моделирования. Таким образом, модельность метода химических потенциалов и метода «ящиков» сближает эти две трактовки химических превращений с позиций термодинамики.

История развития термодинамики показывает, что метод Гиббса довольно медленно проникал в науки и преподавание. Долгое время, вплоть до 30-х годов нашего века, господствующее положение занимал метод «ящиков» Вант-Гоффа. Можно привести в качестве примера книгу Дж. Р. Партингтона, переработанную А. В. Раковским [14]. Это широко распространенное в свое время учебное пособие содержит изложение обоих методов. Касаясь истории вопроса, авторы пишут: «Со времени Вант-Гоффа метод круговых процессов, придумываемых ad hoc для вывода необходимого уравнения, широко применяется в физической химии. Конечно, принципиально возражать против отдельных круговых процессов самих по себе в различных случаях нельзя. *Такой путь — отголосок времен, когда физико-химик, мало знакомый с математической стороной дела, обходил свойства полных дифференциалов* (курсив наш. — Авт.). Но такие процессы становятся опасными, если в них участвуют различного рода полупроницаемые перегородки...» [14, стр. 163]. Сам Гиббс, сравнивая свою систему с другими подходами к химической термодинамике, отмечал: «Хотя мои результаты в значительной мере такие же, какие были показаны другими методами, все же, так

как я легко получил и такие результаты, которые мне прежде были неизвестны, я укрепился в убеждении о пригодности предложенного метода» (цит. по [1, стр. 420]).

Таков общий итог конкуренции двух методов термодинамики, длившейся почти столетия и отражавшей эволюцию мышления ученых при переходе через рубеж, отделяющий классическую науку XIX в. от нового, математического воззрения естествознания, характерного для XX в.

Здесь хочется отметить, что каждый физико-химик, ознакомившийся при освоении основ термодинамики с наглядными моделями Вант-Гоффа и далее освоивший метод Гиббса, испытывает двойственное ощущение. С одной стороны, он не может не восхищаться общностью и удивительной мощностью аппарата химической термодинамики, созданного Гиббсом. При этом, однако, остается ощущение большого сожаления от расставания с той ясной картиной, которую дает модель «ящичков». Ведь только в модели «ящичков» реализуется то живое проникновение в интимную сущность предмета исследования, которая не может не дать истинного творческого наслаждения и какого-то глубинного «чувства вещества», столь характерного для исследователей классических эпох науки.

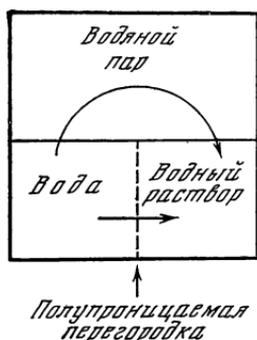
Теперь нам следует кратко остановиться на принципе измерения сродства, также входящем в термодинамические воззрения Вант-Гоффа. Сродству посвящена последняя глава «Этюдов...». Подход Вант-Гоффа к пониманию сродства представляет характерный пример уже отмеченного стремления ученого возможно более тесно связывать абстрактные рассуждения с опытом. Хотя очевидно, что представление о «работе сродства» можно легко вывести либо из изохоры реакции, либо из цикла, использованного для вывода константы равновесия, ученый предпочитает идти от частного к общему. Он говорит: «Несмотря на то, что принцип, из которого мы исходили, а также заключение, которое мы позже из него выведем, являются вполне общими, я предпочитаю, однако, привести доказательства для частного случая, что облегчит наш вывод» [10, стр. 153].

Именно поэтому Вант-Гофф обращается к рассмотрению одного из простейших примеров проявления сил сродства — взаимодействия растворенных веществ с водой или твердой соли с кристаллизационной водой. Здесь он упоминает о весьма важных опытах Э. Митчерлиха, сравнившего

давление насыщенного пара воды над кристаллогидратом и жидкой водой при одинаковой температуре. Различие в давлении вполне правомерно связать со средством соли к воде:

$$S_{\text{нас. (вода)}} > S_{\text{нас. (кристаллогидрат)}}$$

Тем не менее Вант-Гофф сразу же замечает, что это небольшое различие в давлении пара, равное 2 мм, не может представлять собой истинного мерила средства. Последнее, как убежден Вант-Гофф, должно измеряться гораздо более значительными силами. И вот на помощь во



второй раз приходит идея полупроницаемой перегородки. Однако здесь она отделяет раствор от чистого растворителя. Как известно, при этом появляется осмотическое давление, хорошо изученное к тому времени многими ботаниками. Как мы увидим далее, Вант-Гофф и сам посвятит осмосу очень много внимания. Здесь, однако, это явление служит пока только одной цели: оно позволяет получить уникальный случай прямого измерения средства к воде

двумя путями — через полупроницаемую перегородку и через давление пара. Эти два пути наглядно показаны стрелками на рисунке. Рассматривая эту схему, легко понять, как Вант-Гофф находит ту меру различия средства, с которой раствор притягивает воду из пара и из чистой жидкой воды: dP и dD соответственно. Различие это определяется разницей в плотностях пара и жидкой воды и может быть выражено соотношением

$$-dP : dD = \Delta : 1.$$

Выражая далее плотность пара через давление и температуру, с помощью классического уравнения состояния идеальных газов: $PV=RT$, можем легко перейти к выражению для силы средства, а от нее — и к работе, совершаемой средством при переходе от воды в чистом состоянии к воде в растворе. Работа эта выражается соотношением

$$A = RT \ln(p_2/p_1), \quad (5)$$

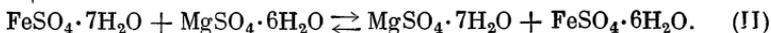
где p_2 и p_1 — давление пара над раствором и над чистой водой соответственно.

Вант-Гофф тщательно проверяет эту формулу, используя данные по упругости пара над растворами и кристаллогидратами.

Ясно, что уравнение (5) еще не является полностью термодинамическим, поскольку не учитывает соотношения между теплотой и работой реакции. Вант-Гофф устанавливает и это соотношение, используя при этом другой конкретный пример взаимного перехода кристаллогидратов. Он берет тот случай гетерогенной реакции, в которой имеется *точка перехода*. Последней Вант-Гофф придает особое значение, рассматривая ее как важную характеристику процесса. Поскольку точка перехода (или, вернее, температура перехода) может иметь место только в случае невариантных равновесий, Вант-Гофф и рассматривает многофазные реакции, где соотношение (5) может реализоваться. Например, он использует полиморфные переходы серы или обмен водой между двумя различными кристаллогидратами. Разумеется, ясного понимания вариантности системы, определяемой правилом фаз, у Вант-Гоффа еще в то время не было, но, как мы увидим далее, он составляет довольно удачную классификацию типов равновесий, позволяющую выявить условия превращения.

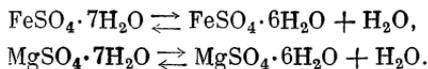
Понятие точки перехода нужно было Вант-Гоффу для того, чтобы провести возможно более четкую аналогию между химическим превращением и тепловым двигателем. Речь шла о том, чтобы применить к химической реакции формулу для работы идеальной тепловой машины $A = =Q[(T_1 - T_2)/T_1]$, причем температура нагревателя T_1 аналогична температуре перехода.

Рассмотрим все сказанное на примере химической реакции



Из современных представлений о многообразных равновесиях читателю ясно, что все четыре гидрата, участвующие в реакции, могут сосуществовать только при одной температуре — точке перехода T_p . При всех остальных температурах будет происходить необратимый переход либо вправо, либо влево.

Понятно также, что реакцию можно представить в виде алгебраической суммы двух реакций



Давление пара в каждой из «составляющих» реакций может быть представлено в виде двух уравнений изохоры $d \ln K/dT = q/RT^2$ в интегральной форме (здесь константа равновесия заменена на давление насыщенного пара p_1, p_2):

$$\ln p_1 = -\frac{q_1}{RT} + \text{const}_1; \quad \ln p_2 = -\frac{q_2}{RT} + \text{const}_2.$$

Реакция (II) может описываться разностью этих уравнений:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta q}{RT} + \text{const},$$

причем Δq здесь — тепловой эффект превращения. В точке перехода $p_1 = p_2$ и $T = T_{\text{II}}$. Это дает возможность определить константу, подставляя которую, легко получить следующее выражение:

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \Delta q \frac{T_{\text{II}} - T}{T_{\text{II}}}.$$

Поскольку в левой части стоит величина, отвечающая работе реакции из (5), легко понять переход к формуле

$$A = \Delta q \frac{T_{\text{II}} - T}{T_{\text{II}}}. \quad (6)$$

Формула эта удивительно напоминает уравнение $A = Q [(T_1 - T_2)/T_1]$. Разница сводится лишь к тому, что роль температуры нагревателя T_1 играет теперь температура перехода T_{II} , теплоты, полученной от нагревателя, Δq — тепловой эффект реакции, а работа, произведенная тепловой машиной, оказывается работой реакции.

Таким образом, замыкается своеобразный логический цикл, и путем, казалось бы, косвенных рассуждений Вант-Гоффа приходит к строгому термодинамическому обоснованию представления о сродстве реакций. Теряя несколько в стройности логики, мы вместе с Вант-Гоффом выигрываем в отношении конкретности рассуждений. Извилистый путь — это не результат игры фантазии и не нарочитое усложнение, а необходимость, вызванная теснейшей связью рассуждений и опытов; он определяется спецификой и природой тех конкретных химических превращений, которые взяты в качестве примера.

Понятие о средстве как работе обсуждается Вант-Гоффом с разных сторон, причем широко используются результаты его ученика Л. Рейхера по исследованию процесса взаимного перехода аллотропических модификаций серы. Здесь Вант-Гофф использует уравнение Клапейрона — Клаузиуса, для того чтобы рассмотреть связь с температурой перехода и давлением.

Изложение этого вопроса заканчивается рассмотрением электрической работы химического превращения. Здесь, опираясь на труды Гельмгольца и придерживаясь исключительно феноменологического способа изложения, Вант-Гофф сопоставлял данные по тепловым эффектам реакций и работе электрического тока.

Вопрос о соотношении, существующем между электродвижущей силой и химическим средством, Вант-Гофф обсуждал в статье, напечатанной в «Известиях Шведской Академии наук» в 1886 г. Содержание этой статьи Вант-Гофф изложил до ее опубликования в письме к Аррениусу от 4 августа 1885 г. Главнейшее положение, высказанное в письме, гласит: «Электродвижущая сила, которая может вызвать превращение, если оно осуществляется в гальваническом элементе, измеряет работу, которую может выполнить средство, стремящееся произвести превращение».

Применительно к электрической работе химических превращений Вант-Гофф сформулировал зависимость: «Электродвижущая сила (A), выраженная в калориях, которую может создать превращение, равна теплоте превращения (Δq), деленной на абсолютную температуру точки перехода (T_n) и умноженной на разность этой последней и температуры T » [10, стр. 171]. Эту зависимость ученый выражает формулой (6). Таким образом, Вант-Гофф отождествляет электродвижущую силу с работой средства, а не с теплотой химического превращения. Существенно указать, что никаких общих термодинамических соображений при этом не приводится. Не имея возможности прямо приложить эту формулу из-за неопределенности понятия точки перехода, ученый обсуждает природу температурной зависимости.

Итак, Вант-Гофф приводит несколько независимых способов оценки работы средства: с помощью осмотического давления, с помощью изучения давления пара, по ЭДС гальванического элемента. С этой же целью он использует

и некоторые данные по физико-химическому изучению аллотропических превращений серы.

Для того чтобы лучше представить себе особенности термодинамического подхода к химическим реакциям, свойственного Вант-Гоффу, необходимо коснуться еще одного момента в его «Этюдах...», на котором особенно ясно проявляются все трудности догиббсовской² термодинамики. Речь идет о классификации химических равновесий с участием различных фаз, равновесий, как химического, так и нехимического типа. В двух специальных главах «Этюдов...» Вант-Гофф рассматривает три формы физического и три формы химического равновесия. В табл. 3 мы приводим полную классификацию равновесий, сохранив также и оригинальные примеры.

Таблица 3
Классификация химических равновесий по Вант-Гоффу

Равновесие		I	II	III
		Гомогенная система	Гетерогенная система	Конденсированная система
1	Физическое	Отклонение от законов Бойля—Мариотта и Гей-Люссака	Вода \rightleftharpoons пар	Лед \rightleftharpoons вода
2	Простое химическое	$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	$(HCNO)_3 \rightleftharpoons 3HCNO$	$S_{ромб} \rightleftharpoons S_{мон}$
3	Сложное химическое	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$NH_4HS \rightleftharpoons NH_3 + H_2S$	Несовместимые системы

Из приведенной в таблице классификации следует несколько интересных выводов. Прежде всего очень ясно видно, что одним из главных тезисов, выдвигаемых Вант-Гоффом, было представление о далеко идущей аналогии между химическим превращением и такими процессами, которые мы теперь называем фазовыми переходами. Соб-

² Поскольку работы Гиббса в то время уже были опубликованы, вероятно, целесообразно говорить о «внегиббсовской» термодинамике (см. далее).

ственно плодотворность этой аналогии хорошо сознавалась учеными уже задолго до выхода «Этюдов...». Именно эта аналогия и привела к обобщению явлений диссоциации и в конечном итоге стимулировала применение термодинамических соотношений к химическим реакциям. Заметим, кстати, что в экземпляре «Этюдов...», находящемся в личной библиотеке Д. И. Менделеева, около описания указанной аналогии рукой Д. И. Менделеева на полях написано: «Ведь это все Девиль» [15].

Далее, данную классификацию интересно рассмотреть как попытку определения основных типов фазовых равновесий, что позволило близко подойти к правилу фаз, и по существу подготовившую его признание. Хотелось бы сказать, что эти работы «предшествовали» правилу фаз, но этого сделать нельзя, поскольку ко времени выхода «Этюдов...» работы Гиббса, излагающие это правило, уже давно были опубликованы. Но Вант-Гоффу, как и другим физико-химикам, они еще не были известны. Здесь мы вновь встречаемся с уже упоминавшимся историческим парадоксом, когда развитие нескольких направлений науки идет параллельно, не пересекаясь и не влияя друг на друга, как бы в разных временах. Продолжая аналогию, можно сказать, что для работ Гиббса 70-е годы XIX в. оказались 90-ми, и все то, что было сделано физико-химиками в 1880-х годах, можно отнести к разряду предшествующих исследований, хотя хронологически они и следовали много позже.

Внимательное рассмотрение табл. 3 показывает, что в большинстве случаев в нее помещены физические или химические равновесия с числом компонентов, равным единице, хотя понятия о компонентах у Вант-Гоффа тогда, разумеется, еще не было. Исключения представляют: клетка I-1, которая дается, по-видимому, для полноты картины и особо не комментируется, клетка I-3, в которую помещены системы, где в зависимости от условий может быть несколько компонентов, и, наконец, клетка III-3, где число компонентов неопределенно. Что касается числа фаз, то оно достаточно четко отвечает столбцам таблицы и равно соответственно 1, 2 и 3³ (за исключением того же неопределенного случая клетки III-3). Таким образом,

³ Предполагается наличие газообразной фазы или фиксированного давления.

первому столбцу в таблице отвечают в основном дивариантные, второму — моновариантные и третьему — нонвариантные (или псевдононвариантные) системы. Здесь соответствие вполне строгое, причем из него сделаны и очень важные выводы; так, в частности, для второго столбца показана универсальность применения уравнения изохоры реакции. Вант-Гофф сам отмечал, что для перехода от химического процесса к испарению в этом уравнении достаточно заменить константу равновесия на давление насыщенного пара [10, стр. 133].

Особенно интересны системы, помещенные в третий столбец таблицы. Для этих систем ученый совершенно четко фиксирует то явление, которое мы называем нонвариантностью (или псевдононвариантностью) и которое сводится к появлению «температуры перехода».

Для случая плавления льда или полиморфного перехода серы здесь фактически предполагается тройная точка (что, впрочем, вероятно, еще не вполне ясно формулируется). Но для так называемых «несовместимых систем» здесь речь идет о возможности существования температуры перехода, аналогичной тройной точке. Пример такой несовместимой системы представляет реакция (II), описывающая обмен воды между двумя гидратами. Здесь, как легко подсчитать, общая вариантность системы равна нулю, что позволяет ввести для этого случая температуру перехода $T_{\text{н}}$. Очень важно, что Вант-Гофф объединяет эти системы в единую категорию «конденсированных», формулируя для них «закон несовместимости». Этот «закон» представляет собой утверждение о существовании резкого скачка при переходе одного типа равновесий к другому из-за невозможности существования нескольких фаз в интервале изменения условий. Ясно, что введение правила фаз делает закон несовместимости излишним. Он становится частным случаем общего утверждения о существовании нонвариантных равновесий.

Вант-Гофф и сам отмечал это обстоятельство. Говоря о правиле фаз, он указывал, что работы Гиббса долгое время не принимались во внимание учеными. Он признавался, что «... подобное же случилось и со мною, когда я в своих «Этюдах химической динамики» был приведен к закону несовместимости конденсированных систем... Этот закон во многом сходится с правилом фаз, являющимся основой теории Гиббса» [12].

Таким образом, общее представление о равновесии, развитое в трудах Вант-Гоффа, также отражало своеобразие его подхода к проблемам химической термодинамики, главной особенностью которого была непременная ориентация на опыт, максимальная конкретность.

Термодинамическая часть трудов Вант-Гоффа имела еще одно важное значение, особенно заметное для современников и наиболее полно описанное историками науки. Речь идет о критике основного термохимического принципа, выдвинутого Ю. Томсеном и М. Бертло и называемого иногда «принципом наибольшей работы».

«Принцип наибольшей работы» представляет собой один из интересных примеров поспешного применения в химии понятий теоретической физики и в первую очередь — механики. Смысл принципа хорошо известен и достаточно точно выражается словами одного из его авторов — выдающегося датского физико-химика Томсена⁴: «В химии, как и в механике, движение системы тел только тогда возможно, когда сумма всех статических моментов положительна в отношении рассматриваемого направления» (цит. по [16]). Очень существенно, что в приложении к химическим процессам, где не было в то время возможности конкретно рассматривать «статические моменты», приходилось рассуждать по аналогии. Была взята, как тогда казалось, наиболее близкая величина — тепловой эффект. В результате получалось, что самопроизвольно идут только те реакции, при которых выделяется тепло. Ясно, что последнее положение совершенно не следует из принципов механики, и исключительный успех и живучесть «принципа наибольшей работы» должны быть всецело объяснены нетерпеливым желанием химиков поставить во что бы то ни стало учение о химических процессах в один ряд с физико-математическими науками о природе. «Дело шло о том, чтобы заложить основы новой науки, призванной преобразовать всю химию, сводя ее к рациональным понятиям, опирающимся на основные законы механики», — писал другой автор «принципа» —

⁴ Юлиус Томсен (1826—1909) — профессор Копенгагенского университета. Автор многочисленных работ по термодинамике, обобщенных в четырех томах «Термохимических исследований» и опубликованных в 1882—1886 гг. См.: *N. Bjerrum. Julius Thomsen (1826—1909).* — Берг, 1909, Bd. 42, S. 4973.

Бертло (цит. по [16, стр. 34]). Именно Бертло и принадлежит наиболее настойчивая пропаганда этого принципа. Им написана работа «Об общем принципе, который управляет химическими реакциями», где все указанные идеи сформулированы особенно четко. Любопытно отметить, что этот труд Бертло появился в то время, когда солнце химической термодинамики уже взошло и осветило «основной принцип термохимии» совершенно по-иному.

Однако именно благодаря отмечавшейся уже не раз исключительной разобщенности термодинамических исследований, проводимых в разных направлениях, и их недостаточной тесной связи с экспериментом, внутренние противоречия «принципа» были замечены не сразу. В первую очередь он стал подвергаться нападкам со стороны экспериментаторов, потому что априори отрицал саму возможность обратимых превращений. Попытка спасти «принцип» приводила его авторов к необходимости введения значительного числа достаточно искусственных дополнительных предположений, которые сводились к выделению особой категории «возмущающих» действий. В число последних приходилось включать свет, электричество и даже теплоту. Кроме того, возникла необходимость ввести разграничения физических и химических процессов (к первым «принцип» признавался неприменимым). Ясно, что в период бурного развития исследований обратимых реакций и равновесия, в частности открытия целого нового класса необратимых реакций — диссоциации, положения, выводящие обратимость за пределы химии, не могли иметь успеха. Разбирая эту проблему, П. Дюгем заметил, что логическим развитием принципа наибольшей работы может оказаться утверждение: «Всякая реакция, которая тепла не выделяет, его поглощает» (цит. по [16, стр. 59]).

Один из самых серьезных ударов по «принципу» нанесли исследования А. Л. Потылицына, посвященные изучению реакции взаимного вытеснения галогенов в отсутствие воды [17]. Тема этой работы связана с идеями Д. И. Менделеева о химическом влиянии растворителя на состояние растворенного вещества и невозможности и недопустимости рассматривать растворитель как нейтральную индифферентную среду.

Действительно, при попытках спасти принцип наибольшей работы многие защитники его часто прибегали к ссылкам на влияние растворителя как возмущающего фак-

тора, искажающего действие этого принципа. Потылицын ясно показал, что обратимость реакции сохраняется в отсутствие растворителя и, таким образом, как экзотермическая, так и эндотермическая реакции идут одновременно, при одних и тех же условиях. Особенно важно было то, что удалось показать связь между степенью превращения или пределом прохождения реакции и природой атомов, положением элементов в периодической системе. В своих работах Потылицын очень близко подошел к пониманию срoдства как величины, тесно связанной с константой равновесия, т. е. к свободноэнергетической трактовке равновесий [18].

Тем не менее ограниченность принципа наибольшей работы, несостоятельность попыток трактовать его как универсальное положение была неопровержимо доказана лишь после того, как удалось показать его связь с системой термодинамических соотношений.

И здесь наибольшая заслуга принадлежит Вант-Гоффу.

В свойственной ему мягкой манере ученый на последних страницах «Этюдов...» разбирает воззрения Томсена и Бертло и заключает: «Поэтому отстаивание этого положения скорее вызывает возражение, чем убеждает» [10, стр. 148].

По мнению Вант-Гоффа, принцип максимальной работы не оправдывается как общий закон природы, но самый термин «максимальная работа» выбран удачно. Бертло интуитивно предложил термин для предсказания направления реакции, связывающий течение химического процесса с той работой, которая при этом совершается. Однако Вант-Гофф подчеркивал, что, вопреки воззрениям Бертло, выделение теплоты при химических превращениях и способность производить работу — это не одно и то же. Оба явления часто, но не всегда сопутствуют друг другу.

Согласно принципу подвижного равновесия Вант-Гоффа, при понижении температуры равновесие смещается в сторону системы, образование которой сопровождается выделением теплоты. Отсюда следует, что при сравнительно невысоких температурах будут преобладать системы, выделяющие теплоту.

«Можно предвидеть,— писал Вант-Гофф,— что химические превращения, происходящие при нормальных температурах, будут в большинстве случаев сопровождаться выделением тепла» [10, стр. 147].

Прилагая уравнение изохоры реакции к гомогенным, гетерогенным равновесиям и превращению веществ в твердой фазе, Вант-Гофф показал, что в самом общем случае прохождение реакций до конца осуществляется при положительном тепловом эффекте лишь при температуре 0° К. «Следовательно,— писал он,— химическое равновесие, к какой бы категории оно ни относилось, полностью и без исключения смещается при абсолютном нуле в сторону тех систем, образование которых сопровождается выделением тепла. Таким образом, в этих условиях можно в самом точном смысле говорить о принципе максимальной работы» [10, стр. 151].

Именно в такой формулировке «основной принцип термохимии» оказывается частным, крайним случаем общих термодинамических соотношений [19]. Подобное рассмотрение принципа наибольшей работы, данное впервые Вант-Гоффом, и в наши дни почти дословно повторяется в учебниках.

* * *

Итак, мы завершили наше изложение термодинамических исследований Вант-Гоффа, проведенных им в начале 1880-х годов. Как уже говорилось, этим отнюдь не ограничивается вклад ученого в развитие термодинамики химических реакций. Очень существенно, что при разработке термодинамики ученый, стремясь к возможно более широкому охвату проблемы, привлекает данные по растворам. При этом Вант-Гофф опирается на исключительно плодотворную идею об аналогии разреженного состояния в газе и в разбавленном растворе. На эту идею, как мы видели, Вант-Гофф натолкнулся уже при разработке химической кинетики. Именно это представление о единстве законов, управляющих поведением веществ в разбавленных растворах и газах, позволило ему овладеть еще одной величайшей научной вершиной — теорией разбавленных растворов.

Благодаря стечению обстоятельств и своеобразию условий развития науки, эта вершина творчества Вант-Гоффа оказалась более всего заметной как для его современников, так и для потомков. Именно работы по растворам создали Вант-Гоффу уже при жизни славу классика физической химии.

К рассмотрению этого цикла трудов ученого мы и переходим.

Теория растворов

Идеи Вант-Гоффа, относящиеся к развитию термодинамики, о которых мы говорили в предыдущих главах, носили общий характер и строго были применимы к реакциям в газовом состоянии. Вместе с тем растворы как среда, в которой происходит огромное число химических превращений, к тому же наиболее изученных, не могли оставаться вне поля зрения теории. Это обстоятельство хорошо сознавал Вант-Гофф, и одной из его великих заслуг перед естествознанием было установление аналогии между газами и растворами. Аналогия эта, как мы знаем сейчас, неполная и не распространяющаяся на все свойства, тем не менее сыграла выдающуюся роль в развитии физической химии.

Узловой идеей этой аналогии оказалась уже не раз упоминавшаяся полупроницаемая перегородка, пришедшая в химию из области ее приложения — физиологии.

Могущественная сила, вызывающая весенний подъем соков деревьев на огромную высоту, издавна привлекала внимание ученых. Однако причины этого явления удалось открыть лишь после того, как случайно было обнаружено свойство некоторых животных тканей пропускать одни жидкости и задерживать другие. Впервые такое явление в середине XVIII в. наблюдал аббат Я. Нолле. Затем оно стало объектом исследований многих химиков, ботаников, физиологов и получило название «осмос» [1].

В 1870-х годах, когда Вант-Гофф начал заниматься теорией растворов, осмос уже относился к числу хорошо изученных явлений. Особенно большой вклад в изучение осмоса внес немецкий ученый В. Пфеффер [2]. Собствен-

но о его опытах и сообщил Вант-Гоффу в случайной беседе Г. де Фриз¹, о чем мы уже упоминали.

Пфеффер установил, что растворитель протекает через полупроницаемую перегородку в раствор до тех пор, пока между раствором и растворителем не устанавливается определенная разность давления, которую легко измерить манометром². Ее величина зависит как от концентрации раствора, так и от температуры. Одинаковое изменение концентрации вызывает одинаковое изменение осмотического давления независимо от химической природы растворенного вещества. Пфеффер нашел, что осмотическое давление всех без исключения растворов увеличивается с возрастанием температуры. Осмотическое давление направлено от растворителя к раствору и действует до тех пор, пока противоположное давление в растворе его не уравнивает. Пфеффер, однако, не устанавливал взаимосвязи между величиной осмотического давления, концентрацией и температурой раствора. Эту задачу он ставил перед немецким физиком Р. Клаузиусом, но Клаузиус ее не решил.

Пфеффер нашел, что даже слабые растворы вызывают осмотическое давление, равное нескольким атмосферам. Это казалось многим весьма маловероятным, и большинство физиков не верили этим данным.

В 1882 г. де Фриз, изучая поведение растительных клеток в растворах различной концентрации, показал, что в клетках существует осмотическое давление и что это давление имеет значение для жизни растений. Им было найдено, что растения увядают не только тогда, когда они теряют воду при испарении, но и тогда, когда их окружает водный раствор соли, который обладает большим осмотическим давлением.

В наблюдениях и опытах, проведенных Пфеффером и де Фризом над осмотическим давлением, Вант-Гофф увидел прекрасный пример процессов, без которых не уда-

¹ Гуго де Фриз (1848—1935) — голландский ботаник. Профессор и ректор Амстердамского университета. Его труды изданы на русском языке. См.: *Гуго де Фриз*. Избранные произведения. М., Гос. мед. изд-во, 1932.

² Свои опыты Пфеффер проделал с помощью открытых в 1867 г. М. Траубе осадочных пленок, которые для придания им необходимой прочности осаждались в порах глиняного цилиндра.

валось построить стройное здание учения о химическом равновесии [3].

Можно сказать, что изучение осмоса было узловым моментом в творчестве Вант-Гоффа. С одной стороны, применение полупроницаемой перегородки позволило разработать модель проведения обратимого превращения, с другой — сама аналогия осмотического и газового давления дала возможность поставить на строгий математический фундамент представление о сходстве газов и растворов.

«Я установил, — писал Вант-Гофф, — для слабых растворов законы, аналогичные законам Бойля и Гей-Люссака для газов... Если просто сравнивать вещество в газообразном состоянии с состоянием его в растворах, то, за исключением однородности, нельзя заметить никакого сходства. Но дело примет совершенно иной оборот, когда мы представим себе растворенное тело заключенным в сосуд с полупроницаемыми стенками, погруженный в растворитель. В этом случае раствор производит давление на стенку и таким образом приобретает характерную особенность газового состояния; а именно, сила осмоса заставляет растворитель входить в сосуд, и если последний наполнен раствором и заперт, то производит на внутреннюю стенку так называемое осмотическое давление» [4, стр. 85—86].

При достаточно большом разрежении, когда можно пренебречь как взаимодействием, так и объемом самих газообразных или растворенных частиц, к осмотическому давлению, как показал Вант-Гофф, можно применить основные законы газового состояния, а именно — закон Бойля для растворов: осмотическое давление пропорционально концентрации, если температура остается постоянной; закон Гей-Люссака для растворов: осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре, если концентрация остается постоянной.

Далее, просматривая расчет Пфёффера для раствора тростникового сахара в воде (с одной грамм-молекулой сахара на один литр воды), Вант-Гофф заметил, что давление P соответствует тому давлению, которое произвела бы грамм-молекула газа, сжатого в объеме $V = 1$ л. Отсюда Вант-Гофф заключил, что постоянная R должна быть постоянной газового закона $PV = RT$, а осмотическое давление сводится к давлению растворенного веще-

ства, ведущего себя при этих условиях как совершенный газ. Следовательно, давление, производимое при определенной температуре газами, при условии, что в данном объеме содержится всегда одинаковое число их частиц, равно осмотическому давлению, которое производит большинство веществ при тех условиях, когда они растворены в некоторой произвольно взятой жидкости.

Таким образом, как показал Вант-Гофф, закон Авогадро действителен и для сильно разведенных растворов, причем константа уравнения газового состояния сохраняет для них то же численное значение.

В 1887 г. была опубликована обобщающая статья Вант-Гоффа «Роль осмотического давления в аналогии между раствором и газом» [5]. В ней он отметил, что «в ходе исследования, имевшего своей главной целью отыскание законов химического равновесия в растворах, постепенно выяснялось, что существует глубокая аналогия, и даже почти тождество, между растворами и газами, особенно в отношении физических свойств, если только мы заменим в случае растворов обыкновенное газовое давление осмотическим давлением» [5, стр. 481].

Показав, что законы идеальных газов целиком справедливы и для сильно разведенных растворов, где роль газового давления играет равное ему осмотическое, Вант-Гофф связал далее осмотическое давление с обстоятельными и крайне важными экспериментальными данными Ф. М. Рауля³ о понижении давления пара, повышении температуры кипения и понижении температуры замерзания растворов.

Еще в 1878 г. Рауль установил, что между понижением давления пара водных растворов, понижением их температур замерзания и молекулярными весами растворенных веществ существует тесная связь. Он показал, что понижение давления водяного пара, вызываемое при одной и той же температуре солями аналогичного строения в разбавленных растворах одинаковой концентрации, обратно пропорционально молекулярным весам растворенных солей.

³ Франсуа Мари Рауль (1830—1901) — французский химик, профессор университета в Гренобле (с 1867 г.), член-корреспондент Парижской Академии наук. Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (с 1899 г.). Автор монографий: *Tonnétrie*. Paris, 1900; *Cryoscopie*. Paris, 1901 [6].

В 1882 г. Рауль произвел криоскопическое измерение 29 органических веществ в водном растворе. При этом он открыл закон, согласно которому в одном литре одного и того же растворителя одно и то же количество грамм-молекул взятых для изучения различных соединений понижает точки замерзания раствора почти на одну и ту же величину: $18,5^\circ$. Этот открытый Раулем важный эмпирический закон, согласно которому температура замерзания раствора не зависит от характера растворенного вещества, а лишь от отношения числа молекул последнего к числу молекул растворителя, дает возможность определять температуру замерзания раствора какого угодно вещества любой концентрации. Но не только в этом заключалось значение закона Рауля. Его закон давал возможность определять молекулярный вес многочисленных веществ, которые не переходят в пар ⁴ [7].

В 1887 г. в работах «Об упругости пара эфирных растворов», «Общий закон упругости пара растворов» Рауль показал, что одна грамм-молекула какого-нибудь нелетучего вещества, растворенная в 100 грамм-молекулах летучего растворителя, понижает давление паров последнего на практически постоянную долю, равную 0,0105.

Раулем был установлен закон $(f-f^0) / f = M / p = K$, согласно которому относительное понижение давления пара раствора пропорционально концентрации и не зависит от температуры и природы растворенного вещества и при различных растворителях остается неизменным, если брать одно и то же количество грамм-молекул растворенного вещества на одинаковые количества грамм-молекул растворителя. Значения константы K , как показал Рауль, отличаются друг от друга незначительно и лежат между 0,67 и 0,74. Молекулярное понижение давления пара оказалось, следовательно, почти одинаковым для всех исследованных им веществ. Таким образом, основной сущностью законов Рауля является независимость молекулярного понижения давления пара от природы растворителя и растворенного вещества; важно только фактическое отношение числа мо-

⁴ Новый метод определения молекулярных весов Рауля нашел широкое практическое применение после работ Патерно, Назини (1886 г.), Оствальда, В. Мейера, Голлемана. Особенно много способствовали усовершенствованию раулевских методов определения молекулярного веса работы немецкого химика Э. Бекмана (1853—1923), опубликованные в 1888—1890 гг.

лекул растворенного вещества к числу молекул растворителя.

Вант-Гофф, используя результаты работ Рауля, установил зависимость между осмотическим давлением растворов и понижением давления их пара, температурой их замерзания и повышением температуры кипения. В этом его громадная заслуга.

Вант-Гофф показал, что понижение температуры замерзания для одного и того же вещества в различных растворителях (при равных условиях) будет обратно пропорционально теплоте плавления растворителя. Термодинамическим путем Вант-Гофф вывел следующую формулу:

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

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

Таким образом, был найден еще один весьма удобный способ определения молекулярного веса изучаемого соединения.

Если раньше для определения молекулярного веса можно было пользоваться лишь методом определения плотности газа или пара, что позволяло работать только с газообразными веществами или с веществами, переходящими в газообразное состояние без разложения, то после работ Рауля и Вант-Гоффа химики получили пять плодотворных методов определения молекулярных весов находящихся в растворе как летучих, так и нелетучих веществ измерением: 1) осмотического давления; 2) понижения растворимости; 3) понижения температуры замерзания; 4) понижения давления пара; 5) повышения температуры кипения. Все эти методы были связаны между собой общими теоретическими представлениями.

В связи с этим теория Вант-Гоффа получила сразу важное и широкое практическое применение. «Давно известное осмотическое давление, — говорил в своей вступительной речи в Берлинской Академии наук 2 июня 1896 г. Вант-Гофф, — оказалось, таким образом, важной величиной, количественное отождествление которой с давлением газов позволило применить все газовые законы к

растворам и воспользоваться ими для определения молекулярных весов растворенных тел» (цит. по [1, стр. 28]).

Тысяча эбулиоскопических и особенно криоскопических определений, которые проводились в лабораториях, подтвердили законы, найденные Раулем и Вант-Гоффом.

Вант-Гофф в своей лаборатории также измерял понижения точки замерзания различных растворов. При этом выявились некоторые аномалии. Аномальные понижения точки замерзания наблюдались только в тех случаях, когда растворитель и растворенное вещество имели довольно сходный химический состав. В этих случаях при замерзании, помимо растворителя, выделялись также смешанные кристаллы. Следует при этом отметить, что законы Рауля для понижения точки замерзания растворов были выведены в предположении, что при замерзании кристаллизуется чистый растворитель.

Вант-Гофф показал, что в некоторых случаях, когда смешанные кристаллы содержат больше растворенного вещества, чем жидкий раствор, наблюдается не понижение, а повышение температуры замерзания. Ученый предложил смешанные кристаллы, которые выделяются в тех случаях, когда вещества нельзя разделить кристаллизацией, называть *твердыми растворами*. Под твердым раствором Вант-Гофф понимал «твердый гомогенный комплекс нескольких тел, соотношение которых при сохранении гомогенности может быть переменным...» [8]. В 1890 г. Вант-Гофф показал, что твердые растворы подчиняются тем же термодинамическим законам, что и жидкие.

Главная заслуга Вант-Гоффа в разработке теории твердых растворов состояла в том, что он сумел здесь, как и в других областях, сгруппировать ряд фактов, лишенных видимой связи, и предложить теорию, которая дала им рациональное объяснение. Учение Вант-Гоффа о твердых растворах имело большое теоретическое и практическое значение. Оно позволило глубже исследовать процесс образования минералов и горных пород, природу металлических сплавов.

Работы Вант-Гоффа по теории растворов произвели сильное впечатление на ученых и получили высокую оценку. Так, В. Оствальд писал, что «мы имеем здесь дело с научным обобщением величайшего значения. Ибо теория не только рисует нам общую качественную картину соотношений, но позволяет выразить числом каждую

частность; ее торжество заключается именно в доказанной зависимости между разнообразнейшими свойствами, выраженными численно... После основания механической теории теплоты в физических науках не было ни одного столь многообъемлющего ряда идей, как теория растворов Вант-Гоффа...» [9].

В 1889 г. в «Основах химии» Д. И. Менделеев отметил, что Вант-Гоффу принадлежит «важное научное открытие, долженствующее содействовать пониманию природы растворов» [10].

Простота законов, открытых Вант-Гоффом, аналогичных законам, которым подчиняются газы, немало послужила большому успеху теории Вант-Гоффа. Появились многочисленные работы, посвященные выяснению природы осмотического давления, роли полупроницаемой перегородки, опытному измерению осмотического давления и выяснению причин отклонения эмпирических данных от закона Вант-Гоффа.

Теория Вант-Гоффа уже с самого начала своего возникновения встретила с рядом фактов, которые она не могла объяснить.

Многочисленные измерения давления пара водных растворов, проведенные различными исследователями, показали, что все вещества могут быть разделены на две группы. К первой группе принадлежат те вещества, разведенные растворы которых будут оказывать нормальное осмотическое давление, такие, как сахар, глицерин, маннит и т. п. Ко второй группе относятся электролиты: соли, основания, кислоты, которые не следуют закону Авогадро. Причем их осмотическое давление и все связанные с ним величины оказываются, как показал опыт, больше, чем можно было ожидать по теории Вант-Гоффа, и настолько, что это не может объясняться погрешностью опыта.

При определении изменения точки замерзания и плотности паров водных растворов электролитов были найдены величины, почти вдвое превышающие нормальные. Желая примирить эти противоречия со своими основными воззрениями на растворы, Вант-Гофф ввел в уравнение осмотического давления $PV = RT$ коэффициент i ($i > 1$) для упомянутых исключений, не придавая, однако, ему значения иного, кроме эмпирического коэффициента.

«На основании этого,— писал ученый,— мы можем

написать наше уравнение как

$$PV = iRT,$$

где R имеет прежнее значение (845,05), а i представляет величину, близкую к единице и зависящую от природы вещества, к которому уравнение относится» [4, стр. 29].

Вант-Гофф показал, что

$$i = 5,6 \cdot m\Delta,$$

где m — молекулярный вес вещества; Δ — величина, на которую присутствие вещества (1 : 100) уменьшает давление водяного пара. Величина i равна также молекулярному понижению температуры замерзания, деленному на 18,5.

Коэффициент i Вант-Гофф назвал «коэффициентом активности», который зависит и от концентрации, и от природы взятого вещества⁵.

Оценивая ретроспективно этот важный момент в развитии теории растворов, мы должны отметить, что введение величины i представляет собой одну из остроумнейших находок ученого и характеризует замечательную особенность его научного метода — умение связывать конкретные данные с общими принципами науки.

Действительно, любого другого ученого несоответствие между значениями осмотического давления, вычисленными по уравнению газового состояния и измеренными на опыте, могло бы смутить и заставить отказаться от привлекательной идеи использовать это уравнение. Но Вант-Гофф не отступил. Убежденный в правильности общих законов, он *исправил саму опытную величину* или, точнее, внес в нее эмпирическую поправку. Этим смелым приемом он как бы открыл путь по существу новому методу интерпретации экспериментальных величин — методу эффективных параметров или активностей. (Собственно, применяя закон действующих масс к газам и растворам, Вант-Гофф уже с самого начала поставил перед значением концентрации растворов поправочный коэффициент, поскольку понимал, что понятие концентрации в обоих случаях не будет одинаковым.)

Итак, введение параметра i представляет едва ли не первую в истории химии попытку ввести в выражение для идеального закона некоторый эмпирический сомножитель,

⁵ Для растворов неэлектролитов $i=1$. Для растворов электролитов коэффициент i был больше единицы и приближался к 2 для 1-1-валентных и к 3 для 1-2-валентных соединений.

отражающий на первых порах только одно: отличие опытных величин от того, что требует теория. Вместе с тем, оставаясь эмпирической «мерой отклонения», эта величина может быть рассчитана из независимых опытов (Вант-Гофф приводит четыре метода независимой оценки i). Все это говорит о том, что множитель i имеет реальный физический смысл, раскрытие которого представляет благодарную задачу.

Так относительная слабость теории превращается в своеобразную силу, способную стимулировать и направлять будущие исследования. Описывая эту ситуацию, Оствальд в 1889 г. писал: «Надо признаться, что это обстоятельство (коэффициент i .— *Авт.*) отнимало значительную долю прелести у теории, в остальных отношениях столь прекрасной. Однако хорошая теория побеждает подобные трудности, и в данном случае плодотворность теории растворов как нельзя лучше проявилась на этой трудности тем, что бывшее темным вначале стало потом самой блестящей частью теории» [9, стр. 8].

В 1887 г. С. Аррениус⁶ показал, как можно преодолеть имевшиеся трудности, если понимать под коэффициентом i Вант-Гоффа коэффициент диссоциации. Весной 1887 г. он сообщил об этом Вант-Гоффу, который согласился с этими доводами. По этому поводу Вант-Гофф писал: «Наряду с рассмотренными уже нами „идеальными“ растворами мы должны выделить класс явлений, которые, придерживаясь ясно указанной уже аналогии между растворами и газами, можно сопоставить с так называемыми отклонениями от закона Авогадро. Как давление паров хлористого аммония, например, было слишком велико по отношению к этому закону, так же точно в большом классе веществ осмотическое давление ненормально высоко; и подобно тому, как в первом случае впоследствии был доказан распад на хлористый водород и аммиак, мы и в растворах должны

⁶ Сванте Аррениус (1859–1927) — шведский физико-химик. В 1872 г. окончил университет в Упсале. С 1895 г. — профессор физики Стокгольмского университета; с 1896 по 1905 г. — ректор этого университета. В 1903 г. за создание теории электролитической диссоциации получил Нобелевскую премию. С 1909 г. — директор Нобелевского института физической химии в Стокгольме. Его перу принадлежит около 200 научных работ в области химии, физики, геофизики, метеорологии, биологии, физиологии. См.: Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М., Изд-во АН СССР, 1959.

предполагать существование подобного распада молекулы. Нужно, однако, согласиться, что отклонения этого рода в растворах значительно более многочисленны и проявляются в таких веществах, для которых трудно представить распад каким-нибудь из употребительных способов. Примерами этого являются большинство солей, сильных кислот и сильных оснований... Вследствие этого может показаться смелым то, что закону Авогадро в теории растворов придается такое выдающееся значение, и я бы не поступил так, если бы Аррениус не указал мне в письме вероятность распада солей и аналогичных веществ в растворах на ионы» [6, стр. 500—501].

В своих воспоминаниях Аррениус так описывает впечатление, которое произвели на него работы Вант-Гоффа: «Незадолго до того, как я покинул Вюрцбург (март 1887 г.), я получил напечатанную Шведской Академией наук работу Вант-Гоффа. Я просмотрел ее в один вечер, закончив ежедневную работу в институте. Мне сразу стало ясно, что отклонение электролитов в водном растворе от закона Вант-Гоффа—Рауля о понижении точки замерзания является самым веским доказательством их распада на ионы. Теперь передо мной было два пути для вычисления степени диссоциации, с одной стороны, посредством понижения точки замерзания, с другой — из проводимости. Оба они в подавляющем большинстве случаев дали один и тот же результат, и я мог открыто говорить о диссоциации электролитов» [11].

В письме к Вант-Гоффу от 30 марта 1887 г. из Вюрцбурга Аррениус отмечал, что знакомство с этими работами привело его к чрезвычайно важным выводам о связи между i — поправочным коэффициентом к закону Вант-Гоффа в применении к электролитам и степенью диссоциации. Он писал: «Если бы, например, NaCl вел себя нормально, т. е. состоял бы из простых молекул, то его коэффициент i был бы равен 1. Но так как i гораздо больше, то естественно предположить для объяснения этого, что NaCl частично диссоциирован, совершенно так же, как говорят, что при более высокой температуре J_2 диссоциирован. Теперь это допущение сочли бы весьма смелым, но другие причины заставляют нас прийти к допущению, что электролиты частично диссоциированы, так как они распадаются на свои ионы. А так как ионы заряжены весьма большими и разноименными количествами электричества, то возника-

ют условия, в силу которых диссоциированный таким образом раствор NaCl нельзя рассматривать как состоящий просто из Na и Cl (во всех случаях). Давление на стенках не может быть тогда заметно изменено, но в этом случае раствор ведет себя так, как если бы Na и Cl были свободны. Если рассмотреть, какие тела аномальны (по Раулю), то это — не неорганические тела (например, не Hg_2Cl_2 , CO_2 , H_2S и т. д.), а электролиты (т. е. тела, являющиеся проводниками того же порядка, как соли), даже если это органические вещества, например щавелевая кислота. Трихлоруксусная кислота и сульфоновые кислоты должны обнаруживать это еще яснее, чем щавелевая кислота, если подвергнуть их исследованию. Так как, согласно высказанному выше допущению, электролиты распадаются на свои ионы, то коэффициент i должен лежать между 1 и числом ионов. Это и имеет место фактически: например, для NaCl, KCl, KNO_3 , NaOH и т. п., которые содержат два иона, коэффициент возрастает почти до двух; для $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , K_2SO_4 и т. д., которые содержат три иона, он доходит почти до трех, и т. д. Hg_2Cl_2 , CO_2 , H_2S , H_3N , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и т. д., у которых коэффициент почти равен единице, являются, как известно, исключительно плохими электролитами. Согласно сделанному выше предположению, можно даже вычислить i по электропроводности, и я, вероятно, вскоре попробую это выполнить; до сих пор у меня не было на это времени. То, что я назвал в моей работе «Sur la Conductibilite» активными молекулами, есть, стало быть, то же, что диссоциированные молекулы. Одно из высказанных мною там положений может, следовательно, быть перефразировано следующим образом. По всей вероятности, все электролиты в крайней степени разбавления полностью диссоциированы. Как уже сказано, я надеюсь вскоре иметь возможность, после изучения работ Рауля, полностью доказать намеченное здесь представление» (цит. по [12, стр. 239—241]).

Какие соотношения имеют место между электрохимическими и термодинамическими представлениями Вант-Гоффа, Аррениусу тогда еще не было вполне ясно. Но Аррениус не сомневался в том, что между ними существуют самые тесные соотношения. «Обе теории,— писал он,— находятся еще в самом начале своего развития, и я надеюсь живейшим образом, что в ближайшем будущем между обеими областями будет перекинут не один, а несколько

мостов. Тогда то, что будет однажды связано, сможет получить двойное преимущество: прочную термодинамическую основу и точные и легкие электрические экспериментальные методы» (цит. по [12, стр. 242]).

Отвечая на это письмо, Вант-Гофф писал (7 апреля 1887 г.) Аррениусу: «Что касается Вашего относящегося сюда замечания, что число ионов идет примерно в ногу со значениями i и что проводимость также растет вместе с i , то это следует из большинства известных мне случаев. Но только я до сих пор представлял себе дело так, что расщепление, допускаемое Клаузиусом для объяснения электролиза, относится лишь к крайне малой части соли, а тогда рост i не получает объяснения; все же я до сих пор не вижу веских доводов против дальнейшего расщепления. Не знаю, есть ли какие-либо причины, на основании которых степень расщепления может быть связана с электролитическими данными; может быть, числа переноса Гитторфа стоят с этим в некоторой связи. В общем, как Вы видите, плоды моих размышлений пока весьма немногочисленны, и я ничего об этом не писал бы, если бы не надо было спешить с ответом, а к тому же я чувствовал потребность выразить в этом ответе свой большой интерес к Вашим, я полагаю, весьма плодотворным мыслям.

Как только я смогу сказать больше по этому вопросу, я сообщу Вам об этом, и хочу надеяться, что и Вы со своей стороны сделаете то же» (цит. по [12, стр. 242—243]).

Ответ на это письмо последовал очень скоро. 13 апреля 1887 г. Аррениус писал Вант-Гоффу:

«Глубокоуважаемый г. профессор!

Позволяю себе выразить Вам мою нижайшую признательность за Ваше чрезвычайно любезное письмо, полученное мною вчера. Я уже пять дней нахожусь в Граце, но работы в Физическом институте начинаются лишь через неделю, так что я пока занимаюсь писанием. Как только я закончу работу о внутреннем трении разбавленных растворов (водных), что, надеюсь, будет через несколько дней, я прочитаю литературу относительно понижения точки замерзания и сравню исследования Рауля с результатами определений сопротивления. По этим двум вопросам имеется уже столь обширная литература, что из нее уже можно будет получить ясное представление о том, совместима ли предложенная мною точка зрения с факта-

ми или нет. Только после того, как будет предпринято такое изучение известных фактов, станет своевременным отстранить некоторые обстоятельства, которые, по видимости, противоречат этой точке зрения, или экспериментально проверить выводы, найденные с ее помощью. Мне, во всяком случае, весьма приятно слышать от Вас, что Вы не возражаете против допущения далеко идущего расщепления. Я говорил о моем предположении также и профессору Э. Фишеру в Юрцбурге, и он принял его очень сочувственно⁷; он, однако, сказал, что большинство химиков будут протестовать против столь далеко идущей диссоциации, как предполагал и я.

Правда, Клаузиус только допустил, что диссоциируется минимальное количество растворенного электролита, а за Клаузиусом — все другие физики и химики; но единственной причиной такого допущения было, насколько я понимаю, то, что все вообще относились отрицательно к диссоциации при столь низкой температуре, хотя собственно не могли привести никаких фактов в пользу такого отношения. В моей работе об электропроводности электролитов я, однако, пришел к заключению, что в крайне разбавлен-

⁷ В речи, посвященной памяти Вант-Гоффа, Э. Фишер вспоминал: «Какое впечатление произвела гениальная теория Вант-Гоффа на современных ему химиков, я лично могу засвидетельствовать. Весной 1887 г. я случайно, очень скоро после появления этого сочинения на шведском языке, ознакомился с ним, благодаря человеку, который особенно способствовал его распространению, — Сванте Аррениусу. Он работал тогда в физической лаборатории Юрцбургского университета под руководством Фридриха Кольрауша и был частым и желанным гостем в химическом институте. Однажды он появился там, чтобы сообщить мне об исследованиях Вант-Гоффа. С полным правом он мог добавить, что ему удалось разъяснить отклонения для некоторых веществ от законов, открытых Вант-Гоффом. Они наблюдались постоянно у электролитов, для которых Аррениус принимал, что в процессе растворения они диссоциируют на ионы и в зависимости от степени диссоциации, которую можно определить измерением электропроводности, должны обладать сравнительно большим осмотическим давлением.

Хотя эти наблюдения имели отдаленное отношение к моей работе, я не мог отделаться от убеждения, что здесь дается новая большого значения теория обширной области растворов. Я, в числе других коллег, издали, но с искренней радостью, следил за дальнейшим развитием этой теории, хотя случайные злоупотребления ею слишком ревностных приверженцев могли привести к противоречиям» [12а].

ном растворе все соли состоят из простых проводящих молекул. Но проводящие молекулы, согласно гипотезе Клаузиуса — Вильямсона, диссоциированы; следовательно, в предельно разбавленном растворе все молекулы соли полностью диссоциированы. Степень диссоциации, согласно этой точке зрения, находится просто вычислением отношения молекулярной проводимости рассматриваемого раствора к молекулярной проводимости, которую имела бы та же соль в предельно разбавленном растворе. А отсюда, конечно, очень легко определить i . Когда я писал свою статью о проводимости, я нашел наиболее целесообразным не слишком подчеркивать это следствие (полное расщепление), потому что был вполне убежден, и убежден сейчас, что большинство (если не все) сразу же сделали бы отсюда вывод: заключение ложно в своей основе, стало быть ложны предпосылки, и все не имеет цены. Но если я полагаю столь вескими доводами, как имеющиеся в настоящее время, и могу их привести в доказательство моих взглядов, то я, не задумываясь, выведу это заключение. Когда я немного ближе ознакомлюсь с литературой, я сообщу Вам, встречаются ли затруднения к проведению моей мысли, или нет. Я также (с должной осторожностью) говорил об этой мысли с Густавом Видеманом; он нашел ее во всяком случае весьма фантастической. Оствальд также однажды высказался очень резко против диссоциации солей в растворах (против Бертелло)» (цит. по [12, стр. 244 — 245]).

За этим письмом следует через несколько дней (17 апреля) другое, в котором говорится: «Теперь я проверил вычислением все цифры Рауля и из полученных данных об электропроводности определил i . Здесь я сопоставляю эти значения». Далее следовала таблица, в которой сравнивались между собой значения, найденные из наблюдений Рауля над понижением точки замерзания, с теми значениями, которые вычислены по данным о проводимости соответствующих растворов. Затем Аррениус продолжает: «После того как мне стали известны все эти цифры, я вижу, что определение строго сравнимых чисел для обоих рядов представило бы крайне интересную работу, которую поэтому и следовало бы провести возможно скорее» (цит. по [12, стр. 246]).

Через несколько дней после получения этого письма (24 апреля 1887 г.). Вант-Гофф отвечает:

«Глубокоуважаемый г. доктор!

Ваше письмо в высшей степени меня обрадовало, так как после проверки чисел вряд ли можно сомневаться в том, что найденное Вами соотношение действительно подтвердится.

Так как окончательное решение этого вопроса должно быть представлено самому опыту, который Вы наметили на начало 1888 г., то для меня сейчас речь идет главным образом о том, чтобы устранить другие трудности, на которые наталкивается допущение о расщеплении. Если бы имелось в виду разложение обычного рода, например солей на кислоту и основание, то ясно, что против него определенно говорили бы многие факты; тогда, например, при разбавлении должно было бы наступить значительное поглощение тепла, диффузия должна бы вызывать частичное разделение; фактически должно было бы произойти выделение нерастворимых продуктов, или превращение должно было бы обнаружиться посредством окраски и т. п. Но в данном случае речь идет о расщеплении на ионы, заряженные электричеством, что хотя и не вполне выясняет положение вещей, но все же устраняет трудности такого рода, так как они относятся к совсем иному способу расщепления. Для пополнения Ваших сведений по литературе посылаю Вам статьи де Фриза и Дондерса; в первой заслуживает Вашего внимания допущение о целых изотонических коэффициентах, равных $2i$, которое, согласно частному сообщению автора, моего коллеги, распространяется до калиевой соли шестисосновой меллитовой кислоты, где изотонический коэффициент был найден равным 7 ($i = 3\frac{1}{2}$). Это предположение представлялось мне всегда несколько произвольным округлением» (цит. по [12, стр. 247—248]).

12 июня 1887 г. Аррениус направляет Вант-Гоффу следующее письмо: «Шлю Вам мою искреннюю признательность за Ваше поучительное письмо от 24 апреля, а также за очень интересные статьи де Фриза и Гамбургера; позволяю себе возвратить Вам статьи и добавляю к ним маленькую заметку о внутреннем трении, которая только что появилась. Что касается кратких отношений изотонических коэффициентов, то их приходится допустить для крайне разбавленных растворов, если мы хотим сохранить допущение о делении на ионы. Однако концентрации, встречающиеся на практике, так далеки от этой степени разбав-

ления, что отклонение значений i от целых чисел оказывается в ряде случаев сравнительно большим. Лишь для наиболее хорошо проводящих солей i довольно мало отличаются от целых значений, что и заставило Рауля ввести закон кратных отношений. Интересно, однако, что де Фриз в своих опытах, по-видимому свободных от больших источников ошибок, нашел отношения $1:1\frac{1}{2}$; $2:2\frac{1}{2}$ и т. д., притом для довольно значительных разбавлений, а, по Раулю, для тех же препаратов понижения точки замерзания относятся как $1:2$, $3:4$ и т. д.; примерно к тому же ведут и электрические значения. Различие между цифрами Рауля и де Фриза настолько велико, что его нельзя объяснить ошибками наблюдений. Было бы в высшей степени желательно с точки зрения определения значений i найти объяснение этого странного различия.

Что касается расхождений между числами Рауля и числами, полученными из электропроводностей, то здесь скорее можно надеяться, что они исчезнут после проверки. Я, однако, думаю, что и тогда останется расхождение для сульфатов щелочных металлов и для других аналогичных солей (CdJ_2 и др.). Эти соли обладают той общей особенностью, что гитторфовское число для перемещения ионов у всех них сильно изменяется по мере разбавления. Чтобы объяснить это в отдельных случаях (CdJ_2), уже Гитторф допустил, что концентрированные растворы этих солей содержат значительное число двойных молекул. Тем самым, конечно, понижение точки замерзания для этих солей становится меньше, чем вычисленное теоретически (по проводимости), что часто и имеет место. Однако мне кажется более целесообразным несколько отложить подробное рассмотрение этого объяснения с относящимися к нему вычислениями до тех пор, пока все это не будет установлено более прочно. В одной беседе с Оствальдом, который был здесь несколько дней проездом, я имел удовольствие услышать, что он вполне согласен с данным объяснением переменных значений, чего я не предполагал судя по его прежним частным высказываниям» (цит. по [12, стр. 248—250]).

Приведенные здесь выдержки из писем показывают, как устанавливалась связь между работами Вант-Гоффа и Аррениуса. Мы видим здесь, как было найдено объяснение коэффициента i , введенного Вант-Гоффом в уравнение $PV=iRT$ для того, чтобы согласовать теорию с фактами.

В своей классической работе «О диссоциации растворенных в воде веществ» [13], обращаясь к вопросу о равенстве газового и осмотического давлений в одинаковых условиях, Аррениус писал: «Этот закон доказан Вант-Гоффом таким образом, что едва ли могут возникнуть сомнения в его полной справедливости. Известная трудность, которую еще остается преодолеть, заключается в том, что названный закон справедлив только для «большинства веществ», в то время как значительное число исследованных водных растворов составляют исключение, а именно показывают значительно большее осмотическое давление, чем это следовало из названного закона» [13, стр. 631].

Таким образом, Аррениус сформулировал в приведенных выше словах задачу. Проследим теперь тот путь, посредством которого он пришел к ее разрешению.

«Если газ дает такого рода отклонения, то это можно объяснить, приняв, что газ находится в состоянии диссоциации. Хорошим примером в этом отношении может служить поведение хлора, брома и иода при высоких температурах. В этих условиях названные вещества ведут себя так, как будто бы они расщеплены на отдельные ионы.

Тот же самый вывод естественно было бы применить и для объяснения исключений из закона Вант-Гоффа» [13, стр. 631].

Затем Аррениус развил далее гипотезу о диссоциации электролитов, растворенных в воде, с целью объяснения многочисленных исключений из тех обобщений, которые были сделаны Вант-Гоффом. Аррениус показал, каким образом путем толкования коэффициента i Вант-Гоффа как коэффициента диссоциации можно преодолеть имевшиеся трудности.

Аррениус показал, что закон Вант-Гоффа является действительным не только для «большинства», но и для всех веществ, в том числе и таких, которые раньше рассматривались как исключения (электролиты в водных растворах), что каждый электролит (в водном растворе) состоит частично (в электролитическом и химическом отношении) из диссоциированных, частично из недиссоциированных молекул, причем последние при разбавлении диссоциируют, так что в бесконечно разбавленных растворах имеются только диссоциированные ионы.

Степень электролитической диссоциации α_v может быть количественно определена по формуле

$$\alpha_v = \mu_v / \mu_\infty,$$

где μ_v — молекулярная (или эквивалентная⁸) электропроводность при данной концентрации, а μ_∞ имеет конечное значение, к которому электропроводность асимптотически приближается при возрастании разбавления.

Далее приводится формула для так называемого изотонического коэффициента i , т. е. отношения истинного осмотического давления, или понижения давления пара, повышения точки кипения, или понижения температуры замерзания раствора к тому значению, которое имелось бы, если бы не происходило никакого распада на ионы:

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

где n — число ионов, на которое распадается молекула электролита.

Аррениус показал, что коэффициент i является мерой увеличения числа частиц в растворе вследствие электролитической диссоциации; для бинарных электролитов, т. е. распадающихся на два иона, он равен приблизительно двум и т. д.

Таким образом, Аррениус дал количественный метод определения величины диссоциации электролита на ионы. Этим самым он превратил чисто качественную гипотезу в количественную теорию, которая могла быть проверена экспериментально.

Определить i можно было методом криоскопии: $i = t/18,5$, по электропроводности: $i = 1 + (n - 1) \alpha$ и по величине осмотического давления. Аррениус, а затем Вант-Гофф вычислили i для многих электролитов из величин понижения точки замерзания их водных растворов. Достаточно просмотреть таблицу, приведенную Аррениусом в статье 1887 г. [13], чтобы убедиться в поразительном во многих случаях совпадении величины i (криоск.) с величиной i (электр.). Это совпадение убедительно подтверждало теорию электролитической диссоциации.

В 1887—1889 гг. появилась серия работ В. Оствальда

⁸ Эквивалентная электропроводность электролитов — электропроводность слоя раствора, содержащего один грамм-эквивалент растворенного вещества (Р. Э. Ленц, 1887 г.).

и Вант-Гоффа по обоснованию теории электролитической диссоциации [14—16].

В 1889 г. исходя из установленной Вант-Гоффом аналогии между процессами испарения и растворения В. Нернст⁹ развил теорию электролитической упругости растворения.

Он писал: «Если мы согласно теории Вант-Гоффа примем, что молекулы растворенного вещества находятся также под определенным давлением, то по аналогии мы должны приписать растворяющемуся веществу, соприкасающемуся с растворителем, способность расширяться, ибо здесь частицы тоже посылаются в пространство, в котором они находятся под некоторым давлением. Очевидно, что всякое вещество будет растворяться до тех пор, пока парциальное осмотическое давление его частиц в растворе не сравняется с „упругостью растворения вещества“» [17].

По Нернсту, каждый металл обладает определенным давлением ионов — p_1 . В растворах солей ионы металлов обладают также определенным давлением (осмотическим давлением), пропорциональным концентрации — p_2 . p_1 — это давление, с которым ионы металла стремятся покинуть металл, а p_2 — давление, с которым ионы стремятся покинуть раствор. При соприкосновении данного металла с раствором его собственной соли оба давления действуют, таким образом, противоположно, и относительная величина p_1 и p_2 определяет — растворяется ли металл в электролите, или, наоборот, ионы металла осаждаются на погруженный в раствор металл.

Если упругость растворения металла больше осмотического давления ионов, то катионы переходят в раствор, вследствие чего раствор получает положительный заряд, а на металле остается заряд отрицательный.

⁹ Вальтер Фридрих Нернст (1864—1941) — немецкий физико-химик. В 1887—1889 гг. работал ассистентом В. Оствальда в Лейпциге. С 1894 г. профессор Геттингенского университета. По его инициативе в Геттингене в 1896 г. был построен Институт физической химии и электрохимии. Разработал теорию электролитического растворения металлов и электродных потенциалов и теорию диффузионных потенциалов. Впервые объяснил причину и механизм возникновения электродвижущих сил. В 1893 г. опубликовал учебник «Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики», выдержавший много изданий (15-е издание вышло в 1926 г.). Лауреат Нобелевской премии (1920 г.).

Аналогия между сильно разведенными растворами и газами показала ученым столь замечательной и, главное, столь убедительной, что все внимание было обращено на эту аналогию.

Нельзя, однако, при этом не отметить, что многие ученые, увлекшись этой формальной аналогией, начали отрицать вообще наличие какого бы то ни было взаимодействия при образовании растворов и стали рассматривать процесс растворения как акт чисто физический: подобно тому как газы диффундируют в пустое пространство, как только оно им предоставлено, так и растворитель является только средой, в которую могут диффундировать частицы растворенного вещества. Они полагали, что механизм явления как в том, так и в другом случае одинаков: как в газах давление на стенку сосуда происходит вследствие ударов молекул, так и в растворах осмотическое давление возникает от ударов частиц растворенного вещества о полупроницаемую перегородку.

Такое толкование механизма осмотического давления вызвало немало критических замечаний. Особенно неудовлетворительным казалось кинетическое объяснение осмотических явлений, которого придерживался Вант-Гофф. «Мы подчеркнем,— писал он,— что здесь речь идет не об искусственной аналогии, а о такой аналогии, которая лежит в основе дела; механизм, который, по нашим современным представлениям, вызывает давление газа и осмотическое давление в растворах, по существу один и тот же: в первом случае речь идет об ударах молекул газа о стенки сосуда, в последнем — об ударах молекул растворенного тела о полупроницаемую мембрану, так как удары частиц растворителя, вследствие того, что растворитель, проходя через перепонку, находится по обе ее стороны, не идут в счет» [6, стр. 483]. Установив, что осмотическое давление вещества в сильно разбавленном растворе практически то же, что и давление его в газообразном состоянии, Вант-Гофф, однако, отмечал, что аналогия растворов и газов не принимается как доказанное и не используется в качестве доказательства, а является «средством, чтобы облегчить понятие названной аналогии» [18].

Вант-Гофф вводил аналогию между растворенным и газообразным состояниями очень осторожно, лишь как вспомогательную, наглядную модель. Он много раз ого-

варивал ее применимость к очень разбавленным растворам. Таким образом, суть теории Вант-Гоффа не в аналогии с газами, а в разработке термодинамики растворов.

Но после того как ученый показал, что одна и та же формула может выражать связь между давлением, объемом и температурой для газообразного состояния вещества и для состояния его в сильно разбавленных растворах, объяснение причин осмотического давления, которое он дал, было принято последователями Вант-Гоффа (В. Оствальд, Г. Бредиг, В. Нойес, Л. Больцман, Э. Рикке, Г. Лорентц и др.), обратившими внимание исключительно на кинетическую трактовку причин осмотического давления [18a]. Они принимали, что растворы представляют простую механическую смесь частиц растворенного вещества и растворителя, обычно настолько индифферентных друг другу, что растворитель служит лишь пространством, в котором растворенное вещество может принимать состояние, подобное газообразному.

В физической теории осмотического давления природа растворителя и ее изменения оставались без внимания, и все особенности осмотического давления относились к растворенному веществу.

По этим вопросам теории осмотического давления развернулась интересная полемика между Вант-Гоффом и Л. Мейером и рядом других ученых.

Мейер считал неправильным мнение, что осмотическое давление, как и газовое, является результатом ударов молекул растворенного вещества о непроницаемую для него стенку.

Он писал: «Как ни радостен этот быстрый и многообещающий расцвет (теории растворов.— *Авт.*), но именно скорость ее возникновения требует удвоенной осторожности, чтобы сразу не были вложены в фундамент непрочно входящие камни. Это соображение заставляет меня высказать несколько критических замечаний о предмете, по моему мнению неправильно включенному в теорию об осмотическом давлении. „Осмотическим давлением“, как известно, называется избыточное давление, образующееся в растворе, если последний отделен от чистого растворителя „полупроницаемой“ перегородкой, т. е. пропускающей растворитель, но не раствор, например, в водном растворе сахара, если последний отделен от чистой воды перегородкой $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Вант-Гофф проводит полную аналогию между этим сверхдавлением и давлением газов, причем принимает, что осмотическое давление вызывается ударами молекул растворенного тела о полупроницаемую перепонку, так как давление растворителя, находящегося по обе стороны перепонки, не идет в счет. Мне кажется, что это воззрение не соответствует фактическому положению. Осмотическое давление представляет собой давление не растворенного тела, а растворителя, давление не сахара, а воды, или, вообще говоря, давление того вещества, которое пропускается стенкою, а не того, которое она не пропускает» [19].

Мейер считал необоснованным называть одну составную часть раствора растворителем, а другую растворенным веществом. Обе составные части раствора находятся в жидком состоянии и в сущности могут играть одинаковую роль, как это показывает следующий пример. Если водный раствор спирта отделяется животной перепонкой от чистой воды, проницаемой только для нее, то вода проникает через эту перепонку и производит повышение давления. Если же спиртовой раствор отделить каучуковой пластинкой, то повышение давления в растворе произойдет от проникновения спирта. Различное соотношение спирта и воды в растворе зависит, таким образом, от природы полупроницаемой перегородки¹⁰. Поэтому, по мнению Мейера, недопустимо относить осмотическое давление к тому веществу, для которого перегородка представляется непроницаемой.

Мейер не сомневался в том, что величина осмотического давления (например, сахара) будет равна величине давления газа, содержащего в одинаковом объеме столько же молекул, сколько частичек сахара содержится в его растворе, но он (курсивом) добавляет, что равенство двух величин давления (газового и осмотического) вовсе не доказывает идентичности их происхождения.

В своем ответе Мейеру Вант-Гофф указал, что механизм возникновения осмотического давления при термодинами-

¹⁰ Эта точка зрения подтвердилась опытами Ф. Рауля (1895 г.), который показал, что осмос между двумя жидкостями может быть различен не только по своей силе, но в зависимости от перепонки он может изменить свое направление, что осмотическое движение через диафрагму не зависит от молекулярного веса вещества и от того, является ли вещество растворенным или растворителем.

ческом выводе соответствующих законов не играет роли и не был при этом использован. Вант-Гофф привел неудачный пример аналогии между растворами и газами в наполненной азотом ячейке, стенки которой пропускают только водород. По этому поводу он писал, что если поместить эту ячейку, на стенки которой азот оказывает давление P , в атмосферу водорода, то проходит водород, пока его давление внутри и вне клетки не будет одинаковым. Давление P , таким образом, будет сверхдавлением и, хотя оно обусловлено внедрением водорода, может все же с полным правом быть приписано азоту, так как устанавливающееся в конце концов давление водорода будет одним и тем же по обе стороны стенки.

При этом Вант-Гофф допустил ошибку. В этом примере парциальные давления азота внутри и вне ячейки одинаковы, и давление внутри ячейки не изменяется, если в нее вводится водород. Поэтому давление, производимое одним газом, неправильно считать идентичным с осмотическим давлением. Вант-Гофф никогда больше и не прибегал к этому примеру.

В 1891 г. Мейер опять возвращается к своим возражениям против теории осмотического давления Вант-Гоффа [20].

Вант-Гофф довольно долго не отвечал на эти резкие нападки. В связи с этим Аррениус написал Вант-Гоффу письмо, в котором писал, что ему «все равно нужно бороться с несколькими другими противниками», поэтому он готов включить в их число и Л. Мейера, если Вант-Гофф сам не желает выступить против него. Вант-Гофф ответил, что он сам занят составлением ответа, который появился в 1892 г.

Ответ Вант-Гоффа имел сатирический оттенок и глубоко задел Мейера⁴¹. Отвечая Мейеру, Вант-Гофф писал: «Мы еще раз встречаемся с бесплодным в сущности вопросом о том, чем вызывается осмотическое давление. На самом деле, как уже было подчеркнуто, меня занимает в кон-

⁴¹ Вант-Гофф давал Мейеру совет построить с помощью описанных им полупроницаемых перегородок *perpetuum mobile*, при помощи которого он мог бы в случае нужды накачивать в лабораторию воду, не затрачивая работы. Мейера эта злая ирония очень задела. Он написал Оствальду письмо, что его выбросили в лом, как старое железо, и что новое поколение, пожинающее плоды, забывает тех, кто сделал посев и посадил зерна новой науки.

це концов только его величина, а так как последняя оказалась равной величине газового давления, то склонны думать, что и механизм осмотического давления подобен тому, какой мы находим в случае давления газа. Однако пусть тот, которого этот взгляд смущает, попросту оставит совершенно в стороне вопрос о самом механизме явления» [21].

Вант-Гофф подчеркивал, «что любое представление, которое можно себе составить о происхождении осмотического давления или действия полупроницаемой перепонки, остается без влияния на дальнейшее развитие теории. Таким образом, вопрос — производится ли осмотическое давление растворителем или растворенным телом — может остаться вне поля внимания, как и вопрос, основано ли оно на ударе или на притяжении» [22]. Вант-Гофф, таким образом, указывал лишь на аналогию между осмотическим и газовым давлением, но не касался здесь причины равенства этих давлений и не пытался разъяснить природу осмотического давления¹².

Впоследствии по поводу этого вопроса он писал: «Что касается того вопроса, о котором было много споров, зависит ли осмотическое давление от притяжения растворенным веществом растворителя, находящегося по другую сторону полупроницаемой стенки, или оно обуславливается ударами и отталкиванием растворенных молекул, то можно сказать, что данное доказательство не нуждается в каких-либо предположениях касательно этого вопроса». Но при этом он добавляет: «Очевидно, что при обыкновенных концентрациях притяжения играют свою роль». Но в «идеальном случае бесконечного разбавления мы будем вправе рассматривать осмотическое давление как явление кинетического характера, и тогда мы получим такую простую картину соответствия его с газовым давлением» [23, стр. 7].

Вант-Гофф особо подчеркивал, что «простые законы, которые представляют содержание теории растворов, можно вывести строго только для идеального случая бесконечного разведения» [23, стр. 3].

¹² Согласно современным воззрениям, осмотическое давление связано с понижением химического потенциала растворителя (или давления насыщенного пара растворителя) под действием растворенного вещества.

Сторонники химической теории растворов считали, что фактическая основа и основные выводы и формулы теории Вант-Гоффа вполне применимы и правильны для сильно разбавленных растворов. Термодинамическая зависимость между упругостью пара растворов и осмотическим давлением была безоговорочно принята сторонниками химической теории растворов.

Их критика была, таким образом, направлена не против самой теории Вант-Гоффа, применимость которой в области разбавленных растворов не вызывала никаких сомнений, а против неправильного толкования причин осмотического давления и необоснованного распространения этой теории на область более концентрированных растворов.

* * *

Осмотическая теория растворов Вант-Гоффа и теория электролитической диссоциации Аррениуса оказали огромное влияние на дальнейшее развитие физической химии и смежных с ней наук.

Выдающееся значение теории растворов Вант-Гоффа заключалось не в трактовке механизма осмотического давления, а в установлении обобщающей зависимости между столь разнообразными величинами, как осмотическое давление, с одной стороны, и давление пара, температура кипения и замерзания растворов — с другой.

«Знаменитые исследования голландского ученого Вант-Гоффа, — писал Н. С. Курнаков, — составляют эпоху в истории растворов. Аналогия между газами и растворенными телами раскрыла новые горизонты для химических изысканий и привлекла к себе внимание целого ряда талантливых исследователей. Аррениус, Оствальд, Нернст и др. своими трудами значительно способствовали развитию взглядов Вант-Гоффа и придали им такую степень законченности, какой не имела до сих пор ни одна теория растворов» [24].

Осмотическая теория Вант-Гоффа связала между собою причинной связью вполне самостоятельные и совершенно независимые друг от друга на первый взгляд категории явлений в газах и растворах. Она позволила без всяких затруднений перенести на область разбавленных растворов термодинамические законы, учение о химическом равновесии и этим самым открыла новую эру количественного исследования растворов.

Осмотическая теория Вант-Гоффа имела большое значение для развития ботаники, физиологии и других наук. Руководствуясь этой теорией, ученые стали изучать осмотическую и химическую стойкость кровяных шариков, природу и причину движения соков в растениях и животных тканях. Было показано, что внутри животной клетки существует определенное осмотическое давление и что функции этой клетки должны зависеть от разницы осмотического давления внутри клетки и вне ее, т. е. в окружающем растворе. Большой интерес в этом отношении представляли исследования над живыми бактериями. Исследования Э. Дюбуа-Реймоном электрофизиологических явлений, равно как и найденная возможность задержки электричества в тканях некоторых рыб, в связи со свойствами полупроницаемых оболочек, имели большое значение для развития физиологической химии и физиологии животных и растений. Насколько плодотворно идеи осмотической теории Вант-Гоффа повлияли на развитие физиологической химии, показывает открытие Ж. Лебом искусственного оплодотворения при помощи водных растворов минеральных веществ.

На основании учения о физико-химических свойствах растворов были выполнены также ценные работы по изучению осмотической и химической стойкости кровяных телец — гемолиза.

Говоря о значении осмотической теории растворов, В. Оствальд в 1914 г. писал: «Четверть века тому назад Вант-Гофф открытием аналогии между растворами и газами при помощи понятия осмотического давления сразу раскрыл дверь в громадное царство чистой и прикладной науки, развившееся тем временем вокруг этого понятия в главную часть общей или физической химии. Новая идея была воспринята как луч света, всесторонне осветивший до того существовавшую тьму и сделавший возможным почти необозримое количество новой и плодотворной работы в новом свете» [25].

Глава седьмая

Солевые равновесия

Изучение солей и солевых растворов началось с давних времен. Процессом кристаллизации различных солей из растворов интересовались в свое время еще алхимики. К одним из первых научных работ, посвященных изучению растворов солей, явлений насыщения и пересыщения, условий образования осадка, кристаллизации, влияния температуры на растворимость, относятся труды И. Р. Глаубера, М. В. Ломоносова и Т. Е. Ловица.

Во второй половине XVIII и начале XIX столетия в результате интенсивного развития стекольной и текстильной промышленности значительно увеличилось потребление соды, применявшейся для беления тканей и изготовления стекла и мыла. В течение длительного времени соду получали главным образом из золы морских растений выщелачиванием ее водой. Такой путь получения соды не мог удовлетворить возросшую в ней потребность. В связи с этим перед учеными был выдвинут вопрос о получении соды искусственным путем или замене ее другими более дешевыми продуктами. Работы академика Э. Лаксмана по замене соды глауберовой солью в производстве стекла, так же как исследования К. Л. Бертолле натронных¹ озер Египта, были, несомненно, вызваны этими потребностями промышленности [1].

Работы, предпринятые с чисто практической целью, привели к весьма интересным теоретическим выводам. Так, изучение происхождения соды в природе позволило Бертолле наглядно подтвердить его основную мысль о том, что

¹ Название происходит от известной натронной долины Египта, близ дельты Нила, откуда идет название натрия и его солей $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (натрон).

обменное разложение, в данном случае — углекислого калия с сернокислым натрием, есть результат подвижного равновесия двух взаимных реакций, протекающих в противоположных направлениях. Бертолле выполнил исчерпывающие для того времени физико-химические исследования образования и накопления соды в натронных озерах Египта. Наблюдения условий образования соды, а также работы по извлечению селитры из почвы послужили основателю химической статики — Бертолле основными материалами для суждения о сущности химических равновесий, а также для разработки учения о действующих массах, позволившего объяснить обменное разложение в растворах.

В 1849 г. итальянский химик И. Узилио изучал осадки, образующиеся при испарении морской воды, с целью технического использования воды Средиземного моря. Узилио провел анализ морской воды и получил первые данные о выделении осадков при испарении морской воды при 40°C . Эти данные были известны Вант-Гоффу, который подверг их тщательной проверке.

Изучение солевых равновесий Вант-Гофф начал еще в первые годы амстердамского периода своей деятельности (1886—1895 гг.).

Первоначально некоторым химикам казалось, что Вант-Гофф, исчерпав себя, занялся малоинтересными, второстепенными работами. Действительно, казалось странным, что ученый такого высокого ранга начал изучать условия образования и разложения двойных солей в водных растворах. Полагали, что изучение, например, астраханита было бы вполне подходящей темой для начинающего ученого, но не для творца стереохимии и химической кинетики.

«В бытность мою студентом, — вспоминал А. В. Раковский, — один из профессоров Московского университета говорил мне: „Исписался Вант-Гофф, пошел разрабатывать мелкие темы — занялся растворимостью и кристаллизацией растворов“... Когда эти работы Вант-Гоффа только начали появляться, когда увидели, что он растворяет и кристаллизует одну-две соли, стали говорить: „Что это за работа? Да еще для доктора химии, для человека, претендующего на звание вождя в химии, разве это работа?“» [2].

Как было сказано выше, к концу 1880-х годов разработка основных контуров теории растворов была закончена. Предстояло, правда, выяснить еще многие неясные проблемы учения о растворах. Вант-Гофф это сознавал, но, буду-

чи верен себе, он, заложив фундамент осмотической теории растворов, предоставил возможность другим дальше строить это здание. Подобно геологу, он открывал новое «научное месторождение», освоение которого с благородной щедростью отдавал в другие руки. Новая, неизведанная область науки всегда его привлекала больше, чем культивирование обжитой «земли».

Гетерогенные равновесия, которые Вант-Гофф изучал и обсуждал в «Этюдах...», ждали еще своей экспериментальной разработки. В изучении образования и разложения двойных солей Вант-Гофф увидел тот объект исследования, к которому можно было применить идеи о глубокой связи химии с геометрией, волновавшей его еще в юности.

Хотя проблемы, связанные с изучением равновесия в солевых растворах, выглядят как чисто прикладные, вместе с тем они должны рассматриваться как новый, более важный этап эволюции творчества великого ученого.

Мы уже говорили о том, что проблема равновесия сложных многофазных и многокомпонентных систем интересовала Вант-Гоффа очень давно. При этом он ощупью подошел к правилу фаз, введя свой закон «несовместимости» и понятие о температуре перехода. Поэтому замечательные исследования Д. В. Гиббса, после того как Вант-Гофф о них узнал, были встречены им с восторгом и сразу получили в его работах многостороннее развитие.

В вопросе о том, каким образом Вант-Гофф пришел к работам Гиббса, есть еще много неясного, но несомненно, что основную роль здесь сыграл его соотечественник и единомышленник Б. Розебом. Последний с 1887 г. начал систематически изучать фазовые равновесия с точки зрения «правила фаз». Работы Вант-Гоффа в этом направлении представляют ту же линию развития науки.

Подход ученого к проблеме фазовых равновесий был очень широк. Здесь в первую очередь нужно отметить его идеи, связанные с попыткой объединения проблем оптической активности и фазовых равновесий. Вант-Гофф теоретически и экспериментально обсуждает вопрос о том, является ли оптический изомер отдельной фазой и каким образом можно себе представить с точки зрения правила фаз расщепление оптических рацематов. В данном случае Вант-Гофф несколько преувеличил важность оптических свойств, считая возможным на основе изучения этих свойств исправить само правило фаз. В этом

отношении у него была интересная полемика с И. Ван-дер-Ваальсом, в результате которой несостоятельность мнения Вант-Гоффа была доказана со всей определенностью.

Другим интересным и важным ответвлением тех же исследований, связанных с правилом фаз, являлось особое направление работ Вант-Гоффа, связанное с изучением гипса и его равновесия с родственными соединениями. Работы Вант-Гоффа в этом направлении являются пионерскими и представляют одну из первых попыток применения физической химии к проблемам структуры и процессов превращения вязущих веществ.

Однако главное место во всех этих работах все-таки занимают исследования солевых равновесий.

Вант-Гофф начал с исследования условий образования и разложения двойных солей в водных растворах. Была определенная преемственность этих исследований с предыдущими его работами по растворам. Об этом он сам писал так: «Предстоящие исследования могут содействовать пополнению наших сведений о растворах, как равно и обратно: теория разбавленных растворов может образовать основу для данного исследования... Мы применим те же принципы к двойным солям и разберем следующие основные моменты: соотношения солей при постоянной температуре, влияние температуры, максимальные упругости пара, электродвижущие силы» [3, стр. 10—11].

Многочисленные исследования в этом направлении Вант-Гофф обобщил в книге «Лекции об образовании и разложении двойных солей», опубликованной в 1897 г. В этих лекциях, прочитанных в 1894—1896 гг., Вант-Гофф дал обзор исследований, проведенных им совместно с учениками: Ван-Девентером, Рейхером, Мейергоффером, Вриенсом, Коэном, Бредигом, Ван-Левеном, Йориссенем, Гольдшмидтом и Ван-дер-Гайде.

Содержание «Лекций...» разбито на три части: общую и теоретическую, методическую, специальную и прикладную.

В общей части Вант-Гофф знакомит читателя с введенной им аналогией между понятиями превращения и плавления и замерзания. Применяв эту аналогию к двойным солям, он рассматривает соотношения солей при постоянной температуре, влияние на них температуры, максимальные давления пара и применение измерения

электродвижущих сил к исследованию образования двойных солей и их равновесий.

Во второй части автор знакомит с теми экспериментальными методами, которые применялись при исследовании солевых равновесий. Вант-Гофф использовал dilatометрический метод определения природы превращения, отделение кристаллизационной воды при превращениях и влияние растворимости, тензиметрические определения давления пара, электрические определения температуры превращения и, наконец, методы определения растворимости. Эти методы, разработанные главным образом школой Вант-Гоффа, имели решающее значение при исследовании солевых равновесий.

В третьей части приведены примеры практического использования учения о гетерогенных равновесиях в различных областях неорганической и органической химии и в практике изучения природных солевых отложений. Выяснив характер и ход изменений свойств растворов в зависимости от состава и температуры, Вант-Гофф дал плодотворный метод исследования солевых равновесий.

Теоретическое и практическое значение этих исследований выявилось уже в скором времени. Открывалась возможность объяснения процесса минералообразования с физико-химической точки зрения. «Внедрение физической химии в генетическую минералогию,— отмечал А. Е. Ферсман,— внесло впервые точное математическое мышление в область, которая до сих пор трактовалась лишь качественно и описательно» [4].

Зимой 1895—1896 гг. Вант-Гофф был избран членом Берлинской Академии наук, после чего он переехал из Амстердама в Берлин, где возглавил работы по изучению соляных отложений. Начиная с 1897 г. стали появляться в трудах Берлинской Академии наук отчеты об исследованиях Вант-Гоффа, посвященных изучению океанических соляных отложений и условий образования стассфуртских залежей².

Исследования проводились по следующему плану. Предстояло выяснить условия равновесия между соля-

² Месторождения расположены в окрестностях г. Стассфурта (ныне округ Магдебург Германской Демократической Республики). Главную массу стассфуртских солей составляют хлориды, сульфаты и бораты магния, калия, натрия, кальция и всевозможные их двойные соли.

ми, встречающимися в морской воде, в первую очередь между сернокислыми солями и хлористым калием и магнием, а также условия образования и существования минералов: кизерита ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), карналлита ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), каинита ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полигалита ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), астраханита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и др.

Первоначально Вант-Гофф исследовал условия существования и растворимости хлористого магния, карналлита и тахидрита. Тем самым он восполнил пробелы, которые препятствовали систематическому изучению проблемы образования океанических соляных отложений. Затем был исследован процесс кристаллизации хлористого магния, сернокислого калия, сернокислого магния, хлористого калия и их двойных солей из растворов при 25° ³.

Вант-Гофф установил следующий порядок кристаллизации из растворов хлористого магния, сернокислого калия, сернокислого магния, хлористого калия и их двойных солей при одновременном насыщении хлористым натрием при 25° :



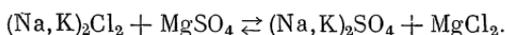
Эту схему он пояснил так: «Все растворы, содержащие наряду с хлористым натрием хлористый калий и хлористый магний, в конце процесса (в точке b_{1-2}) выделя-

³ Так как с ходом кристаллизации тесно связано давление пара раствора, Вант-Гофф специальное исследование посвятил определению давления пара некоторых маточных растворов.

ют хлористый натрий, хлористый магний и карналлит.

Все растворы, содержащие наряду с хлористым натрием хлористый калий и сульфат натрия (при температурах выше 27°), в конце процесса (в точке b'_{2-3}) выделяют хлористый натрий, хлористый калий и глазерит.

Все растворы, содержащие наряду с хлористым натрием сульфат натрия и хлористый магний, в конце процесса (в точке b_{1-3}) выделяют хлористый натрий, хлористый магний и четырехводный сульфат магния» [5, стр. 76]. Таким образом, было установлено, что испарение морской воды связано с равновесиями водных растворов основной системы:



Кроме устойчивых равновесий, независимых от времени, здесь существуют также метастабильные состояния, которые определяются замедлениями в образовании некоторых двойных соединений (астраханита, каинита) и гидратных форм серномагниево́й соли ($\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), где $n = 1, 4, 5$).

Для решения вопроса о порядке выделения солей из их насыщенных растворов Вант-Гофф прибег к графическим изображениям солевых равновесий.

«Работа Вант-Гоффа,— писал академик В. И. Вернадский,— дала небывалую по точности картину сложного процесса равновесия, отдельные стадии которого наблюдаются в природе в виде соляных и рассольных вод и соляных отложений. Математически точно Вант-Гофф и его сотрудники выразили эти явления в виде поверхностей, изучение геометрии которых позволяет числом и мерой выразить парагенезис образующихся минералов и познать условия, для этого потребные» [6].

После того как Вант-Гофф изучил процесс кристаллизации морской воды при температуре 25° и атмосферном давлении, он исследовал этот процесс при разных температурах и давлениях. Опытные данные показали, что «на первом месте следует поставить влияние температуры» [5, стр. 101].

Вант-Гофф установил пределы температур (от 25 до 37°, от 37 до 55°, от 55 до 83°) для существования различных солей. Он посвятил много времени и труда, чтобы точно установить условия образования и существования

карналлита и его расщепления на хлористый магний и хлористый калий.

К 1901 г. после длительных экспериментов были изучены условия кристаллизации при 25° хлоридов и сульфатов натрия, калия и магнезии при насыщении каменной солью. Эти данные позволили судить о когда-то имевших место процессах превращения и о вторичном происхождении некоторых минералов. Так, например, Вант-Гоффом было установлено, что сильвин (KCl) и каинит ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$) являются вторичными минералами, образующимися из кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$) и карналлита ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$).

«Одним из наиболее изящных результатов работ Вант-Гоффа и его сотрудников,— писал Ф. Ю. Левинсон-Лессинг,— является установление того, что сам Вант-Гофф, не без некоторой гордости, называет геологическим термометром⁴» [7, стр. 38].

Было очевидно, что на первичные образования при отложении минералов в процессе выпаривания морской воды действуют различные агенты, под влиянием которых образуются вторичные образования. Одним из наиболее важных агентов, производящих изменение в отложенных минералах, является вода. В связи с этим Вант-Гофф детально исследовал процессы, связанные с действием воды (при 25°) на залежи солей.

При вторичном действии воды на залежи минералов — указывал ученый — совершается в обратном порядке то, что происходит при кристаллизации путем выпаривания, если только отложенные соли остаются в соприкосновении с раствором. Изучением боратов калия, натрия, кальция и магния, сопровождающих естественные соляные залежи, Вант-Гофф закончил цикл исследований образования соляных отложений.

В 1905 г. Вант-Гофф принял активное участие в организации Союза научного изучения германских калийных месторождений. Об организации этого Союза Вант-Гофф сделал обстоятельный доклад в Стассфурте 13 мая 1906 г. на Втором калийном съезде. 23 апреля 1908 г. Вант-Гофф сделал доклад, в котором изложил разверну-

⁴ Точным геологическим термометром служат спутники каменной соли, кристаллизующиеся при разных температурах.

тую программу работ по изучению калийных месторождений [5, стр. 319—320].

Исследования стассфуртских солей Вант-Гоффа и его сотрудники непрерывно продолжали в течение 12 лет (1897—1909 гг.). Результатом этих исследований явились публикации многочисленных статей (52 отчета), которые затем были сведены в книгу «Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей», опубликованную в 1905 г. (часть I) и в 1909 г. (часть II). В 1936 г. вышел русский перевод этой книги [5].

Эти работы имели большое практическое значение. Вант-Гоффа указывал, что «лабораторная работа, произведенная с несколькими граммами вещества, оправдывается в технике при работе со многими килограммами. Несомненно, следовательно, что это дело может быть проведено и в большом масштабе; открытым остается лишь вопрос о стоимости такого производства».

Помимо огромного практического значения, исследования Вант-Гоффа имели большой теоретический интерес, ибо решался вопрос о тех превращениях, которые происходили не только в водной среде, но и в земной коре.

Исходя из основных положений и методов, разработанных Вант-Гоффом, школа академика Н. С. Курнакова еще шире и глубже охватила своими исследованиями сложнейшую область солевых равновесий.

В 1937 г. вышел русский перевод книги Вант-Гоффа «Лекции об образовании и разложении двойных солей» [3], в предисловии к которой Н. С. Курнаков писал: «Мировая известность и слава Вант-Гоффа заслужена им крупнейшими открытиями в различных областях химии, оказавшими огромное влияние на все дальнейшее развитие соответствующих отраслей знаний. В „Лекциях об образовании и разложении двойных солей“ он изложил те основные положения, которые являются руководящими при исследовании соляных равновесий».

В книге Вант-Гоффа, указывал Курнаков, «теоретическая часть как в своих предпосылках, так и в выводах полностью опирается на эксперимент, на практическую проверку». «В этом смысле,— писал он далее,— Вант-Гоффа дает классический образец того правильного сочетания теории и практики, которое характеризует подлинных гениев в науке» [5, стр. 3. Предисловие].

* * *

Нет сомнения, что последние 12 лет научной деятельности Вант-Гоффа, наполненные кропотливыми экспериментальными измерениями, неутомимым собиранием наблюдений, обогатили науку важными теоретическими и практическими выводами.

Приходится только удивляться великой настойчивости ученого, медленно, но верно идущего к решению поставленной задачи.

Можно представить, как монотонны были каждодневные измерения, как трудно было иметь дело с «капризными» минералами. Вант-Гофф все это испытал. Скупой на лишнее слово, он не оставил в своих опубликованных работах и следа тех трудностей, тех предварительных обсуждений и опытов, которые они ставили с В. Мейергоффером в небольшой лаборатории в Вильмерсдорфе.

Но когда он в апреле 1908 г. собрал результаты своих исследований (в 52 тетрадях), чтобы их издать, он впервые, пожалуй, представил, как труден и длинен был путь к познанию образования океанических соляных отложений.

В наше время исследования Вант-Гоффа солевых равновесий послужили основой для развития громадной области науки и промышленности, связанной с использованием грандиозных соляных богатств нашей планеты.

Общие проблемы науки

Я. Вант-Гоффа, как и других крупных творцов науки, интересовали не только те области науки, в которых им были открыты новые страницы, но и общие условия развития этих наук и естествознания в целом [1]. В своих научных трудах и публичных выступлениях на различных конгрессах Вант-Гофф затрагивал и обсуждал важные методологические проблемы, рассмотрение которых представляется небезынтересным [2].

Классификация наук

В 1900 г. Вант-Гофф предложил классификацию наук о неорганической природе [3]. Он указывал, что развитие науки привело в XIX в. к разделению труда. С одной стороны, проявилось стремление к развитию «чистого» знания, с другой — наоборот, на первый план выдвигались прикладные задачи, что привело к разделению наук на теоретические и прикладные¹.

Теоретические науки, по мнению Вант-Гоффа, можно подразделить на общие и конкретные (специальные). Общие науки состоят из двух групп: математических и экспериментальных. К математическим наукам Вант-

¹ «Хотя главный момент в величественном развитии наук есть следствие практической пользы, приносимой ими, — отмечал Вант-Гофф, — однако известно, что одно только прямолинейное преследование практической цели в конце концов затрудняет ее достижение» [3, стр. 164].

Гофф относил науки о величине (алгебра, анализ и др.) и пространстве (геометрия), а также механику (наука о силе и движении, в которую входит также время). «О трех основных науках,— писал Вант-Гофф,— мы можем вообще сказать, что в конце XIX столетия они представляют образец совершенства, которое может считаться последним словом этих наук» [3, стр. 166].

К экспериментальным наукам Вант-Гофф относил физику и химию, между которыми, по его мнению, нельзя провести резкой границы. «Но есть обстоятельство,— говорил Вант-Гофф,— которым я хочу воспользоваться, как путеводной нитью, при изложении истории развития физики и химии, а именно двусторонним изучением явлений природы: с одной стороны, изучалась сила, с другой — материя. Согласно этому физика — главным образом наука об изменении силы или, вернее, соответствующего ей вида работы, а химия — наука об изменениях материи» [3, стр. 166]. В XIX в. связь между физикой и химией непрерывно возрастала. Перенесение физических приемов исследования и основных законов физики в область химии значительно стимулировало развитие последней и вело к коренным изменениям теоретических основ химии.

Атомистическая теория, например, по мнению Вант-Гоффа, обязана своим существованием использованию вспомогательного средства физики — весов; применение оптических методов создало спектральный анализ, применение электрохимических методов привело к открытию теории электролитической диссоциации. Не менее плодотворным оказалось использование в химии основных законов физики. Так, например, применение к химическим процессам начал термодинамики позволило создать для химии вполне прочное основание.

Конкретными (специальными) науками Вант-Гофф считал те, которые имеют предметом своего изучения какую-нибудь отдельную часть окружающей нас природы. Так, астрономия главным образом изучает то, что лежит вне нашей Земли, метеорология — то, что находится над твердой земной поверхностью, география — самую эту поверхность, а геология — то, что находится под землей.

Таким образом, классификация наук, предложенная Вант-Гоффом, может быть изображена следующим образом:

I. Теоретические науки

Общие науки (науки о величине, пространстве и времени, математика и механика)

II. Прикладные науки

Специальные науки (астрономия, метеорология, география, геология). Экспериментальные науки (физика, химия)

В основу классификации общих наук положен, таким образом, принцип выделения определенных форм и аспектов действительности, имеющих универсальный характер (пространство, время, энергетические и химические преобразования вещества), а при классификации специальных наук в основу положены определенные области действительности.

Характерные черты и основные направления развития физической химии

В химической науке XVIII—XIX столетий, по мнению Вант-Гоффа, произошло основное событие — утверждение в химии закона сохранения вещества (масса вещества не изменяется, несмотря на глубоко идущие превращения), которое прошло «через всю химию, все преобразуя». С этого момента химия вступила в «период количественных изысканий».

Последняя треть XIX в. в истории химии отмечена единством химии с физикой, огромными успехами органической химии, а также неорганической химии, которая в течение многих лет развивалась крайне медленно [4, стр. 29].

Вант-Гофф много внимания уделял условиям генезиса физической химии, возникшей на стыке двух наук, ее месту в системе наук и вероятным перспективам развития. По словам Вант-Гоффа, «физическая химия является наукой, посвящающей себя введению физических познаний в химию с целью более плодотворного развития последней» [5, стр. 3].

Физическая химия «возникла не сразу — ведь, впрочем, — замечает Вант-Гофф, — этого не бывает ни с одной отраслью науки — она развивалась, как маленькое растение в тени, незримая для постороннего глаза, пока не почувала солнце и не разрослась в огромное дерево» [6, стр. 3].

В 1904 г. в докладе на Международном конгрессе по

искусству и наукам в Сан-Луисе (США) Вант-Гофф охарактеризовал возникновение физической химии как результат интенсивного развития атомистических представлений о строении вещества и общетеоретических представлений о химическом сродстве.

Слияние этих двух больших направлений развития химии и привело, по мнению Вант-Гоффа, к образованию физической химии [7]. Кстати, с этим представлением об истоках возникновения и характере физической химии как стыковой науки полностью совпадает точка зрения В. Нернста, который подчеркивал, что фундаментом физической химии являются закон Авогадро (атомистика) и термодинамика [8].

Весьма образно рисует Вант-Гофф процесс создания физической химии, первым этапом которого являются, по его словам, образование «островов», тесно связанных с тем «материком», вблизи которого они возникли, и последующее объединение этих островов в сплошную полосу земли, чему соответствует возникновение новой науки — физической химии, имеющей автономный статус, но, конечно, тесно связанной с двумя «материками» — физикой и химией. В 1891 г. Вант-Гофф говорил: «Из волн, которые издавна разделяют два больших материка — химию и физику, постепенно начинает вырастать нечто вроде нового мира: сначала группа островов, затем по обеим сторонам развиваются, вырастают горы, наконец, здесь и там соединяющая их полоса земли, на которой временами еще можно попасть в болото; так возникает сперва колониальное государство, а ныне великая, свободная страна — физическая химия» (цит. по [9, стр. 122—123]).

Вант-Гофф отмечал три основных достижения физической химии: во-первых, физическая химия ввела совершенно новый, строгий метод в разработку проблем неорганической химии; во-вторых, она нашла принцип, который позволяет определить, в каком направлении и до каких пределов пойдет какая-нибудь химическая реакция; в-третьих, физическая химия дала возможность проникнуть в природу растворов (здесь особо важную роль сыграла теория электролитической диссоциации С. Аррениуса).

При изложении истории возникновения физической химии Вант-Гофф поставил вопрос о возможной связи между формированием новой науки (или переворотом в развитии существующей науки) и разработкой и внедрением

нием нового метода исследования или установлением новых принципов. По мнению Вант-Гоффа, создание физической химии связано не столько с введением нового прибора или нового метода исследования, сколько с установлением новых научных принципов. Из этих принципов, по его словам, должна развиться большая часть химии будущего [6, стр. 9].

Отмечая особенности нового периода в развитии физической химии, Вант-Гофф подчеркивал, что физическая химия в первом периоде своего развития (до 70-х годов XIX в.) уделяла основное внимание изучению физических свойств материи, тогда как ее современный этап (с 1890-х годов) характеризуется направлением, связанным с изучением природы химического сродства (химической связи).

Эта перемена в общем направлении развития физической химии обусловила изменение и методов исследования. «При разработке наших представлений о материи,— писал Вант-Гофф,— физическая химия ввела физические методы и приборы для изучения физических свойств, при разработке же наших представлений о сродстве физическая химия ввела новые физические принципы» [5, стр. 7].

Связь науки и практики

Наряду с разработкой основных разделов физической химии Вант-Гофф уделял большое внимание приложению ее принципов к другим областям науки и техники. По словам П. И. Вальдена, деятельность Вант-Гоффа может служить «новой иллюстрацией к словам знаменитого Бэкона: „наука есть власть, покоряющая природу и технику“» [6, Предисловие].

Анализируя отношение физической химии к промышленности, Вант-Гофф писал, что физическая химия «дала возможность разработать с успехом совершенно новым образом несколько чисто химических проблем, этим самым почти по необходимости способствовала развитию той части техники, которая опирается на чистую химию» [6, стр. 30]. Говоря о плодотворном взаимодействии между лабораторными работами и техникой, Вант-Гофф писал, что образованное по инициативе В. Оствальда в 1894 г. Немецкое электрохимическое общество имело своей главной

целью «свести мужей чистой науки с представителями техники» [10]. В 1901 г. он отмечал, что «Оствальд был совершенно прав, когда, после того как на долю физической химии выпало несколько важных успехов и было установлено, что она будет содействовать развитию химии, он тотчас же попытался применить эти результаты и на пользу техники, основав приблизительно 8 лет тому назад Немецкое электрохимическое общество, где я имею честь состоять председателем в настоящее время» [6, стр. 31].

Вант-Гофф и сам активно содействовал внедрению достижений и методов физической химии в другие области знания и техники как автор основополагающих работ по физической химии, так и специальными исследованиями, ориентированными на соответствующие приложения физической химии. По его мнению, на первых порах областями применения методов и законов физической химии будут галургия, металлургия, электрохимические производства, а также основная химическая промышленность (например, производство серной кислоты), где большие перспективы имеет применение катализаторов.

Работы Вант-Гоффа имели большое значение для развития многих областей химии и других естественных наук. Академик Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, характеризуя исследования Вант-Гоффа в изучении стассфуртских солевых отложений [11], писал: «И хотя эти работы касаются частного вопроса геологии, они по своему значению далеко выходят за его пределы и служат прекрасной иллюстрацией того значения, которое для разрешения проблем естествознания имеет сотрудничество наук, а также той важной роли, какую играет в разрешении вопросов генезиса и метаморфизма минералов и горных пород применение методов современной физической химии» [12, стр. 33—34].

Большие возможности видел Вант-Гофф для применения физической химии в биологии. «Химик, — подчеркивал он, — вполне убежден, что когда-нибудь дойдет до клеточки, принадлежащей как организованное вещество уже к области биологии» [3, стр. 171]. Прежде всего, по его мнению, в физиологии найдет применение теория растворов. Он писал, что закон Авогадро, представляющий собой так называемый предельный закон, распространяется на бесконечно слабые растворы, но практически он применим

для растворов в одну десятую нормальной концентрации, а «к счастью, все интересующие нас процессы совершаются в области физиологии именно в подобных разбавленных растворах» [6, стр. 49—50]. Кроме того, физическая химия позволит решить и другие проблемы физиологии, в частности проблему энзимов.

Химия и математика

Характеризуя свой путь в науке, Вант-Гофф говорил, что интерес к математике и к химии наложил отпечаток на все его научные работы.

Вначале он предполагал, что химия может получить свое глубокое математическое обоснование лишь через атомную механику, но затем он пришел к выводу, что мост между химией и математикой находится в совершенно иной плоскости, а именно: его перебрасывает механическое учение о теплоте и отчасти кинетическая теория.

Большое методологическое значение имеет концепция химического равновесия, получившая развитие в работах Вант-Гоффа и занимавшая в них очень важное место. «Великая проблема о химическом равновесии привлекла мое внимание, — писал Вант-Гофф. — ... Этого рода явления приобрели огромное значение для химии, во-первых, благодаря их общности, во-вторых, благодаря простоте применения к этим явлениям плодотворных и строгих принципов термодинамики. Тут, следовательно, является область, где данные физики, химии и математики могут дополнять друг друга, как нигде в другом месте» [13, стр. 583—584].

Вант-Гофф подчеркивал, что явление химического равновесия, которое сначала было обнаружено лишь в единичных случаях, оказалось весьма распространенным. Более того, оно является общим выражением «завершения всякого химического превращения». Понятие о химическом равновесии поэтому имеет огромное значение для изучения химических превращений, поскольку позволяет количественно охарактеризовать химические превращения, используя для этой цели «фундамент, столь надежный, как термодинамика».

Соединение химии с термодинамикой полнее всего проявилось в выдвинутом им принципе подвижного равнове-

сия, сформулированном следующим образом: «Каждое равновесие между двумя различными состояниями вещества (системами) смещается при понижении температуры в сторону той из двух систем, при образовании которой выделяется теплота» [14, стр. 141]. Преимущества этого принципа Вант-Гоффа видел в том, что он не содержит в себе никакой гипотезы, а представляет точное следствие термодинамики; этот принцип имеет общий характер, охватывая явления как физического, так и химического равновесия, его можно выразить в численной форме и, следовательно, пользоваться им для вычислений.

Широкое применение термодинамики и математического аппарата в физической химии после появления работ Вант-Гоффа явилось, безусловно, важным и прогрессивным шагом вперед в развитии химии в целом. Но в связи с этими успехами наметилась опасность, против которой предостерегал Вант-Гоффа, — подмена раскрытия сущности химических явлений сложными математическими расчетами. Не без основания на Конгрессе нидерландских естествоиспытателей и врачей в 1891 г. Вант-Гоффа, изложив современное состояние теории растворов, закончил свой доклад просьбой «об умеренности в пользовании небесспорной физической чернильницей».

Наряду с областями, к которым полностью можно применить термодинамику и которые поэтому поддаются математическому описанию, в физической химии имеются разделы, где математические средства имеют ограниченное применение.

Отношение к энергетизму

Позиция Вант-Гоффа была противоположна взглядам представителей энергетического учения, считавших, что физическая химия является феноменологической наукой, единственным фундаментом которой является термодинамика. В отличие от них Вант-Гоффа не считал, что термодинамика дает ключ для решения всех кардинальных вопросов химии. Более того, он указывал, что для решения проблем химии необходимы проведение конкретных исследований, постановка соответствующих экспериментов. Принципы термодинамики в данном случае играют роль ориентира при проведении соответствующих иссле-

дований и выполняют функцию контроля полученных результатов. Вполне понятно, что результат, находящийся в противоречии с принципами термодинамики, является неверным и служит неоспоримым указанием на то, что в исследование вкралась ошибка теоретического или экспериментального характера.

Вант-Гофф последовательно выступал против энергетизма в защиту атомно-молекулярного учения, для развития которого он сделал так много (в первую очередь созданием стереохимии). Благодаря стереохимии, указывал Вант-Гофф, было достигнуто столько, что, предположив существование атомов в действительности, мы знаем теперь не только способ их взаимного соединения, но и их взаимное расположение в молекуле ².

В. Оствальд вынужден был признать, что «в этих пространственных формулах следует видеть необходимое и хорошо обоснованное дальнейшее развитие теории химического строения, основанное на учении атомности. Хотя они носят совершенно гипотетический характер, но этим они не отличаются от принятых всеми атомной и молекулярной теорий. Всякая гипотеза должна специализироваться постольку, поскольку этому соответствуют факты. В тот момент, когда структурные формулы, в которых не принимаются во внимание пространственные соотношения, сделались недостаточными для представления всех разнообразных явлений, сделалось необходимым расширить их содержание и прежде всего принять в расчет пространственные соотношения. А существенное значение таких гипотетических обобщений, состоящее в облегчении представления и в побуждении к новым исследованиям, уже достаточно обеспечено за пространственными формулами. При их помощи не только прежние факты были объяснены в первый раз, но и было открыто значительное количество новых тел» [15, стр. 219].

Свою позицию по вопросу о значении химической формулы Вант-Гофф характеризует следующим образом: «В химии исследования рационального порядка характери-

² Создание стереохимии и бурное развитие физической химии опровергли, по словам Вант-Гоффа, пессимистическое замечание А. Кекуле, сделанное в начале 1870-х годов, о том, что химия находится в точке замерзания и дальнейших успехов не предвидится.

зовались в последнее время заметным стремлением связать формулу строения вещества с его свойствами. Это направление оправдывается тем, что формула строения вещества является *не только символическим выражением его состава, но вскрывает, хотя и несовершенным образом, внутреннюю природу материи, из которой построено данное вещество* (курсив наш.— Авт.). Так как все свойства вещества вытекают из этой внутренней природы материи, то легко предвидеть, что когда-нибудь формула строения вещества сможет указать нам правильно и во всех деталях свойства вещества, которое она обозначает» [14, стр. 9].

В этих словах Вант-Гофф прежде всего указывает на то, что формула соединения является не условной его характеристикой, а представляет адекватную модель строения этого соединения. Поскольку свойства соединения являются функцией его строения, то формула соединения содержит в себе характеристику известного комплекса его свойств, а ее «усовершенствование» позволит осмыслить и передать другие свойства соединения.

Вант-Гофф считал, что одним из основных путей развития химии является раскрытие связей между свойствами соединений и формулой его строения. Для известного числа свойств соединений эта задача была уже решена, и для них эта «связь» с химической формулой установлена настолько прочно, что их можно дедуцировать из этой формулы как необходимое следствие из признанных в науке атомистических и молекулярных воззрений.

Таким образом, не термодинамика, а атомистика, по мнению Вант-Гоффа, составляет «центр тяжести» химической науки, образуя ее фундамент.

В 1906 г. в докладе на собрании австрийских инженеров и архитекторов в Вене Вант-Гофф говорил: «Я вполне признаю огромное значение, которое имеет энергетика, т. е. применение термодинамики к химическим проблемам; однако я не допускаю, чтобы энергетика в настоящее время подвинулась вперед, чтобы совершенно устранить атомистическую точку зрения. Я уверен, что центр тяжести лежит все-таки в атомистике. Может быть, в будущем это и изменится. Если же опыты Рамзая подтвердятся и атом радия, в конце концов, распадается, если неизменяемость атома окажется неправильным предположением, все-таки атомы останутся центрами, в которых энергия имеет

свой максимум или минимум, и с этими центрами придется считаться в будущем, при установлении различных химических воззрений» [16].

Выступление Оствальда против атомно-молекулярного учения закончилось полным поражением [17]. В ноябре 1908 г. Вант-Гофф записал в своем дневнике: «Оствальд посетил меня. Он обращен и признает молекулу» (цит. по [1, стр. 56]).

Роль фантазии в научном творчестве

Почти во всех научных изысканиях Вант-Гоффа можно проследить действие смелой научной фантазии и строгого эксперимента, призванного подтвердить рожденные догадки. Еще на заре своей научной деятельности в письме к отцу молодой ученый так сформулировал свое научное кредо: «Я стараюсь преодолеть фантазию, и я думаю, что она мне противостоит больше, чем я ей. Я не реалист и не хочу им быть, но, где фантазия находится рядом с истиной или ее оспаривает, я отдаю свой голос последней. Каждая истина, по крайней мере, представляет одно непосредственное объяснение фактов, если она дает нам больше, то ей помогла фантазия. Фантазия проверяется; если она не находится в противоречии ни с какими фактами, то она становится гипотезой; когда она непосредственно исследуется и признается правильной, то она становится истиной. Факт — основа, фундамент; фантазия — строительный материал; гипотеза — строительный план, который нужно исследовать; истина — здание... Фантазия и научное суждение образуют истину, фантазия и вкус — красоту» (цит. по [1, стр. 24]).

В полный голос перед широкой аудиторией студентов Амстердамского университета Вант-Гофф изложил свою точку зрения на роль фантазии в научном творчестве в своей лекции, которую озаглавил «Фантазия в науке». Лейтмотив этого выступления коротко можно выразить так: в точных науках творческая фантазия так же ценна и нужна, как в мире искусства. Вант-Гофф проследил проявление фантазии в творчестве многих крупных ученых (Ньютон, Леблан, Галилей, Пуассон, Уатт, Дэви и др.) и показал, что почти все выдающиеся ученые были разносторонне одаренными людьми и обладали каким-либо ху-

дожественным талантом. Каждый из них, если бы он много и упорно работал в той области художественного творчества, в которой проявлял наибольшую склонность, стал бы не ученым, а талантливым скульптором, художником, поэтом и т. д. Корреляция между творческой талантливостью в науке и художественным дарованием объясняется тем, что в основе того и другого лежит способность, которую мы называем фантазией³.

Вант-Гофф указывал, что с развитием науки изменяются роль фантазии и характер научного открытия. Внимание Вант-Гоффа привлекала проблема эволюции типа ученого в зависимости от уровня развития науки и общих условий жизни. Он указывал, что тип ученого претерпевает в истории науки известные метаморфозы, причем решающую роль в этих метаморфозах играет изменение научного способа мышления. Различие между учеными на ранней стадии развития науки и в пору ее зрелости, как это вытекает из представления Вант-Гоффа о роли фантазии, состоит в изменении соотношения между фантазией и дискурсивным мышлением в деятельности ученых. Фантазия в условиях современной науки весьма часто заменяется систематическим изучением явления, усовершенствованием средств опыта, анализом полученных количественных данных.

Научное открытие в настоящее время, указывал Вант-Гофф, становится похожим на бомбардировку крепости с разных сторон, осторожное карабканье по оставшимся обломкам и борьбу за то, чтобы укрепить знамя наверху. Следовательно, если раньше открытие представляло результат штурма неизвестного, то сейчас оно больше напоминает его осаду, запланированную по всем правилам соотвествующего искусства, что связано с утратой фантазией первенствующего положения в акте научного творчества. Систематические исследования, которые проводятся с помощью весьма эффективных средств, имеющихся в арсенале современной науки, отодвигают фантазию на задний план. Но отсюда вовсе не следует, что Вант-Гофф отрицает значение фантазии в современной науке. Он только подчеркивает, что значительно расширился круг вопросов, которые в науке получают успешное решение

³ Фантазия определяется Вант-Гоффом как способность ясно представить себе какое-нибудь тело, чтобы можно было познать все его свойства, как при непосредственном их наблюдении.

без «игры фантазии», необходимой прежде всего для решения проблем, находящихся в данное время на «границах познания», открывающих новую страницу в развитии науки. Неизменно подчеркивая, что успех в развитии наук достигается сначала воображением, а не путем ряда заранее обдуманых шагов, Вант-Гофф вполне сознавал, что удача скачка в познании неизведанного не освобождает ученого от осмысления достигнутых научных результатов.

Таким образом, фантазия им рассматривается как совершенно необходимая компонента научной деятельности, в процессе которой она выполняет функцию «строительного материала». По словам немецкого физико-химика Г. Бредига, в исследованиях Вант-Гоффа особенно явно выражены две отличительные черты гения: смелая творческая фантазия и необычайная энергия и последовательность точного научного мышления: она, не снижая полета Пегаса, сдерживала его же медной уздой естественнонаучной математической логики и экспериментальной неумолимости [18]. В Вант-Гоффе, если воспользоваться остальдовской классификацией, сочетались черты и классика, и романтика.

Исключительная результативность работ Вант-Гоффа в значительной мере объясняется его умением выбирать такие объекты исследования, изучение которых позволяло открывать так называемые простые законы, после чего он переходил к изучению более сложных объектов. Умение выбирать объекты исследования особенно ярко проявилось в работах Вант-Гоффа по растворам и химической кинетике. Созданная им кинетическая классификация реакций имеет непреходящее значение. После создания кинетической классификации Вант-Гофф перешел к изучению кинетики реакций, скорость которых не подчиняется предложенным им уравнениям скорости химических реакций, реакций, где проявляются, как он их назвал, «возмущающие действия».

Замечательным качеством научного мышления Вант-Гоффа было умение проводить мысленные эксперименты, где абстрагирующая сила его ума достигала кульминации. «Ящик» Вант-Гоффа, метод полупроницаемых перегородок — таковы наиболее важные мысленные эксперименты, которые сыграли громадную роль в решении узловых проблем химической термодинамики.



Я. Вант-Гофф (1900-е годы)

Вант-Гофф, пожалуй, был одним из первых ученых-химиков, в научной деятельности которого мысленные эксперименты приобрели большое эвристическое значение. Конструирование идеализированных объектов для осуществления с ними мысленных экспериментов и выбор для экспериментальных исследований объектов, в которых течение соответствующих процессов приближается к идеальному процессу,— представляет характерную черту научной методологии Вант-Гоффа.

По поводу так называемых идеальных процессов, лежащих в основе идей Вант-Гоффа, М. Планк писал: «Я рассматриваю их как особый триумф человеческого ума; с их помощью можно проследить связь законов природы вплоть до таких областей, которые недоступны непосредственному опыту... Идеальный процесс играет роль

указателя пути, указания которого ясны и просты, имеют обычно общее значение, даются сравнительно легко и, наконец,... до сих пор еще никого не вводили в заблуждение» [19].

Описательный и рациональный периоды в истории науки

Процесс развития какой-либо науки, указывал Вант-Гофф, состоит из двух различных периодов: вначале все научные исследования имеют описательный характер или характер систематики; затем они приобретают рациональный, или философский, характер.

В первом периоде научные исследования ограничиваются накоплением и упорядочением материала, составляющего основу данной науки, с тем, чтобы расширить область, охватываемую наукой, найти для каждого вещества подходящее место в общей классификации и получить возможность отличать одни тела от других. Если в этот период исследуется связь между свойствами различных веществ и их химическим составом, то лишь с целью классификации. Во втором периоде исследования уже не ограничиваются накоплением и согласованием результатов, но переходят к выяснению причинной связи между составом и свойствами вещества.

История всякой науки, таким образом, заключается в эволюции от описательного периода к рациональному.

Наступление рационального периода в химической науке Вант-Гофф связывал с утверждением в ней структурной теории и созданием стереохимии, т. е. с разработкой теорий, позволяющих установить связь между строением соединений и их свойствами. Причинные связи в химии могут быть выявлены только путем раскрытия зависимости между свойствами соединения, в том числе его химическим поведением, и строением.

Всякая новая гипотеза, указывал Вант-Гофф, должна пройти две четко разграниченные фазы: первая связана с выяснением того, представляет ли она в своем истолковании известных факторов преимущество перед уже существующей гипотезой; затем необходимо, чтобы опыт показал справедливость ее предвидений. Следовательно, новая гипотеза должна обладать большим охватом явлений, чем

старая, лучше и строже систематизировать наличный эмпирический материал, превосходить старую как в объяснении фактов, так и в предвидении новых явлений.

Определенный интерес представляют соображения Вант-Гоффа относительно двух типов открытий в химии: случайных и достигнутых в результате целенаправленного поиска. «Случайные открытия, т. е. такие, поводом к которым послужили обстоятельства, далекие от самого предмета открытия... Как известно, открытие тиофена В. Мейером произошло благодаря неудачному лекционному опыту с бензолом. Напротив того, Э. Фишер нашел метод синтеза виноградного сахара как следствие целесобразного и последовательного ряда опытов в затронутой области. И насколько мало так называемые случайные открытия, кажется, могут служить руководством при обсуждении возможного хода развития, настолько важны они для установления факта, что затронутая область обещает обильную жатву» [4, стр. 27].

Анализ путей развития науки охватывает все, что может быть предметом рационального прогноза, что с той или иной степенью вероятности вытекает из сложившейся в науке ситуации. Иными словами, этот анализ состоит в раскрытии действующих или (что труднее обнаружить) только наметившихся тенденций. Случайные открытия, естественно, не могут быть предметом прогноза, но они оказывают влияние на дальнейшее развитие науки, обогащают ее новыми перспективными областями.

Проблема совместимости исследовательской и педагогической деятельности

В 1895 г. в приветственной речи при открытии в Голландии Конгресса естествоиспытателей и врачей, посвященного истории науки, Вант-Гофф говорил: «Если распространение знаний является государственным делом, то я думаю, что и умножение этих знаний есть также дело государства, и наряду с людьми, долгом которых является преподавание и которые могут заниматься исследованием, если у них остается время и охота, могут быть люди, первым долгом которых является исследование и которые должны преподавать, лишь когда у них остается охота и время» (цит. по [1, стр. 41]).

Вант-Гоффт, следовательно, ставил вопрос о формировании кадров исследователей, которые не обязаны были заниматься преподавательской деятельностью, а если и обязаны, то последняя должна была иметь для них второстепенное значение. Проблема, поставленная им в этой речи, имела большое значение; весьма актуальной она является и в настоящее время.

Вант-Гоффт не был первым из ученых, кто ставил эту проблему на обсуждение. Еще в конце XVIII в. известный английский химик Д. Пристли говорил, что в науке ни один гений не в состоянии чего-нибудь достигнуть без досуга и средств. До XIX в. заниматься наукой могли люди, имевшие средства и досуг (как, например, Г. Кавендиш) или отказывавшиеся от досуга (как, например, К. Шееле, который был аптекарем).

В последней четверти XIX в., как отмечал К. А. Тимирязев, вопрос, заключающийся в том, чтобы найти «обеспечение научного исследования» [18; 20, стр. 434], стал особенно острым.

Долгое время работа в исследовательской лаборатории была связана с необходимостью вести преподавательскую работу, которая отнимала у ученых силы и время.

В конце XIX— начале XX в., когда значительно расширились научные исследования и повысилась их интенсивность, когда углубился и расширился процесс преподавания, вопрос о взаимоотношении между научной и преподавательской деятельностью встал особенно остро. Многие ученые уже отчетливо сознавали необходимость создания новых форм организации научной работы, соблюдения научной деятельности от педагогической. Как, например, ни дорог был Вант-Гоффу Амстердамский университет, где он должен был читать большой курс лекций, однако, получив в 1896 г. известие об избрании его в академики Берлинской Академии наук, ученый решил переехать в Германию, где ему предоставлялась полная свобода для научной деятельности.

В. Оствальд в конце XIX в., уже не имея сил и времени совмещать работу исследователя и педагога, просил освободить его от чтения курса лекций для студентов Лейпцигского университета, для того чтобы полностью посвятить себя научной работе. «Я сыт по горло чтением лекций и занятиями и все время мечтаю отказаться от профессуры и закончить свои дни независимым уче-

ным»,— писал он С. Аррениусу 27 января 1895 г. (цит. по [10, стр. 51]).

Можно было бы привести немало подобных примеров, когда крупный ученый «задышался» от педагогической деятельности, освобождая только урывками время на исследовательскую работу.

Ситуация стала изменяться в начале XX в., после того как центр научных исследований начал перемещаться из университетов в специализированные научно-исследовательские институты, где ученые могли уже полностью посвятить себя научным изысканиям. На передний план науки выдвигается ученый-исследователь, отдающий большую часть своего времени исследованию, а не преподаванию. Эту тенденцию одним из первых отметил Вант-Гофф.

Итоги

Логика творческого пути

Если, не вдаваясь в детали, попытаться взглянуть на творчество Вант-Гоффа в целом, то все его труды можно представить в виде гигантского дерева: уходя корнями в глубины органической химии, оно подымает свои ветви в лазурное небо физической химии; от ствола отходят многочисленные ветви, причем одни покрыты пышной листвою многочисленных работ, другие хранят как бы спящие почки — зародыши нереализованных замыслов.

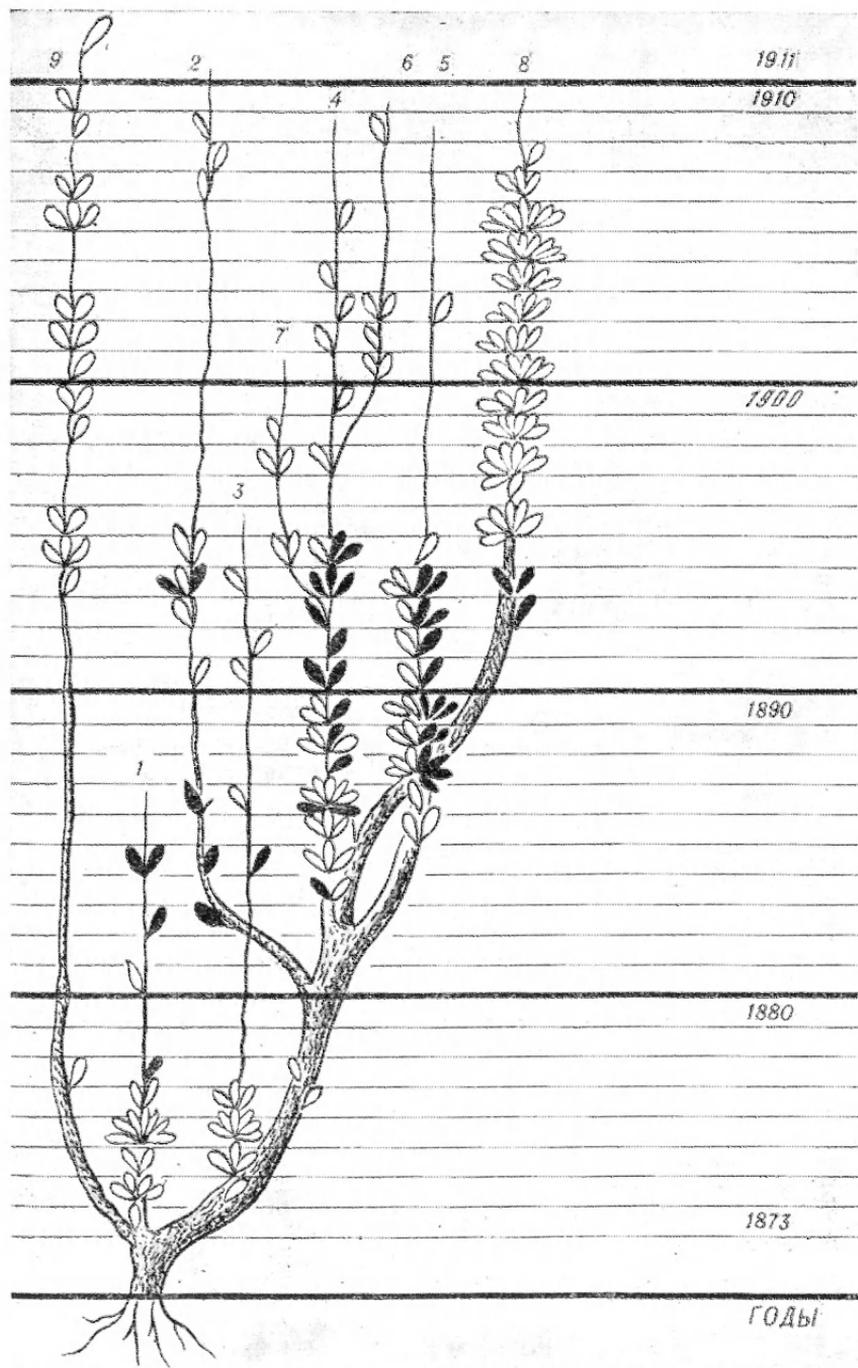
Аналогия между деревом и творчеством великого ученого вполне правомерна. Внимательное рассмотрение логических линий, связывающих отдельные исследования, показывает, что в них повсюду присутствует тесная генетическая связь. Каким бы случайным ни казался выбор объекта, достаточно небольшого усилия, чтобы были обнаружены несомненные признаки преемственности.

Вместе с тем нельзя говорить о том, что только одна внутренняя логика определяет ветвление «дерева творчества». Аналогию здесь можно продолжить и сказать, что, подобно тому, как одни ветви, оказавшись в тени, едва развиты, другие, напротив, получают много света, без которого бурный рост немислим. Именно так обстоит дело и с творчеством ученого: в его голове роится масса планов, строятся проекты многочисленных и разнообразных исследований, но реализовать удается далеко не все. И дело тут не в том, что свободному полету мысли



«Дерево творчества» Вант-Гоффа

1 — органическая химия; 2 — кинетика и ферменты; 3 — стереохимия; 4 — химическая термодинамика; 5 — теория растворов; 6 — работы по гипсу; 7 — равновесие оптических изомеров; 8 — солевые равновесия; 9 — работы общего характера, лекции. (1873 год — год опубликования первой работы)



роковым образом положен предел. Многое объясняется влиянием внешних условий. Ученый творит всегда в живой среде, его труды критически встречают коллеги, обсуждают ученики и сотрудники, перед исследователем ставит задачи практика. И только тот ученый достигает подлинных успехов в своей работе, кто чутко прислушивается не только к голосу своего собственного «я», но и запросам действительности. Именно в гармоническом сочетании внешних и внутренних факторов формируется образ подлинного исследователя, вырастает удивительное «дерево творчества», которое потом на долгие годы становится предметом поклонения восхищенных потомков.

Ветви отвечают логической последовательности отдельных направлений, светлые листья — собственные работы, темные — работы учеников.

Посмотрите внимательнее на это «дерево».

Первоначальная серия работ Вант-Гоффа относится к органической химии. Это традиционное направление, характерное для большинства химиков середины прошлого столетия. Под влиянием этой расцветающей области химии молодой Вант-Гофф продолжает работы своих учителей: А. Кекуле и, отчасти, А. Бюрца. Однако собственный подход к проблемам химии возник у ученого очень рано. Уже менее чем через два года после начала самостоятельных исследований он приходит к формулировке основных положений стереохимии, причем поводом к возникновению первых мыслей о стереохимии можно считать рассмотрение изомерии молочных кислот, ближайших производных соединений с цепочкой из трех атомов углерода. Но фактически стереохимия представляла собой реализацию более широкой программы, призванной установить соотношения между структурой и свойствами веществ, выявить возможности описания свойств веществ, скрытых в их структурных формулах.

Вместе с тем стереохимия явилась и своеобразным отражением запросов практики, развитием тех мыслей, которые, несомненно, приходили в голову совсем еще юному Вант-Гоффу, когда он во время летних каникул склонялся над поляриметром, проводя скучные и однообразные определения содержания сахара в свекловиче.

Развитие стереохимии при всем многообразии теоретических и практических следствий не удовлетворило ученого. В своих «Воззрениях...» — книге переходного перио-

да, Вант-Гофф признается, что проблема оказалась более сложной, чем он это вначале предполагал. Первоначальный успех стереохимии не получил того развития, на которое рассчитывал ученый. Вант-Гофф отмечал, что установления связи строения и свойств в такой форме, которая поддавалась бы математической количественной интерпретации, нельзя достичь без понимания физической природы химических сил, связывающих атомы в молекуле. Поэтому, по его словам, «химия жаждала появления человека вроде Ньютона, который раскрыл бы законы, по которым атомы сдерживаются в своей конstellации — молекуле — и образуют одно законченное целое. Мы все знаем, — добавляет ученый, — что Ньютон этот не явился» [1, стр. 2]. Касаясь, далее, успехов стереохимии, Вант-Гофф даже в 1902 г. отмечал: «На этом мы, однако ж, остановились и стоим уже более 25 лет, не ведая законов, которым подчиняется это взаимное расположение атомов» [1, стр. 2].

Каким бы ни было заманчивым решение прямой задачи — установить физическую природу химической связи, ее пришлось оставить как неперспективную, неподготовленную общим развитием науки. Познание пошло иным, казавшимся сначала менее обещающим путем, а основные усилия были направлены на способы количественного выражения свойств, или, вернее, реакционной способности веществ. Именно на этом пути была разработана концепция константы скорости реакции — основа химической динамики. Химическая динамика стала центральным узловым моментом творчества Вант-Гоффа, обусловившим, по существу, направление всех его дальнейших работ.

Основная работа этого периода — «Этюды химической динамики» — содержит зародыши нескольких направлений и, в первую очередь, идею идеальной полупроницаемой перегородки, положенной в основу построения термодинамических циклов, столь необходимых для обоснования понятия работы как меры сродства. Наряду с этим реальная полупроницаемая перегородка представляла собою возможность нового подхода к природе растворов через осмотическое давление. Отсюда берет начало серия самых знаменитых работ Вант-Гоффа — по теории растворов и электролитической диссоциации.

Так же как Я. Берцелиус в первой четверти XIX в. стремился объяснить строение соединений на основе элект-

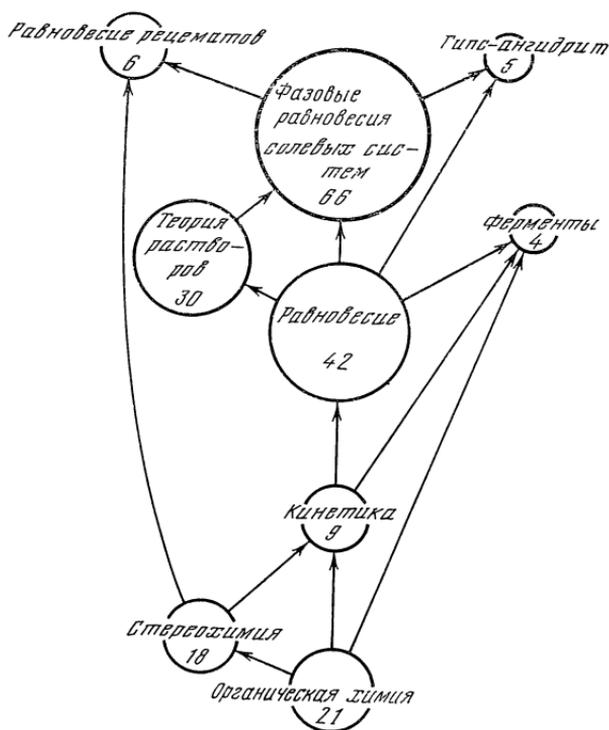
трических свойств входящих в них частиц, Вант-Гофф и С. Аррениус в конце века постулировали ионное строение неорганических соединений. Эта точка зрения, во многом оправдавшаяся, особенно после открытия рентгеноструктурного анализа, сыграла первостепенную роль в развитии неорганической и аналитической химии.

Параллельно с развитием этой линии продолжают исследования равновесных состояний. Изучение одного из случаев сложного фазового равновесия двойного сульфата натрия и магния, содержащего также воду (астраханит), стало началом большой серии исследований морских солевых отложений, проведенных Вант-Гоффом в берлинский период его деятельности. Этот цикл работ представляет собой яркий пример того явления, когда внутренняя логика развития творчества идет навстречу практической потребности. В данном случае это была потребность промышленной разработки стассфуртских соляных месторождений. Здесь огромный опыт Вант-Гоффа в изучении равновесий вместе с результатами теоретических исследований Д. В. Гиббса (правило фаз) нашли благодатное поле практического применения и дали огромный практический выход и ряд новых теоретических идей, касающихся равновесия многокомпонентных и многофазных систем.

В 1890-х годах проблема химического равновесия породила еще два цикла исследований ученого. Во-первых, это изучение систем, содержащих сульфат кальция с различным содержанием воды (гипс, ангидрит и др.). Эта тема, навеянная исследованием соляных месторождений, благодаря исключительной практической важности гипса и теоретическому интересу проблемы его кристаллизации, приобрела самостоятельное значение.

Во-вторых, сюда же следует отнести работы по фазовому равновесию оптически активных соединений, рацематов и смесей двух оптически антиподов в твердой фазе и растворе. Эти исследования являются продолжением «равновесной» тематики и тесно связаны с проблемой применения правила фаз к оптически активным веществам.

Глубокий интерес к химической динамике в ее кинетическом аспекте продолжает сохраняться и в дальнейшие периоды творчества ученого. Именно поэтому не кажется удивительным появление его работ по выяснению механизма действия кислорода в реакциях окисления.



Логические связи основных циклов работ Вант-Гоффа

Здесь Вант-Гоффу удается создать оригинальную схему, описывающую механизм реакции окисления, представляющую как бы проекцию теории электролитической диссоциации на газовые реакции (предположение о диссоциации в газе $O_2 \rightleftharpoons O^- + O^+$ в процессе окисления).

По-видимому, развитием этого же направления явились и последние работы Вант-Гоффа — незаконченные им исследования по теории действия ферментов. Этот специальный вопрос является, однако, синтезом всех направлений творчества Вант-Гоффа: химической кинетики, термодинамики, органической химии и стереохимии.

Логические связи и последовательность основных направлений исследований Вант-Гоффа показаны на рисунке (в кружках указано число работ ученого по данной проблеме).

«Лекции по физической химии»

Рассказ о трудах великого ученого был бы неполным, если не осветить еще один важный момент его деятельности — огромное число обобщающих работ Вант-Гоффа, среди которых основное место занимают циклы лекций. Не связанные непосредственно с тематикой частных научных исследований, эти труды вбирают в себя все то новое, что удалось достичь самому ученому и почерпнуть из потока научной литературы, за которой Вант-Гофф тщательно следил. Именно в лекциях Вант-Гофф представит перед нами во всем величии своего гения, способного сочетать ювелирную обработку мельчайших деталей с широтой обобщений.

Чтение лекций было для Вант-Гоффа делом всей его жизни. Однако преподавание само по себе никогда не имело для него первостепенного значения. Он был прекрасным педагогом, воспитал много учеников, но к созданию обобщающих курсов относился по-особенному, как к своего рода научному исследованию. Его никогда не удовлетворяло простое изложение материала. От учебного курса или книги Вант-Гофф требовал не просто чисто дидактической четкости, но всегда стремился исследовать глубинную логику самого предмета, концептуальную структуру излагаемой им отрасли знания. Первую попытку такого рода он сделал в конце 1870-х годов, в период своей научной юности, когда у него впервые пробудилось стремление к созданию широких обобщений. В 1877—1881 гг. им был опубликован труд «Воззрения в области органической химии», в котором ученый стремился вскрыть принцип систематизации органических соединений, используя приемы комбинаторики. Попытка эта не увенчалась успехом, но стремление найти способ строгого математического метода обобщения экспериментального материала в химии сохранилось у ученого на всю жизнь, возможно, как мечта, стимулирующая все исследования и позволяющая все время ощущать связь отдельных узких областей исследования с фундаментальными задачами науки.

В последующие годы жизни Вант-Гофф вновь публикует ряд обобщающих работ, среди которых особое значение имеют его «Лекции по физической химии», вышедшие тремя выпусками и выдержавшие два издания и переводы на основные европейские языки [2]. К этой работе при-

мыкают изящные по своей форме «Восемь лекций по физической химии», прочитанные в Чикаго в июне 1903 г. и посвященные пропаганде физической химии через демонстрацию ее многочисленных приложений к области чистой химии, промышленности, геологии и биологии.

Наконец, особого внимания заслуживает небольшая по объему книга «Система химических понятий, основанная на мере, весе и времени». Эта работа ученого, вышедшая уже после его смерти, осталась незаконченной и представляет собою драгоценный пример поисков системы химических знаний в физическую пору естествознания — период революции в физике в конце XIX — начале XX в.

Размышляя над методами изложения материала физической химии, Вант-Гофф писал: «Еще в бытность мою в Амстердаме, около 20 лет назад, я предпринял чтение большого курса химии для естественников и медиков. И тогда, когда я со своими коллегами решил излагать вместо органической и неорганической химии общую и специальную химию, возник первый зародыш этого разделения курса. Оказалось, что основы общей химии удобно излагать, если посвятить первую главу качеству, вторую количеству, третью — объемам, четвертую — выделению тепла и средству. При попытке повторить этот способ изложения в Берлинском университете, где я, в соответствии и с иным составом аудитории, был более свободен в выборе материала, выяснилось, что основные понятия качества, количества, меры и времени явно примыкают друг к другу, при этом количество и мера (грамм — сантиметр) позволяют поместить в единый естественный ряд и разные формы работы, которые прежде выступали в виде теплоты и средства. Таким образом, наиболее общие простейшие понятия ставятся на первое место, что отвечает процессу исторического развития, в то же время более сложные понятия, связанные с представлением о времени, рассматриваются позже» [3, стр. 1]. Вант-Гофф и в конце жизни размышляет над логическими основаниями химической науки, стремясь создать своего рода «химическую аксиоматику».

«Лекции по физической химии». Какова структура этого курса? Несмотря на попытку сгруппировать материал по-новому, в соответствии с рядом фундаментальных понятий, в структуре курса явно чувствуются остатки «старых» представлений, восходящих к первой общей идее творчест-

ва Вант-Гоффа. Ученый продолжает и здесь решать ту же основную проблему связи строения вещества со свойствами. При этом как строение, так и свойства рассматриваются с использованием количественных параметров, установленных физико-химическими исследованиями. В соответствии с этим курс и делится на три части: 1) «Химическая динамика» — количественное описание свойств, 2) «Химическая статика» — состав и строение вещества и 3) «Соотношение свойств и состава». Наиболее обстоятельно и аргументированно изложен материал первой части, но по оригинальности постановки задачи, особенно в историческом плане, наибольший интерес представляет последняя, третья часть.

По существу в своем курсе Вант-Гофф и не пытается полностью исчерпать материал физической химии, а скорее проводит мысль о возможности строгой логической интерпретации содержания этой науки. Именно этим обстоятельством в основном и обусловлен выбор материала.

«Химическая динамика», например, представляет собою изложение методов расчета равновесий и скоростей химических реакций. В свою очередь химическое равновесие рассматривается с двух точек зрения — термодинамической, когда можно отвлечься от природы взаимодействующих веществ, и с точки зрения «молекулярной механики», опирающейся на природу молекул, участвующих в превращениях. Классификация процессов в первой части «Химической динамики» дается строго по числу участвующих веществ, причем подразделяются химическое и физическое равновесия. В результате получается достаточно строгая система изложения, некоторые из подразделений в схеме весьма насыщены материалом, другие, напротив, представлены лишь частными примерами. Так, «физическое равновесие пары тел» включает в себя многочисленные случаи растворимости веществ в разных агрегатных состояниях, в том числе примеры изоморфных твердых растворов. «Химическое равновесие двух тел» также очень содержательно. Напротив, равновесие трех и четырех тел описывается только на нескольких частных примерах. Все это является следствием применения формальной схемы, неизбежно приводящей к диспропорции основных частей курса.

Во втором разделе «Химической динамики» также сделана попытка описать материал формально, схематически:

равновесие делится на гомогенное и гетерогенное, и в каждом случае разбирается равновесие при постоянной и переменной температуре. Вещественные объекты делятся по следующим разделам: газы, растворы неэлектролитов, растворы слабых электролитов и растворы сильных электролитов. Каждый из разделов включает теоретический параграф и параграф о применении.

В целом эта часть «Лекций...» отличается особенно сильным стремлением автора к формализации. Последнее может показаться даже несколько утрированным, поскольку, стремясь исчерпать все возможные комбинации числа фаз, веществ и типов взаимодействия, автор, по существу, упускает возможность изложения многих важных и интересных деталей. В общем в основе курса лежит правило фаз, но идея построения внутренне согласованной системы физико-химических знаний решается Вант-Гоффом как бы помимо физических принципов, лежащих в основе учения о равновесии.

Ставшее впоследствии традиционным изложение учения о равновесии, опирающегося на два начала термодинамики, здесь совершенно не используется. Это тем более удивительно, что Вант-Гофф повсюду и настойчиво подчеркивает глубокую аналогию физических и химических превращений, единство представлений о работе физического процесса и химической реакции. Но всему этому можно найти естественное объяснение, если проследить генезис идей ученого. Вант-Гофф пришел к формулировкам, раскрывающим суть равновесия, не через химическое приложение основ термодинамики, а как бы со стороны: в процессе поисков меры реакционной способности. Химические реакции и способы измерения их интенсивности с помощью скорости и сродства (выражаемого через константу равновесия) не являлись для него самоцелью, а представляли лишь способ объективного выражения свойств веществ, которые нужно было связать с их строением. С этой точки зрения изложение основ термодинамики могло выглядеть как отход от главной задачи. Вант-Гофф не отделял резкой гранью учение о равновесии от учения о скоростях, объединяя эти две доктрины общим представлением о химической динамике.

Изложение проблемы скоростей реакции в данном курсе также подчинено стройной схеме, причем рассматриваются принципы классификации реакций по их поряд-

кам, влияние окружающей среды, температуры, давления, а также проблема инициирования реакций, температура вспышки и скорость распространения взрывных волн.

Вторая часть курса «Лекций...» — «Химическая статика» — представляет собой изложение другой половины основной проблемы — структуры молекул и кристаллов, т. е. того, что принято называть сейчас строением вещества. При этом проблема разделяется на методы определения молекулярного веса и молекулярной структуры. Последний термин, имеющий общий характер и относящийся ко всем видам структурных отношений и веществ, подразделяется, в свою очередь, на 1) конституцию, 2) молекулярную группировку и 3) конфигурацию. Первый раздел представляет изложение собственно химического строения молекул, второй — структуру кристаллов, явление полиморфизма и т. п. Наконец, третий — охватывает стереохимию. Во всех разделах в изложение вплетены яркие примеры из собственных работ Вант-Гоффа, что придает материалу исключительную живость и оригинальность.

Последняя часть рассматриваемого курса — «Соотношение свойств и состава» — представляет, как было сказано, наибольший исторический интерес. Эта проблема, по выражению самого Вант-Гоффа, была в ту пору наименее разработанной и, по крайней мере в принципе, объединяла две стороны указанной основной задачи: динамику и статику. Но если в первой и второй частях ученый мог опираться на достаточно развитые теоретические концепции, то в последней части он был вынужден свести изложение к обзору различного типа эмпирических правил и соотношений.

Вант-Гофф начинает свое изложение с рассмотрения объемных свойств тел. Такой выбор исходной точки представляется вполне оправданным, поскольку именно в отношении объемных свойств в науке XIX в. было накоплено больше всего количественных данных. Здесь, особенно для объемов газов, можно было ближе всего подойти к желаемому синтезу свойств и структур. Сделать это можно было, опираясь на уравнение состояния газов. Вант-Гофф подразделяет объемные свойства на коллигативные, аддитивные и конститутивные. Это деление, введенное, по-видимому, впервые В. Оствальдом, хорошо отражает эклектизм концепций о соотношении состава и свойств на рубеже XIX и XX веков.

В настоящее время проблема соотношения состава, строения и свойств вещества опирается на электронное строение атома и решается статистической физикой, позволяющей на основе молекулярных данных — веса, межатомных расстояний, частот колебаний и т. п. — рассчитывать наблюдаемые свойства вещества. Эта задача, которую ставит перед собой квантовая химия, также может рассматриваться как аспект соотношения строения и свойств. Таким образом, разрешение основной задачи, поставленной Вант-Гоффом, может иметь различную глубину. На том уровне, на котором находилась наука в эпоху создания рассматриваемого курса лекций, вопрос о том, до какой глубины следует доходить при рассмотрении состава и структуры, представлял большую трудность. Если в период создания теории строения вполне можно было говорить только о соотношении между свойствами и химическим строением, то позже речь могла идти о влиянии пространственной структуры и начал просматриваться уже более глубокий, субатомный уровень, который также входил в понятие строения.

Все эти обстоятельства обусловили необходимость создания промежуточной системы концепций, разделения проблемы на несколько ступеней и рассмотрения в одном случае только влияния молекулярного веса (коллигативность), в другом — состава (аддитивность), в третьем — влияния структурного положения (конститутивность).

Понятие коллигативности сводится к представлению о том, что свойства вещества определяются числом частиц и не зависят от их природы. Именно поэтому в расчете на грамм-молекулярное количество величина коллигативного свойства должна иметь универсальное постоянное значение. Примером такого свойства являются объем идеального газа (закон Авогадро) и аналогичная величина для разбавленных растворов. Ясно, что такого типа свойства в первую очередь могут поддаваться теоретической интерпретации с точки зрения статистической теории. Поэтому теория соотношений состава и свойств здесь может быть разработана лучше всего.

Поскольку коллигативные свойства встречаются редко, необходимо для описания физико-химических свойств веществ ввести еще новую категорию — аддитивность. Аддитивность представляет собой самую простейшую форму эмпирической обработки данных по соотношению между

составом и свойствами. Вант-Гофф детально разбирает аддитивные соотношения не только для объема, но и для других параметров, таких, как критические коэффициенты $T_{кр} : P_{кр}$, теплоемкости твердых тел, рефракции, теплоты образования. Аддитивные соотношения, по существу, уже ближе стоят к чистому эмпиризму, и их связь с общими физическими принципами просматривается гораздо хуже.

Наконец, большое внимание ученый уделяет проблеме конститутивных свойств, которые представляют собой с современной точки зрения просто корреляции между свойствами соединений и их составом или строением (например, изменение температур кипения в углеводородах при последовательном замещении атомов водорода на хлор и т. п.).

В общем эта часть «Лекций...» Вант-Гоффа создает впечатление, что автор настойчиво стремится обобщить и, по возможности, связать воедино различные эмпирические правила, в которых какая-либо величина обладала бы свойством инвариантности по отношению к химическому составу или структуре. Хорошим примером такого соотношения, имеющего широкие аналогии в различных областях химии, является связь между теплотой и температурой, которая может иметь форму правила Трутона (ΔH — теплота испарения, t — температура кипения), правила Рамзая и Юнга (ΔH — теплота разложения, t — температура начала разложения), правила Финдлея (ΔH — теплота растворения, t — температура, соответствующая одинаковой концентрации насыщенного раствора).

Последняя часть данного раздела «Лекций...» посвящена описанию соотношений между химическими свойствами и составом. В этом разделе на новом материале Вант-Гофф возвращается к описанию того же самого вопроса, который был рассмотрен в его ранней монографии «Воззрения в области органической химии». Здесь рассматривается вопрос, каким образом вхождение отдельных элементов изменяет свойства соединений. Отметим три основных случая: элементы вносят в соединения сложного состава те свойства, которые они проявляют в более простых соединениях или в свободном состоянии; элементы осуществляют взаимное влияние, искажающее их исходные свойства в направлении, которое можно предвидеть; взаимное влияние атомов зависит от их структурного положения.

Сравнивая «Лекции по физической химии» Вант-Гоффа с аналогичными руководствами того же времени, например с известными учебниками физической химии В. Оствальда [4], В. Нернста [5], Дж. Уолкера [6], можно убедиться, что они в общем мало похожи. Действительно, тот курс, который создал Вант-Гофф, представляет собой совершенно оригинальную разработку, не претендующую, однако, на полный охват всего материала. Уделяя большое внимание фазовым равновесиям, автор оставляет сравнительно мало места вопросам методики экспериментального исследования. В «Лекциях...» нет достаточно подробного изложения проблем электрохимии и фотохимии. Даже термохимия описана бегло, частично в разделе теплотемкости, частично при рассмотрении соотношения химических свойств и составов (тепловые эффекты Вант-Гофф относит к химическим свойствам).

Таким образом, «Лекции...» — это не столько учебное пособие, сколько своеобразная обобщающая монография, не претендующая на полноту изложения в физической химии и спланированная сознательно так, чтобы охватить наиболее изученные автором проблемы. Поскольку круг вопросов, в который Вант-Гофф внес самостоятельный вклад, очень велик, мы получаем в результате весьма оригинальное представление о физической химии начала XX в., тем более драгоценное, что оно изложено одним из создателей этой науки как бы под свежим впечатлением только что пройденного им самим пути.

Определенная тенденциозность в подборе материала с особой силой проявилась в уже упоминавшемся последнем сочинении Вант-Гоффа — его маленькой брошюре «Система химических понятий, основанная на мере, весе и времени» [3]. Вант-Гофф не был склонен к созданию больших книг, он был мастером «малых форм», и его фундаментальные монографии, создавшие эпоху в науке, содержат не более 200 страниц. Именно такой является и его последняя работа — квинтэссенция взглядов ученого на концептуальную структуру химии¹. Детальное обсуждение схемы изложения физической химии привело ученого к мысли о возможности построения курса, опираясь на небольшое число понятий.

¹ Эти концептуальные представления Вант-Гоффа особенно интересны в свете новых работ по этим проблемам [7].

В упомянутой книге он приводит следующий ряд понятий: качество, количество, размер, количество + размер = работа; время, количество + время = скорость реакции; размер + время = самоускоряющиеся реакции; количество + размер + время = машины для производства работы. Здесь термин «качество» понимается как выражение разнообразных форм различий тел. Вант-Гофф строит очень интересную систему последовательного перехода от внешних к внутренним различиям между телами. Он начинает с рассмотрения макронеоднородных систем, далее переходит к гомогенным системам, (например, растворам), в которых можно установить наличие нескольких компонентов. Далее он рассматривает уже индивидуальные вещества — сначала содержащие в своем составе несколько элементов, а затем простые. У последних он предполагает возможность наличия более элементарных составных частей, в том числе — электронов. Таким образом, в разделе «Качество» дается своеобразная иерархия последовательных ступеней дискретности материи от системы макроскопических фаз вплоть до единства мельчайших субэлементарных частиц.

Раздел «Количество» содержит по существу описание весовых соотношений. Вант-Гофф понимает под мерой количества только вес. При этом он не различает массу и вес, что видно, в частности, из высказывания такого рода: «С позиций современного электронного подхода масса не всегда сохраняется... и меняется со скоростью вплоть до бесконечности, когда достигается скорость света» [3, стр. 10]. Эти слова говорят, кроме того, и о некотором знакомстве Вант-Гоффа с началами теории относительности. В этом же разделе излагается и Периодический закон.

Следующий раздел «Размер, или протяженность» посвящен исключительно объемным свойствам и формам, в частности симметрии кристаллов. Интересно, что объем Вант-Гофф не причисляет к количественным характеристикам вещества. Естественным следствием сочетания количества (веса) и протяженности (расстояния) является энергия, или работа («грамм-сантиметр»). Формы работы могут быть разнообразными, и Вант-Гофф, в частности, рассматривает механическую работу, работу поверхностных сил, теплоту, электрическую, световую и химическую формы работы — сродство.

Особого внимания заслуживает раздел «Время», в ко-

тором описываются свойства веществ, связанные со временем. Подзаголовкам этого раздела служит указание на то, что эти категории свойств связаны с неравновесным состоянием. Здесь своеобразие взглядов ученого проявляется особенно сильно. По-видимому, он считает, что именно время как фактор, определяющий саму возможность существования веществ в неравновесном состоянии, обуславливает ряд особенностей этих веществ. Здесь главное — различие в свойствах веществ с одинаковым составом. Таким образом, в раздел «Время» попадают описания многочисленных случаев изомерии, полиморфизма, а также таутомерные превращения. Сейчас вряд ли имеет смысл более детально рассматривать правомерность такого подхода. По-видимому, достаточно ограничиться простой констатацией интересного факта признававшейся Вант-Гоффом связи проблемы изомерии с проблемой времени. Для нас сейчас это любопытное историческое свидетельство, вызванное, в первую очередь, особым пониманием природы условий стабильности неравновесных структур вещества.

Следующий раздел книги содержит описание сложной категории, включающей количество и время. Это — учение о скоростях реакций, которое дано очень обстоятельно и подробно.

На этом изложение материала внезапно обрывается. Как отмечено в Предисловии ученика, друга и биографа Вант-Гоффа Э. Коэна, издавшего эту книгу уже после смерти своего учителя, следующие главы должны были содержать описание того понятия, которое представляет собою сочетание количества, размера и времени. Некоторое представление о содержании этой главы могут дать соответствующие разделы «Лекций по физической химии», где описываются взрывные волны и скорость распространения детонационных волн. В этом разделе «Лекций...» Вант-Гофф упоминает исследование Р. Бунзена, а также русского ученого В. А. Михельсона, который еще в 1889 г. вывел уравнение гидродинамической теории распространения детонационной волны. Эту проблему Вант-Гофф считает настолько важной, что решается посвятить ей специальный раздел общего обзора физической химии. Этот раздел он предполагал назвать «Самоускоряющиеся реакции». Смерть не позволила Вант-Гоффу реализовать этот замысел.



Памятник Вант-Гоффу в Роттердаме

Проблемы температуры вспышки, скорости горения и взрыва газовых смесей интересовали Вант-Гоффа в течение всей его жизни. Несколько параграфов, посвященных этому вопросу, можно найти в его «Этюдах химической динамики». Развитие этого направления физической химии, столь актуального в наши дни, можно считать одним из заветов великого ученого.

Последним, также нереализованным, замыслом является описание самой сложной категории свойств, включающей количество, размер и время. Здесь должно было быть описание машин, производящих работу, и здесь, вероятно, представление о единстве физических и химических процессов должно было бы проявиться с особой силой.

Заканчивая реферат последней книги Вант-Гоффа, В. Оствальд писал: «Возникает большое чувство, с которым читатель берет в руки этот маленький томик. Его содер-

жание можно считать последним словом ученого, которое он высказал не до конца. В этой книге еще раз старый огонь и радость научной работы и научной мысли воспламенили уже глубоко разрушенный организм. Надо удивляться, с какой юной энергией он разобрался в классификации, рано им найденной, но только в конце жизни разработанной с полной ясностью» [8].

* * *

С грустью мы прощаемся с Вант-Гоффом. Нас отделяет уже много лет с того момента, когда прекратилось удивительное творчество этого замечательного ученого и человека. В «саду» науки до сих пор растет дерево Вант-Гоффа, крона которого так разрослась, что порой не видно даже ствола, но не зеленели бы «ветки», если бы «корни» не питали их своими соками.

Перед современными физико-химическими исследованиями открываются широкие перспективы дальнейшего развития, но, как бы далеко ни ушли ученые в познании природы вещества и его превращения, они, оглянувшись назад, всегда будут с благодарностью вспоминать того, кто проложил дорогу к вершинам современной науки.

Литература

Цитированная литература

I

1. М. А. Блох. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., НХТИ, 1923.
2. J. H. Van't Hoff. Antrittsrede in der Akademie der Wissenschaften.— Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin, 1896, Bd. II, S. 745.
3. Г. В. Быков. Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности. М., «Наука», 1965.
4. Ю. С. Мусабегов. Шарль Адольф Вюрц. 1817—1884. М., Изд-во АН СССР, 1963.
5. М. А. Блох. Жизнь и творчество Вант-Гоффа.— Природа, 1936, № 11, стр. 122.
6. Ernst Cohen. Jacobus Henricus Van't Hoff. Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912.
7. H. C. Jones. A New Era in Chemistry. London, 1913.
8. Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М., Изд-во АН СССР, 1958.
9. S. Arrhenius. Aus meiner Jugendzeit. Leipzig, 1913, S. 14.
10. W. Ostwald. Elektrochemische Studien.— J. prakt. Chem., 1885, Bd. 32, S. 3; 1886, Bd. 33, S. 352.
11. W. Ostwald. Über die Dissociationstheorie der Elektrolyte.— Z. phys. Chem., 1888, Bd. 2, S. 277.
12. J. H. Van't Hoff, L. Th. Reicher. Über die Dissociationstheorie der Elektrolyte.— Z. phys. Chem., 1888, Bd. 2, S. 781.
13. Н. И. Родный, Ю. И. Соловьев. Вильгельм Оствальд. М., «Наука», 1969.
14. W. Ostwald. Lebenslinien. Eine Selbstbiographie, Bd. I—III. Berlin, 1926—1927.
15. Verhandlungen über die Theorie der Lösungen.— Z. phys. Chem., 1891, Bd. 7, S. 378—416.
16. J. H. Van't Hoff. Über feste Lösungen.— Z. phys. Chem., 1890, Bd. 5, S. 322.
17. J. H. Van't Hoff. Wie die Theorie der Lösungen entstand.— Ber., 1894, Bd. 27, S. 1.
18. Архив С. Аррениуса, Стокгольм.
19. Я. Г. Вант-Гофф, В. Мейергоффер и др. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936.

20. *J. H. Van't Hoff*. Ueber Gips.— *Z. Elektrochem.*, 1902, Bd. 8, S. 575.
21. *М. Г. Центнершвер*. Очерки по истории химии. Л., НХТИ, 1927, стр. 229.
22. *J. Van't Hoff*. Einfluss der Aenderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit. Boltzmann — Festschrift. Leipzig, 1904, S. 233.
23. *J. H. Van't Hoff*. The Relation on Physical Chemistry to Physics and Chemistry.— *J. Phys. Chem.*, 1905, v. 9, p. 81; *ЖРФХО*, 1906, т. 38, вып. 1, отд. II.
24. *J. Van't Hoff*. Ueber synthetische Fermentwirkung. II.— *Sitzungsber. Kgl. Preuss. Und Wiss. Acad.*, 1910, Bd. 48, S. 963.
25. *Э. Гельмт*. История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Харьков, ОНТИ, 1937, стр. 321.
26. *J. Van't Hoff*. Ueber die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie.— *Z. anorg. Chem.*, 1898, Bd. 18, S. 1.
27. *Ю. И. Соловьев, Л. П. Петров*. Вильям Рамзай. М., «Наука», 1971.
28. *J. H. Van't Hoff*. Ein Apparat für Gipsprüfung.— *Z. phys. Chem.*, 1909, Bd. 70, S. 146.
29. Архив АН СССР, ф. 343, оп. 1, № 68, л. 72—73.

II

1. *М. А. Блох*. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., НХТИ, 1923.
2. *Г. В. Быков*. История стереохимии органических соединений. М., «Наука», 1966.
3. *J. Wislicenus*. Über die isomeren Milchsäuren.— *Ann.*, 1873, Bd. 167, S. 302—346.
4. *J. H. Van't Hoff*. Ueber eine neue Synthese der Propionsäure.— *Ber.*, 1873, Bd. 6, S. 1107.
5. *J. H. Van't Hoff*. Beiträge zur Kenntniss der Cyanessigsäure.— *Ber.*, 1874, Bd. 7, S. 1382.
6. *J. H. Van't Hoff*. Beiträge zur Kenntniss der Cyanessigsäure und Malonsäure.— *Ibid.*, S. 1571.
7. *J. H. Van't Hoff*. Bijdrage tot de kennis van cyanazijnzuur en malonzuur. Utrecht, 1874.
8. *H. A. M. Snelders*. The Reception of J. H. Van't Hoff's Theory of the Asymmetric Carbon Atom.— *J. Chem. Educat.*, 1974, v. 51, N 1, p. 27; см. также: *A. Ihde*. The Unraveling of Geometric Isomerism and Tautomerism.— In: «Selected Readings in the History of Chemistry». 1965, p. 247—253.
9. *А. М. Булаев*. Соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 102—103.
10. *R. Anschütz*. August Kekulé, Bd. II. Berlin, 1929, S. 366.
11. *W. Lossen*. Ueber die Verteilung der Atoms in der Molekul.— *Ann.*, 1880, Bd. 204, S. 340.
12. *J. H. Van't Hoff*. Die Identität von Styrol und Cinnamol, ein neuer Körper aus Styraх.— *Ber.*, 1876, Bd. 9, S. 5, 1339.
13. *Э. Гельмт*. История органической химии... Харьков, ОНТИ, 1937.
14. *H. Kolbe*. Zeichen der Zeit.— *J. prakt. Chem.*, 1887 [2], Bd. 15, S. 473—477.

15. *J. H. Van't Hoff*. Über den Zusammenhang zwischen optischer Activität und Constitution.— Ber., 1877, Bd. 10, S. 1620—1623.
16. *W. Ostwald*. In Sachen der modernen Chemie. Offener Brief an Herr Albrecht Rau. Riga, 1884, S. 19—20.
17. *Э. Фишер*. Речь, посвященная памяти Вант-Гоффа.— В кн.: *Я. Г. Вант-Гофф, В. Мейергоффер* и др. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936, стр. XVIII.
18. *Д. И. Менделеев*. Основы химии, 5-е изд. СПб., 1889, стр. 267.
19. *Г. В. Быков*. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960.
20. *Е. И. Клабуновский*. Асимметрический синтез. М., Госхимиздат. 1960.
21. *E. Cohen*. Jacobus Henricus Van't Hoff. Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912, S. 99.
22. *Р. Ведекинд*. Стереохимия азота.— ЖРФХО, 1899, т. 31, отд. II, стр. 142.
23. *A. Werner*. Lehrbuch der Stereochemie. Jena, 1904, S. 311.
24. *K. Auwers, V. Meyer*. Untersuchungen über die zweite Vant-Hof-fsche Hypothese.— Ber., 1888, Jg. 21, S. 784—817.
25. *K. Auwers, V. Meyer*. Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Benzildioxime.— Ber., 1888, Jg. 21, S. 3510—3529.
26. *A. Hantzsch, A. Werner*. Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen.— Ber., 1890, Bd. 23, S. 18.
27. *A. Werner*. Stereochemistry among Inorganic Substances.— Appendix in: *J. H. Van't Hoff*. The Arrangement of Atoms in Space. London — New York, 1898, p. 185—199.
28. *A. Werner*. Beitrag zur Konstitution der anorganischen Verbindungen.— Z. anorg. Chem., 1893, Bd. 3, S. 300.
29. *Я. Г. Вант-Гофф*. Расположение атомов в пространстве. Авторизованный перевод с 3-го переработанного немецкого издания Б. Беркенгейма. М., 1911.
30. *Я. Г. Вант-Гофф*. Восемь лекций по физической химии. Рига, 1903, стр. 2.
31. *П. И. Вальден*. Наука и жизнь, ч. II. Пг., 1921.
32. *W. Ostwald*. Z. phys. Chem., 1910, Bd. 71, S. 761—762.

III

1. *А. Вюрц*. Атомистическая теория. Перевод со 2-го французского издания (1879). Киев, 1882, стр. 170.
2. *J. H. Van't Hoff*. Wie die Theorie der Lösungen entstand.— Ber., 1894, Bd. 27, S. 1.
3. *J. H. Van't Hoff*. Ansichten über die organische Chemie. Braunschweig. T. I, 1878; T. II, 1881.
4. *E. Cohen*. Jacobus Henricus Van't Hoff. Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912, S. 19.
5. *A. Cayley*. Ueber die analytischen Figuren, welche in Mathematik Bäume genannt werden und ihre Anwendung auf die Theorie Chemischer Verbindungen.— Ber., 1875, Bd. 8, S. 1056.

6. *И. С. Дмитриев*. Алгебраический подход к теории валентности в трудах математиков XIX века.— Сб. «Наука и техника. Вопросы истории и теории». Л., 1973, вып. VIII, ч. II, стр. 111—113.
7. *Ю. И. Соловьев, П. И. Старосельский*. Из истории физической химии (принцип максимальной работы).— Труды Института истории естествознания и техники, 1962, т. 39, стр. 24—48.
8. *Г. И. Гесс*. Термохимические исследования. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 128.
9. *Г. В. Быков*. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960.
10. *M. Berthelot*. Essai de mécanique chimique fondée sur la thermo-chimie, v. I—II, Paris, 1879.
11. *G. Buchanan*. Ueber die Bildung und die Zersetzung einiger chlorierten Säuren.— Ber., 1871, Bd. 4, S. 340.
12. *J. H. Van't Hoff*. Die Grenzzebene, ein Beitrag zur Kenntniss der Esterbildung.— Ber., 1877, Bd. 10, S. 669.
13. *П. И. Старосельский, Ю. И. Соловьев*. Николай Александрович Меншуткин. М., «Наука», 1969.

IV

1. *E. Cohen*. Jacobus Henricus Van't Hoff. Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912.
2. *Я. Г. Вант-Гофф*. Очерки по химической динамике. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936.
3. *В. Оствальд*. Эволюция основных проблем химии. М., 1909, стр. 197—198.
4. *В. Н. Кондрагьев*. Очерк истории развития кинетики химических реакций.— Вопросы истории естествознания и техники, 1956, вып. 2, стр. 9—49.
5. *Н. М. Эмануэль*. Химическая кинетика и перспективы ее развития в XX в.— Вопросы истории естествознания и техники, 1963, вып. 14, стр. 1—36.
6. *Ю. И. Соловьев*. Очерки по истории физической химии. М., «Наука», 1964.
7. *Л. Вильгельми*. Закон действия кислот на тростниковый сахар. М., Госхимиздат, 1936.
- 7а. *M. Berthelot, L. Péan de Saint-Gilles*. De la formation et de la décomposition des éthers.— Ann. chim. phys., 1862, v. 65, p. 385—422; 1863, v. 66, p. 5—110; 1864, v. 68, p. 225—235.
8. *В. А. Крицман*. Развитие кинетики органических реакций. М., «Наука», 1970, стр. 21—64.
9. *J. Van't Hoff*. Die Grenzzebene, ein Beitrag zur Kenntniss der Esterbildung.— Ber., 1877, Bd. 10, S. 669.
10. *W. Ostwald*. Die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat.— J. prakt. Chem., 1883, Bd. 27, S. 1; 1883, Bd. 28, S. 449.
11. *V. Harcourt, W. Esson*. Phil. Trans., 1866, v. 156, p. 193; *В. Нернст*. Теоретическая химия. СПб., 1904, стр. 357, 452.
12. *I. Boguski*. Ueber die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge.— Ber., 1876, Bd. 9, S. 1646; 1881, Bd. 14, S. 2050.

13. *G. Buchanan*. Ueber die Bildung und die Zersetzung einiger chlorierten Säuren.— Ber., 1871, Bd. 4, S. 340.
14. *Г. В. Быков*. История стереохимии органических соединений. М., «Наука», 1966.
15. *C. J. Bremer, J. H. Van't Hoff*. Ueber die aus activer Weinsäure erhaltene Bernsteinsäure.— Ber., 1876, Bd. 9, S. 215.
16. *J. Van't Hoff*. Ansichten über die organische Chemie. Braunschweig. Th. I, 1878; Th. II, 1881.
17. *S. Arrhenius*. Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren.— Z. phys. Chem., 1887, Bd. I, S. 110.
18. *Н. А. Шилов*. О сопряженных реакциях окисления. М., 1905, стр. 24.

V

1. *А. Я. Кипнис*. Очерк истории возникновения химической термодинамики.— Труды Института истории естествознания и техники, 1961, т. 35, стр. 39—187.
2. *Ю. И. Соловьев*. Очерки по истории физической химии. М., «Наука», 1964.
3. *И. Р. Кричевский*. Понятия и основы термодинамики, изд. 2-е. М., «Химия», 1970.
4. *M. Berthelot*. Essai de mécanique chimique fondée sur la thermo-chimie, t. 1. Paris, 1879.
5. *J. Thomsen*. Thermochemische Untersuchungen, Bd. 1—4. Leipzig, 1882.
6. *A. Horstmann*. Zur Theorie der Dissociation.— Lieb. Ann., 1873, Bd. 170, S. 142.
7. Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge von August Horstmann (mit Lebensskizze und Anmerkungen von Van't Hoff).— Ostwald's Klassiker, N 137. Leipzig, 1903.
8. *Л. С. Полак, Ю. И. Соловьев*. Из истории физической химии (о работах Гельмгольца в области физической химии).— Вопросы истории естествознания и техники, 1959, вып. 8, стр. 48—56.
9. *Я. Вант-Гофф*. Развитие точного естествознания в XIX в.— Научное обозрение, 1902, № 1, стр. 29.
10. *Я. Г. Вант-Гофф*. Очерки по химической динамике. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936.
11. *Я. Г. Вант-Гофф*. Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов. М., 1902.
12. *J. H. Van't Hoff*. Wie die Theorie der Lösungen entstand.— Ber., 1894, Bd. 27, S. 1.
13. *Р. Б. Добротин*. Эмпирические соотношения современной химии. М., «Знание», 1974.
14. *Дж. Р. Паргингтон, А. В. Раковский*. Курс химической термодинамики. М.—Л., Химтехиздат, 1932.
15. Научный архив Д. И. Менделеева при ЛГУ. Личная библиотека. 1-150/1.
16. *И. А. Каблуков*. Работы М. Бергло по термохимии.— В сб.: «М. Бергло. 1827—1927». Л., Изд-во АН СССР, 1927, стр. 32—82.

17. А. Л. Погылицын. О способах измерения химического сродства. СПб., 1880.
18. Р. В. Доброгоин. Вопрос о химическом сродстве в трудах русских ученых школы Д. И. Менделеева.— Вестник ЛГУ, 1957, вып. 3, № 16, 148—155.
19. Ю. И. Соловьев, П. И. Старосельский. Из истории физической химии (принцип максимальной работы).— Труды Института истории естествознания и техники, 1962, т. 39, стр. 24—48.

VI

1. Ю. И. Соловьев. История учения о растворах. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 76—106.
2. W. Pfeffer. Osmotische Untersuchungen. Leipzig, 1877.
3. J. H. Van't Hoff. Wie die Theorie der Lösungen entstand.— Ber., 1894, Bd. 27, S. 7.
4. Я. Вант-Гофф. Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов. М., 1902.
5. J. H. Van't Hoff. Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen.— Z. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 481—508.
6. J. Van't Hoff. Gedächtnisrede auf Raoult.— J. Chem. Soc., 1902, Bd. 81, p. 969—981.
7. Ф. Рауль. Определение молекулярного веса при помощи эбулиоскопии и криоскопии. Речь, произнесенная перед Парижским химическим обществом.— ЖРФХО, 1894, т. 26, вып. 9, отд. II.
8. J. H. Van't Hoff. Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern.— Z. phys. Chem., 1890, Bd. 6, S. 323; см. также: К. Бруни. Твердые растворы. Одесса, 1909.
9. В. Оствальд. О растворах.— ЖРФХО, 1889, т. 21, вып. 1, отд. II, стр. 7.
10. Д. И. Менделеев. Основы химии, 5-е изд. СПб., 1889, стр. 50—51.
11. S. Arrhenius. Aus meiner Jugendzeit. Leipzig, 1913, S. 12.
12. E. Cohen. J. H. Van't Hoff. Leipzig, 1912.
- 12а. Э. Фишер. Памяти Вант-Гоффа.— В кн.: Я. Г. Вант-Гофф, В. Мейергоффер и др. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936, стр. XVII.
13. S. Arrhenius. Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe.— Z. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 631—648.
14. W. Ostwald. Elektrochemische Studien.— J. prakt. Chem., 1885, Bd. 32, S. 3—300; 1886, Bd. 33, S. 352.
15. W. Ostwald. Über die Dissociationstheorie der Elektrolyte.— Z. phys. Chem., 1888, Bd. 2, S. 277.
16. J. H. Van't Hoff, Th. Reicher. Über die Dissociationstheorie der Elektrolyte.— Z. phys. Chem., 1888, Bd. 2, S. 781.
17. W. Nernst. Z. phys. Chem., 1889, Bd. 4, S. 150.
18. J. H. Van't Hoff. Über das Wesen des osmotischen Druckes.— Z. phys. Chem., 1890, Bd. 5, S. 174—175.
- 18а. L. Boltzmann. Die Hypothese Van't Hoffs über den osmotischen Druck vom Standpunkte der Kinetischen Gastheorie.— Z. phys. Chem., 1890, Bd. 6, S. 474.

19. *L. Meyer*. Über das Wesen des osmotischen Druckes.— *Z. phys. Chem.*, 1890, Bd. 5, S. 23—27.
20. *L. Meyer*. Zur Theorie der Lösungen.— *Sitzungsber. Kgl. Preuss. und Wiss. Acad.*, 1891, Bd. 3, S. 12.
21. *J. H. Van't Hoff*. Zur Theorie der Lösungen (Antwort an Lothar Meyer).— *Z. phys. Chem.*, 1892, Bd. 9, S. 485.
22. *J. H. Van't Hoff*. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Bd. 2. Braunschweig, 1899, S. 24.
23. *Я. Вант-Гофф*. О теории растворов. Рига, 1903.
24. *Н. С. Курнаков*. Рец.: «О теории растворов» А. Горстмана.— *Горный журнал*, 1898, т. 11, стр. 162.
25. *В. Оствальд*. Основы неорганической химии. М., 1914, стр. XI.

VII

1. *К. Берголле*. Наблюдения над натроном.— *Изв. Ин-та физико-химического анализа*, 1933, т. 6, стр. 331.
2. *А. В. Раковский*. Вант-Гофф и физическая химия.— *Успехи химии*, 1937, т. 6, вып. 1, стр. 133.
3. *Я. Г. Вант-Гофф*. Лекции об образовании и разложении двойных солей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.
4. *А. Е. Ферсман*. Избранные труды, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 37.
5. *Я. Г. Вант-Гофф*, *В. Мейергоффер* и др. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стасфуртских соляных залежей. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936.
6. *В. И. Вернадский*. Избранные сочинения, т. 4, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 241—242.
7. *Ф. Ю. Левинсон-Лессинг*. О значении работ Вант-Гоффа для минералогии и геологии.— В кн.: «Новые идеи в химии», сб. № 1. СПб., 1914.

VIII

1. *М. А. Блох*. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., НХТИ, 1923.
2. *Н. И. Родный*, *Ю. И. Соловьев*. Я. Г. Вант-Гофф о проблемах развития химии.— В сб.: «Ученые о науке и ее развитии». М., «Наука», 1971.
3. *Я. Вант-Гофф*. Развитие точных естественных наук в девятнадцатом веке.— *ЖРФХО*, 1900, т. 32, вып. 9, отд. II, стр. 163—173.
4. *Я. Вант-Гофф*. О возрастающем значении неорганической химии.— *ЖРФХО*, 1899, т. 31, вып. 2, отд. II, стр. 25—34.
5. *Я. Вант-Гофф*. Отношение физической химии к физике и химии.— *ЖРФХО*, 1906, т. 38, вып. 1, отд. II, стр. 3—9.
6. *Я. Вант-Гофф*. Восемь лекций по физической химии. Рига, 1903.
7. *W. Ostwald*. Lebenslinien. Eine Selbstbiographie, Bd. 3. Berlin, 1927.
8. *В. Нернст*. Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики. СПб., 1904.
9. *М. А. Блох*. Жизнь и творчество Вант-Гоффа.— *Природа*, 1936, № 11.

10. *Н. И. Родный, Ю. И. Соловьев.* Вильгельм Оствальд. М., «Наука», 1969.
11. *Я. Вант-Гофф, В. Мейергоффер* и др. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936.
12. «Новые идеи в химии», сб. № 1. СПб., 1912.
13. *Я. Вант-Гофф.* Современная теория растворов.— Научное обозрение, 1896, № 19.
14. *Я. Вант-Гофф.* Очерки по химической динамике. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936.
15. *В. Оствальд.* Основные начала теоретической химии. М., 1891.
16. *J. H. Van't Hoff.* Die Thermochemie.— Oesterr. Chem. Z., Wien, 1906, Ser. 2, Bd. 9, S. 53.
17. *Ю. И. Соловьев.* Новые материалы о борьбе ведущих химиков и физиков с энергетическим учением Оствальда.— Вопросы философии, 1963, вып. 6, стр. 87—96.
18. *G. Bredig.* Van't Hoff.— Z angew. Chem., 1911, Bd. 24, S. 1074.
19. *M. Planck.* Über die Grundlage der Lösungstheorie.— Ann. Phys., 1903, Bd. 10, S. 436.
20. *К. А. Тимирязев.* Наука и демократия. М., Изд-во АН СССР, 1963.

IX

1. *J. Van't Hoff.* Acht Vorträge über physikalische Chemie. Braunschweig, 1902. [Русский перевод: *Я. Вант-Гофф.* Восемь лекций по физической химии. Рига, 1903.]
2. *J. Van't Hoff.* Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, I, II, III. 1^e Aufl. Braunschweig, 1898—1903; 2^e Aufl. Braunschweig, 1901—1903; франц. перевод I—III. 1898—1903; англ. перевод I—III. 1899—1903. [Русский перевод: *Я. Г. Вант-Гофф.* Зависимость между физическими и химическими свойствами и составом. СПб., 1903.]
3. *J. Van't-Hoff.* Die chemische Grundbegriffe nach Menge, Mass und Zeit. Braunschweig, 1912.
4. *W. Ostwald.* Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. I—II. Leipzig. 1885—1887; 2^e Aufl. Leipzig, 1891—1893.
5. *В. Нернст.* Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики. СПб., 1904.
6. *J. Walker.* Einführung in die physikalische Chemie. Leipzig, 1904.
7. *В. И. Кузнецов.* Эволюция представлений об основных законах химии. М., «Наука», 1967; *В. И. Кузнецов.* Диалектика развития химии. М., «Наука», 1973.
8. *W. Ostwald.* Z. phys. Chem., 1912, Bd. 82, S. 127—128.

Книги Я. Г. Вант-Гоффа, изданные на русском языке

- Я. Г. Вант-Гофф.* Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворах. Под ред. А. Н. Щукарева. М., 1902.
- Я. Г. Вант-Гофф.* Зависимость между физическими и химическими свойствами и составом. СПб., 1903.
- Я. Г. Вант-Гофф.* Восемь лекций по физической химии. Пер. Е. Брауде, под ред. и предисл. П. И. Вальдена. Рига, 1903.
- Я. Г. Вант-Гофф.* О теории растворов. Пер. Д. Добросердова. СПб., 1903.
- Я. Г. Вант-Гофф.* Лекции по теоретической и физической химии. Пер. И. И. Жукова, под ред. В. А. Кистяковского. СПб., 1903.
- Я. Г. Вант-Гофф.* Правило фаз. Пер. П. П. Веймарна, под ред. И. Ф. Шредера. СПб., 1904.
- Я. Г. Вант-Гофф.* Расположение атомов в пространстве. Авторизованный перевод с 3-го переработанного немецкого издания Б. Беркенгейма. М., 1911.
- Я. Г. Вант-Гофф, В. Мейергоффер* и др. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936.
- Я. Г. Вант-Гофф.* Очерки по химической динамике. Пер. под ред. и со вступ. ст. акад. Н. Н. Семенова и с биографическим очерком М. А. Блоха. Л., 1936.
- Я. Г. Вант-Гофф.* Лекции об образовании и разложении двойных солей. Пер. под ред. и с предисл. акад. Н. С. Курнакова. М.—Л., 1937.

Основная литература о Я. Г. Вант-Гоффе

- W. Ostwald.* J. H. Van't Hoff.—Z. phys. Chem., 1899, Bd. 31, S. V—XVIII.
- V. Abegg.* Das Van't Hoff Jubiläum in Rotterdam.—Z. Electrochem., 1909, Bd. 6, S. 381.
- G. Bredig.* J. H. Van't Hoff.—Z. angew. Chem., 1911, Bd. 24, S. 1074.
- E. Cohen.* Jacobus Henricus Van't Hoff. Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912.
- Д. Добросердов.* Вант-Гофф, его жизнь и труды.—Ученые зап. Казанского ун-та, 1912.
- Сб. «Новые идеи в химии. Стереохимия. Химическая механика. Растворы». СПб., 1912. Содержание: *В. Яковлев.* Я. Г. Вант-Гофф (стр. 1—8). *Л. А. Чугаев.* Вант-Гофф и судьбы стереохимии (стр. 9—32). *Ф. Ю. Левинсон-Лессинг.* О значении работ Вант-Гоффа для минералогии и геологии (стр. 33—44). *В. А. Кистяковский.* Осмотическое давление по работам Вант-Гоффа (стр. 45—61). *А. А. Байков.* Принцип подвижного равновесия (стр. 62—74).
- М. А. Блох.* Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., НХТИ, 1923.

- И. А. Каблуков.* Исследования Вант-Гоффа и его сотрудников над условиями образования стассфуртских соляных залежей.— Изв. Ин-та физико-химического анализа., 1927, т. 3, вып. 2, стр. 760—841.
- Buch der grossen Chemiker von Bugge, Bd. II. Berlin, 1930, S. 391 (приведен большой список работ о жизни и деятельности Вант-Гоффа).
- С. W. Faulk.* J. N. Van't Hoff.— J. Chem. Educat., 1934, v. 11, p. 355.
- М. А. Блох.* Жизнь и творчество Вант-Гоффа.— Природа, 1936, № 11, стр. 118—128.
- Памяти Вант-Гоффа.— Успехи химии, 1937, т. 6, вып. 1. Содержание: *Н. С. Курнаков.* Вант-Гофф и геометрическое изображение химических превращений (стр. 121—123). *Н. Д. Зелинский.* Вант-Гофф и начало стереохимии (стр. 123—125). *И. А. Каблуков.* Теория растворов Вант-Гоффа и его работы по изучению равновесия соляных растворов (стр. 125—129). *И. И. Черняев.* Развитие стереохимических идей Вант-Гоффа в неорганической химии (стр. 129—132). *А. В. Раковский.* Вант-Гофф и физическая химия (стр. 132—136).
- D. Ans.* Jacobus Henricus Van't Hoff zum 100 Geburtstag.— Angew. Chem., 1953, 65 Jahrg., N 6, S. 149—155.

Приложения

В Приложения мы включили раздел «Заключительные замечания» к книге Я. Вант-Гоффа «Воззрения в области органической химии». Эта книга мало известна в истории науки и никогда не переводилась. Вместе с тем она представляет исключительный интерес как работа переходного периода — времени коренной ломки программы исследований и переключения ученого с органической химии и стереохимии на проблемы химической кинетики и термодинамики. В этой книге молодой исследователь ставит ряд проблем общего характера, касающихся всей химии.

Впервые на русском языке публикуется Нобелевская речь Я. Вант-Гоффа «Осмотическое давление и химическое равновесие» — итог исследований ученого по теории растворов.

В Приложения включены также речи Я. Вант-Гоффа: «Развитие точных естественных наук в девятнадцатом веке» и «Отношение физической химии к физике и химии», ярко характеризующие взгляды ученого на общие проблемы науки. Впервые на русском языке они были опубликованы в 1900 и 1906 гг. и стали в настоящее время библиографической редкостью.

Приложение 1

«Воззрения в области органической химии»

Заключительные замечания *

После того как многообразные реакции органической химии были сведены нами по возможности к простейшим превращениям углерода и рассмотрены с единой точки зрения, остаются еще две

* Ansichten über die organische Chemie, Т. II. Braunschweig, 1881.
(Перевод и примечания Р. Б. Добротина.)

задачи. Во-первых, необходимо вновь обратиться к углероду и попытаться найти в нем самом причину столь большого развития его химии; во-вторых, сделать еще один шаг и разъяснить сложнейший вопрос о перегруппировках.

А. Причины разнообразия химии углерода

Задача, названная здесь в первую очередь, является следствием уже рассмотренной раньше проблемы¹. Повторим вновь высказанные ранее положения:

1) Увеличение числа производных углерода определяется его высокой валентностью,

2) — способностью углерода соединяться с самим собою, сочетающейся с высокой валентностью,

3) — способностью соединяться с самыми различными элементами.

В этой связи можно еще добавить, что склонность углерода соединяться с самим собою ярко проявляется через тенденцию к полимеризации ненасыщенных соединений² и самого углерода в чистом состоянии³. Заслуживает особого рассмотрения и отмеченная в п. 3 склонность углерода соединяться с разнообразными элементами. Приведем первый ряд элементов периодической системы, в котором помещается и углерод:

Li(7), Be(9), B(11), C(12), N(14), O(16), F(19).

Если сравнить в этом ряду слева направо разницу в средстве к определенной паре элементов, то будет хорошо заметно законо-

¹ Ссылка на т. I, стр. 24. Здесь Вант-Гофф впервые дает три приведенных ниже положения. Особо отмечается, что одновалентный атом может дать с n элементами n соединений, в то время как двухвалентный — $n(n-1)/1\cdot 2$, трехвалентный — $n(n-1)(n-2)/1\cdot 2\cdot 3$, наконец, четырехвалентный — $n(n-1)(n-2)(n-3)/1\cdot 2\cdot 3\cdot 4$ соединений.

Вант-Гофф ссылается при этом на одну из первых работ по комбинаторике, применению ее в химии: *E. Cayley. Ueber die analytischen Figuren welche in der Mathematik Bäume genannt werden...*— Ber., 1875, Bd. 8, S. 1056.

² Ссылка на т. II, стр. 237, где рассмотрена полимеризация соединений с ненасыщенными связями.

³ Ссылка на т. I, стр. 23, где среди других доказательств высокой степени конденсации атомов в углероде (уголь, графит) упоминается представление автора о тетраэдрических атомах, соединяющихся между собою так, что «... никаким путем нельзя достичь насыщения».

мерное изменение этой разницы, причем знак изменения, отвечающий увеличению или уменьшению, как правило, меняется на углероде ⁴.

Можно взять в качестве пары таких пробных элементов водород и хлор, при этом для фтора будет отмечаться ярко выраженная склонность соединиться с водородом. Для кислорода эта же тенденция еще продолжает оставаться большой, но у азота она заметно падает, как это следует из термохимических данных:

$$\frac{1}{3}(\text{H}_3\text{N}) - \frac{1}{3}(\text{Cl}_3\text{N}) = \frac{13 - (-38)}{3} = 17;$$

$$\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2}(\text{Cl}_2\text{O}) = \frac{69 - (-15)}{2} = 42.$$

На углероде, как сказано, соотношение оборачивается ⁵, причем преимущественная склонность к соединению проявляется уже в отношении хлора. Стремление соединиться с этим элементом, по-видимому, возрастает до максимума при переходе от бора к бериллию и литию, хотя численно, из-за недостатка данных, это показать пока нельзя. Если выбрать в качестве пары водород и иод, то здесь склонность к соединению с подом явно видна у лития и сохраняется у бора. Однако и здесь соотношение оборачивается на углероде, и иод уступает место водороду ⁶. Это же наблюдается для азота, кислорода и фтора в возрастающей степени. Если сравнивать далее хлор и иод, то можно заметить, что правее углерода в системе (например, у кислорода) имеет место преимущественное стремление к соединению с иодом, левее — с хлором (в частности, и у самого углерода) ⁷. Сравнивая таким же путем кислород и водород, можно обнаружить столь же определенные соотношения. Для фтора, кислорода и азота явные преимущества

⁴ Сравнение теплот образования бинарных соединений с одними и теми же элементами с современной точки зрения приводит к качественно аналогичным результатам. Однако ввиду того, что численные данные Томсена и Берто, которыми пользуется Вант-Гофф, часто отличаются от современных, выводы Вант-Гоффа надо принимать как ориентировочные (*экзо-эффект* повсюду имеет знак плюс, *эндо-эффект* — минус).

⁵ Не имея возможности сравнивать бинарные формы CH_4 и CCl_4 , автор сопоставляет теплоты образования ΔH ацетальдегида и хлорацетила: $\Delta H(\text{CH}_3\text{CHO}) - \Delta H(\text{CH}_3\text{CClO}) = -17,5$ (т. II, стр. 3).

⁶ Ссылка на т. II, стр. 43, где сопоставляются теплоты образования ацетальдегида и иодацетила $\Delta H(\text{CH}_3\text{CHO}) > \Delta H(\text{CH}_3\text{CIO})$.

⁷ Ссылка на т. II, стр. 46, где сопоставляются теплоты образования хлор- и иодпроизводных. Во всех случаях $\Delta H(\text{RJ}) < \Delta H(\text{RCl})$.

имеет водород, который, как показывают термодимические данные, лучше соединяется с кислородом, чем с азотом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2}(\text{OO}) &= 69/2; \\ \frac{1}{3}(\text{H}_3\text{N}) - \frac{1}{6}(\text{O}_3\text{N}_2) &= 12/3 - (-24)/6 = 8. \end{aligned}$$

На углероде и здесь наблюдается обращение закономерности, и сродство к кислороду заметно возрастает у бора, бериллия и лития. Подобное наблюдение можно сделать и с другими парами элементов: серой и водородом, серой и хлором и т. п.

Эта специфическая особенность углерода, связанная с его положением в точке обращения закономерности, делает различия в сродстве углерода к разным элементам очень небольшими, что является дополнительным выражением его способности соединяться со многими элементами.

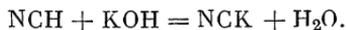
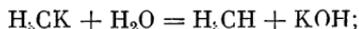
Но еще более важным для ясного понимания химии углерода можно считать следующее, четвертое, положение, к которому нас теперь привело изучение химии этого элемента.

4) Сродство углерода видоизменяется под воздействием связанных с ним элементов.

Разумеется, такое влияние имеет место и для других элементов, но для углерода оно играет особенно важную роль, поскольку, с одной стороны, углерод, обладая высокой валентностью, может присоединять сравнительно много влияющих на него атомов, с другой — чем индифферентнее характер элемента, тем легче должны проявляться на нем разнообразные влияния, так как знак теплового эффекта может измениться на противоположный. Например,

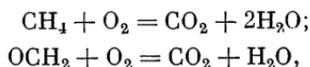


Это соответствует и обращению реакции:



Можно даже сказать, что углерод при соединении с определенными элементами в какой-то степени уподобляется другим элементам. Так, сродство углерода, находящегося в группе CH_3 , вполне сравнимо с таковым для водорода, в группе CN — с серой, в $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}$ — с галогенами. Эти особенности хорошо заметны в тех случаях, когда скорость превращения меняется от полной устойчивости к медленной реакции и далее к моментальному превращению. Именно с этим связано разнообразие превращений соединений углерода, когда

например, взрыв в шахте и свечение жучков, хотя и отвечают в общем подобным процессам взаимодействия водорода и углерода с кислородом:



тем не менее первый процесс до определенного момента заторможен; второй же, ускоряемый за счет присутствия кислорода, идет непрерывно.

Все эти существенные особенности в химии углерода до некоторой степени объясняются четырехвалентностью последнего, позволяющей проявляться столь разнообразным влияниям. Но сказанное связано еще с пятым положением, к которому приводит нас изучение химии углерода.

5) Консервативность (Trägheit) соединений углерода. Мы уже не раз отмечали относительную медленность реакций, характерную для соединений углерода, особенно в тех случаях, когда речь идет о связях углерод—углерод. Это обстоятельство стоит в прямом отношении с малой величиной теплового эффекта превращения, разумеется, не столь малой, чтобы стать незаметной⁸.

Все это представляет важную особенность углеродных соединений, которую можно назвать консервативностью и которая придает специфический характер всей органической химии (в своеобразной форме это отражается в явлениях жизни). Здесь же следует искать и причину разнообразия органических соединений, поскольку консервативность может меняться под влиянием различных элементов.

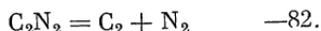
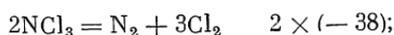
Но особенно важно то, что эта консервативность обуславливает возможность существования ряда классов соединений. Так, углерод в числе своих производных имеет вещества, не только соответствующие простейшим неорганическим соединениям (амины и аммиак, спирты и вода и т. п.), но и такие, которые не имеют неорганических аналогов. Мы уже упоминали о существовании металлалкилов, сульфоновых кислот, производных аммония, фосфония, сульфинового и азосоединений, гидразина⁹, в то время как соответствующие неорганические соединения с водородом, ввиду их недостаточной консервативности, неустойчивы. С одной стороны, благодаря

⁸ Понятие консервативности (Trägheit) Вант-Гофф вводит впервые в т. II, стр. 224, где оно определяется как «сопротивляемость углерод-углеродных связей, благодаря которой в большинстве реакций эта связь остается незатронутой».

⁹ Ссылка на т. II, стр. 169, где этот тип соединений детально описывается.

этому в органической химии появляются новые классы веществ, где химические свойства различных элементов находят новые выражения. С другой стороны, заметим вскользь, на этом основано применение некоторых из этих классов веществ: так, аминосоединения обнаруживают физиологическое действие (*Л. Германн*. Токсикология¹⁰), группа $—N=N—$ проявляет хромофорные свойства¹¹.

Одним словом, именно благодаря указанной консервативности в органических соединениях накапливается огромный запас работы, не вызывающий, однако, их разложения. Исходя из этого, в частности, можно понять природу взрывчатых веществ, что лучше всего продемонстрировать на примере эфиров азотной кислоты H_3CONO_2 . Кислород и водород в определенном смысле, находятся здесь в неестественном положении, поскольку кислород связан с азотом, хотя водород имеет к азоту большее родство. Водород, со своей стороны, связан только с углеродом, хотя более всего склонен к соединению с кислородом. Но уравнивание родства затормаживается, вероятно, потому, что при этом должен измениться тип связи атомов с углеродом. Но это, согласно сказанному выше, происходит с трудом. Подобное же обстоятельство имеет место и для нитропроизводных, особенно для соединений, содержащих металлы. Повышение температуры, которое ускоряет большинство органических реакций, приводит за счет дополнительного выделения тепла к сильно ускоряющимся реакциям, т. е. к взрыву. Количественные данные, характеризующие способность к производству работы, показывают, что «взрыв» в неорганических соединениях происходит заметно раньше, чем в органических. Так, можно сравнить разложение неорганического и органического веществ, сопровождающееся выделением тепла:



В расчете на одно и то же количество это будет соответственно

$$\frac{2 \times (-38,1)}{2 \times 120,5} = -0,31; \quad \frac{-82}{52} = -1,58.$$

Из приведенных данных следует, что во втором случае выделение тепла в пять раз больше, чем в первом. Иначе говоря, циан, в соответствии со сказанным выше, содержит в пять раз больший запас работы, чем хлористый азот. Но углеродистое соединение

¹⁰ Ссылка на книгу: *L. Hermann*. Lehrbuch der experimentellen Toxicologie. Berlin, 1874, S. 396.

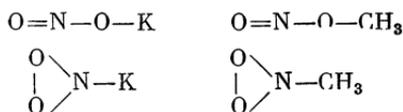
¹¹ Ссылка на статью: *O. Witt*. Zur Kenntniss des Baues und der Bildung farbender Kohlenstoffbindungen.—Ber., 1876, Bd. 10, S. 522.

(C₂N₂) очень стабильно и удерживает этот большой запас работы очень легко, в то время как неорганическое (NCl₃) можно причислить к опаснейшим взрывчатым веществам.

Консервативность имеет, однако, свои пределы и в соединениях углерода, и здесь можно часто встретить сдвиг структуры, или «взрыв», который порой происходит в молекуле сам по себе, оставляя число атомов и их вид неизменным. Такое превращение носит название перегруппировки. Рассмотрение этого вопроса, как было сказано, является второй задачей этой заключительной главы.

Б. Перегруппировка атомов в молекулах

Прежде всего следует указать на специфичность этой второй проблемы для химии углерода, особенно в связи с рассмотренной выше консервативностью соединений данного элемента. Перегруппировка атомов (например, роданаллил N≡C—S—C₃H₅ переходит в аллилгорчичное масло S=C=N—C₃H₅) обусловлена возможностью одновременного существования двух изомеров. Возможность такой изомерии можно установить, если исходить из простейших представлений о валентности элементов, входящих в соединения. Однако такие изомеры практически отсутствуют у неорганических соединений и довольно обычны у органических. Причину этого не надо далеко искать. Один из изомеров обязательно должен иметь большую стабильность, иначе говоря, получаться из элементов с большим выделением тепла. В неорганических соединениях нет того специфического стабилизирующего механизма, который бы препятствовал переходу менее стабильного соединения в более стабильное. Поэтому разнообразные реакции приводят в конечном счете всегда к одному и тому же веществу. Напротив, в соединениях углерода упомянутая выше консервативность препятствует превращениям и допускает одновременное существование двух изомеров. Сравним, например, два соединения: NO₂K и NO₂(CH₃). В обоих случаях здесь имеются две возможности ¹²:



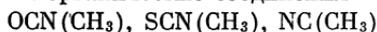
Однако реализуются они лишь во втором соединении.

¹² Представление Вант-Гоффа о различии нитропроизводных и эфиров азотистой кислоты еще не соответствует современному. Автор признает возможность существования в одном случае циклической группировки, видимо, с целью сохранения валентности 3.

Органическая химия дает много прекрасных примеров, подтверждающих это положение, особенно в тех случаях, когда для осуществления изомерии необходимо ввести в игру новые типы связей. Так, в частности, известны такие неорганические соединения:



Соответствующие им органические соединения



существуют в двух формах



Они отвечают $\text{O}=\text{C}=\text{NH}$ и $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{H}$ соответственно. В первом случае изомерия отсутствует, во втором, напротив, она имеет место, поскольку в первом — легко наступает превращение изомеров, во втором — этого нет. Существенно, что в обоих случаях должен измениться тип связей, но во втором изменение будет касаться двух атомов углерода, так как имеется еще группа CH_3 . Подобные случаи встречаются очень часто, и о них уже говорилось ранее¹³.

После того как мы в общих чертах показали, что перегруппировка атомов для химии углерода достаточно характерна (по крайней мере она здесь выступает на первый план), следует перейти к рассмотрению специальных случаев.

Но прежде всего в связи с проблемой способа распределения связей атомов внутри молекулы сделаем обзор методов определения структуры.

После определения молекулярной формулы, т. е. вида и числа атомов в молекуле (по данным качественного и количественного анализов, плотности пара или по уравнениям), при установлении структурных формул следует руководствоваться шестью важными принципами:

- 1) валентность связанных элементов;
- 2) переход в соединения с известной структурой;
- 3) аналогия в реакциях;
- 4) число изомеров;
- 5) определение удаленности атомов в молекуле;
- 6) сравнение физических свойств.

¹³ Ссылка на т. II, стр. 108, где, в частности, разбирается вопрос о причине устойчивости структуры $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$ и неустой-

чивости $\text{H}_2\text{C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{cases}$. Вант-Гофф связывает указанное различие с присутствием в более устойчивом соединении дополнительной связи с углеродом.

Рассмотрим эти принципы более подробно.

1. Валентность связанных элементов служит в простейшем случае для определения одной или нескольких структурных формул, которые будут наиболее вероятны. Последнее зависит от того, что элемент всегда проявляет себя через определенную способность к взаимодействию (валентность). В обычных случаях наличие кислорода и водорода позволяет установить структуру с вероятностью, граничащей с достоверностью. Углерод также чрезвычайно редко меняет валентность (в окиси углерода, карбиламилах). Для азота хотя постоянство и не сохраняется, тем не менее структура соединения может быть установлена довольно надежно, так как азот имеет валентность 3 и 5.

2. Переход в соединения с известной структурой является вторым положением, которое может получить применение в указанном смысле. Здесь очень важно знать степень достоверности выводов. Сначала следует указать, что образование нового вещества или превращение только тогда служат доказательством той или иной структуры, когда известен не только тип превращения, но также и обстоятельства, при которых оно происходит. Так, например, образование окиси метила и иодида калия по реакции

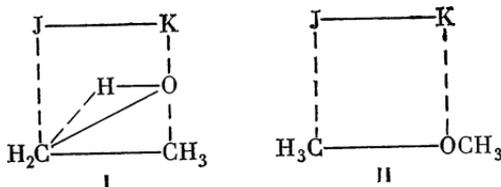


не позволяет различить две возможные по теории валентности структуры:



даже если известна структура исходных веществ.

Приведенная реакция может пойти по схеме (I) или по схеме (II)

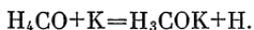


(здесь сплошные линии отвечают образующимся связям, а пунктирные — рвущимся). Мы видим, что в одном случае образуется $\text{H}_3\text{C}.\text{CH}_2\text{OH}$, в другом — $\text{H}_3\text{C}.\text{OCH}_3$. Таким образом, результат реакции можно себе представить так, что образуется соединение с любой структурой. Но, согласно молчаливо принятому соглашению

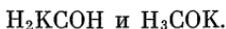
о характере превращения, будет получаться такое соединение, при образовании которого разрывается минимальное число связей. Во второй из приведенных схем разрываются только две связи (иод — углерод и кислород — калий), в первой — целых четыре (кроме упомянутых, еще связи углерод — водород и углерод — кислород).

Такое предположение опирается на общую стабильность структуры даже в случае частичного ее изменения. Сказанное находит себе обоснование в рассмотренной выше инертности соединений углерода.

3. Аналогия в реакциях может быть использована для определения структур, что лучше всего рассмотреть на примере образования метилата калия из спирта и металла:



Если структура метилового спирта твердо установлена (H_3COH), то для метилата калия соответственно со всем сказанным выше возможен выбор формул между



Известный факт, что калий замещает водород в H_2O , а не в CH_4 , указывает, что и в нашем случае металл присоединяется к кислороду, а не к углероду. Это говорит в пользу формулы H_3COK , причем вытесняется водород, связанный с кислородом. В этом отношении уместно связать этот метод с приведенным выше положением, что «каждый элемент в сложном соединении сохраняет свои химические свойства»¹⁴. Отсюда следует, что определенные группы, находящиеся в различных телах — H_3C — в H_3CH и H_3COH , OH — в NOH и NOCH_3 , ведут себя одинаково. При этом следует всегда иметь в виду опасность, которую таит этот метод, поскольку «химические свойства данного элемента в определенной мере изменяются под влиянием связанных с ним атомов»¹⁵. Поэтому для выводов по аналогии следует выбирать по возможности сходные вещества, поскольку при этом можно допустить, что побочные влияния будут более или менее одинаковыми.

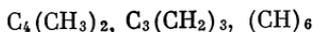
¹⁴ В целом это положение в т. I, стр. 277 звучит так: «Каждый элемент сохраняет в сложном соединении не только вес и валентность, но также и химические свойства, которые характеризуют его простейшие производные».

¹⁵ Вопрос этот впервые разбирается в т. I, стр. 280, где, в частности, рассматривается различие в свойствах кислорода в следующих структурах: KOH , NOH и ClOH .

Следует добавить, что подобный способ определения структуры до сих пор применялся в тех случаях, когда реакция или вообще не идет (как, например, в случае CH_4), или протекает (например, в случае H_2O). Для более глубокого понимания реакций следует воспользоваться измерением скорости реакции или выделения тепла. Так, например, известно, что образование хлорпроизводного $\text{H}_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Cl}$ из $\text{H}_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$ (при действии HCl) идет быстрее, чем аналогичное превращение $\text{H}_3\text{C}.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)$ в $\text{H}_3\text{C}.\text{C}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CH}_3)$. Это обстоятельство позволяет предположить, что при действии HCl соединение $\text{H}_3\text{C}.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)$ сначала даст $\text{H}_3\text{C}.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{Cl}$. Такое рассуждение открывает возможность с определенной долей вероятности установить структуру хлоргидрина. Далее можно, зная теплоту перехода уксусной кислоты в ее хлорпроизводное, или из теплоты образования последнего определить, какой из атомов водорода замещается на хлор, т. е. решить, образуется $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ или $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cl}$.

Теплота образования первого соединения больше, а второго меньше, чем у уксусной кислоты, что следует из аналогии соответствующих хлорпроизводных CH_4 и H_2O *

4. Число изомерных производных следует также рассматривать как принцип установления способа присоединения атомов; между прочим, он служил для определения структуры бензола. В простейшем случае, если соединение содержит одинаковые атомы (например, водород) или группы, то можно сказать, что они занимают в молекуле идентичные позиции тогда, когда при замещении дают аналогичные продукты. Так, в бензоле водород может быть замещен на хлор, причем во всех случаях получается один и тот же продукт — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Поэтому водородные атомы в бензоле занимают идентичные позиции. Отсюда возможная структура бензола ограничивается следующими тремя вариантами:



(при этом два CH_3 , три CH_2 и шесть CH должны быть одинаково связанными). Далее, наличие трех изомеров для двузамещенных заставляет отбросить $\text{C}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_3(\text{CH}_2)_3$, так как они дадут лишь два изомера. Остается, таким образом, признать только одну структуру $(\text{CH})_6$ с группами CH , одинаково связанными между со-

* Определение структуры углеводородов, проведенное Томсеном¹⁶, опирается на тот же принцип.

¹⁶ Ссылка на статью: *J. Thomsen. Thermochemische Untersuchungen über die Theorie der Kohlestoffverbindungen.*— Ber., 1880, Bd. 13, S. 1321, 1388.

бою. Важно отметить, что этот метод не опирается ни на какие предположения в отличие от первых трех.

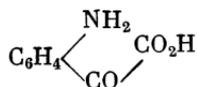
5. Определение удаленности атомов в молекуле. Хотя этот метод используется довольно редко, все же его нужно здесь отметить, так как он лежит в основе очень плодотворного принципа установления способа присоединения атомов. Для определения удаленности атомов в молекуле известны следующие способы:

а) изучение взаимного влияния различных групп друг на друга;

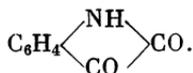
б) влияние одного элемента на сродство другого, находящегося в той же молекуле.

а. Если две гидроксильные группы¹⁷ или хлор и гидроксил связаны с одним атомом углерода, то они стремятся, как правило, к отщеплению воды или хлористого водорода с образованием группы C=O. Это отщепление заторможено, если указанные группы присоединяются к разным атомам углерода. Отсюда следует, что в первом случае малое удаление реагирующих групп облегчает реакцию, тогда как при их достаточном удалении реакция не идет. Так, известны двухосновные кислоты, которые легко дают ангидриды, и упругость пара показывает, что образование ангидрида происходит за счет гидроксильных групп, находящихся в одной молекуле (например, фталевый и малеиновый ангидриды). Отсюда следует, что эти группы лежат близко друг к другу.

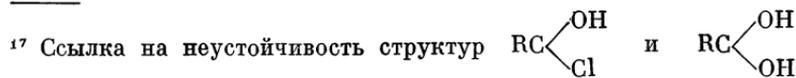
Подобным образом спиртокислоты также могут подвергаться превращениям, совершенно аналогичным этерификации, причем этот процесс протекает внутри молекулы. Аминокислоты за счет потери воды легко переходят в имиды, например, ортофенилглиоксилловая кислота



легко переходит в изатин



Так же из двойной связи возникает тройная, или из простой — двойная, заметно легче из связанных, чем из несвязанных атомов,



(примеры приводятся в т. II, стр. 115—117).

поскольку во втором случае здесь был бы большой тепловой эффект¹⁸.

Часто об удалении атомов друг от друга можно судить просто, исходя из структурной формулы (например, при сравнении фталевой кислоты 1,2 с ее изомерами 1,3- и 1,4-). Но иногда это сделать невозможно, например, для малеиновой и фумаровой кислот или при явном стремлении шести атомов углерода образовать кольцо. В этих случаях явления, определяемые удаленностью атомов, служат для дальнейшего усовершенствования структурного учения.

Следует заметить, что суждение об удаленности атомов друг от друга можно составить, если рассматривать способы подхода молекул друг к другу при наличии функциональных групп. Так, например, если двухосновная кислота и двухатомный спирт в состоянии дать двойной эфир, то можно считать, что расстояния между гидроксильными группами в обеих молекулах не очень различаются. В этом отношении интересны хлоралы, а также явления самонасыщения аминокислот¹⁹.

б. Не менее важно в этом отношении влияние средства одного элемента в молекуле на другой. Очень часто это влияние с удалением атомов друг от друга ослабевает. Так, влияние хлора на повышение температуры кипения, если в молекулу входит второй атом галогена, зависит от удаленности галогенов, то же для брома, то же в отношении влияния одного атома хлора на способность другого атома замещаться на кислород, то же в отношении влияния кислорода на способность атомов к окислению, то же в отношении замещения хлора на кислород и обратно, замещение водорода хлором и обратно, то же в связи с влиянием водорода, кислорода на природу гидроксильной группы, то же можно сказать о влиянии водорода и кислорода на основной характер азота, азота на повышение температуры кипения хлорпроизводных, о способности нитрогруппы связывать металл²⁰.

6. Сравнение физических свойств. О значении этого метода упомянем очень кратко. Он опирается в основном на данные о связях между структурой и физическими свойствами, например кристаллическими формами, точками кипения, светопреломляющей

¹⁸ См. примечание 16.

¹⁹ Ссылка на т. II, стр. 171, где говорится о малых величинах теплот нейтрализации гликоколя, аланина и амидобензойной кислоты, на основании чего делается заключение о существовании дополнительного процесса «внутренней нейтрализации».

²⁰ Каждое из приведенных в этой фразе положений подкрепляется большим числом примеров из материала обоих томов книги.

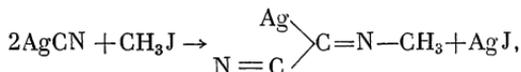
способностью ²¹, удельным объемом. Вероятность правильного заключения в этом случае зависит от числа изученных случаев. Достоверные данные этот метод дает только тогда, когда установленное соотношение опирается на глубокое знание природы свойств, например, это касается связи между структурой и оптической активностью.

После того как были рассмотрены способы установления структуры и оценена достоверность выводов, опирающихся на каждый способ, следует обратиться к краткому описанию перегруппировки атомов в молекулах. Под этим термином объединяются обычно два явления: во-первых, переход одного тела в другое, изомерное ему (например, роданалил переходит в аллигорчицное масло); во-вторых, этот же термин используется для описания того явления, когда в результате реакции появляется продукт, отличный от того, который можно было бы ожидать на основании принципа 2 (принцип минимума изменения при превращении.— *P. Д.*). В последнем случае может оказаться, что имеет место точно такое же превращение нормального продукта (так, если этот переход не происходит с продуктом в условиях реакции, он может наступить в результате сотрясения, которое сопровождается *status nascens*) (состояние рождения.— *P. Д.*). Можно предположить, однако, что эта реакция вообще идет совершенно иначе, чем требует принцип 2; и в процессе превращения происходит разрыв такого количества связей, которое превосходит минимальное (например, карбиламин из иодистого серебра и иодистого алкила ²²). До сих пор не существует достаточных средств отличить первый тип превращения от второго, поэтому мы будем принимать во внимание оба и рассмотрим сначала общие моменты.

По глубине происходящих изменений перегруппировки можно разделить на такие, при которых меняется тип связи (например, азотная связь переходит в углеродную: $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ в $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$) и при которых характер связи сохраняется и изменяется лишь способ присоединения (например, тройная связь углерод — азот переходит в двойную).

²¹ Ссылка на статью: *J. W. Brühl. Die Beziehungen zwischen der physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.— Ber., 1880, Bd. 13, S. 1520.*

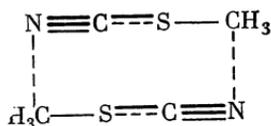
²² Имеется в виду следующий процесс:



который идет вместо простого взаимного обмена (т. I, стр. 225).

Наконец, существуют такие перегруппировки, для которых структурная формула не дает никакого представления о возможном процессе, поскольку способ связи остается неизменным и происходит только небольшое изменение положения отдельных атомов (например, правая винная кислота переходит в неактивную форму).

Объяснение перегруппировки следует искать в том, что две молекулы превращающегося соединения так действуют друг на друга, что появляются требуемые связи:



Здесь: \equiv — неизменная связь; --- — рвущаяся связь; --- — образующаяся связь.

Возможно и присоединение или последующее отщепление посторонних веществ, влияющих на переход. Так, вероятно, подциан действует на KNCN , переводя его в KOCN ²³.

Может иметь место и действие ускорителей, облегчающих реакцию, например, бромистый алюминий переводит $\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ в $\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$. Важно, однако, при этом определить ту основную тенденцию, под действием которой происходит превращение. Если теплоты образования обоих изомеров неизвестны, то остается только сравнивать превращения с реакциями и при этом достигается, если не полное объяснение, то по крайней мере дополнительное фактическое подтверждение.

²³ Здесь Вант-Гофф ссылается на работу: *A. Vannow. Ueber isomeres Kaliumcyanat.*— *Ber.*, 1871, Bd. 4, S. 253, где показано, что изомеризация $\text{KNCN} \rightarrow \text{KOCN}$ проходит под влиянием JCN . В процессе реакции, как предполагает автор, это вещество присоединяется и затем вновь отщепляется.

Осмотическое давление и химическое равновесие *

Нобелевская речь

Несмотря на то что исследования, о которых я собираюсь говорить, были выполнены 15 лет назад, я начну с описания ранее полученных результатов — тех, которые по существу послужили основой моих собственных работ. Речь идет о тех исследованиях, которые были посвящены экспериментальному определению осмотического давления.

Что представляет собой осмотическое давление? Когда раствор, например сахара в воде, отделяется от чистого растворителя — в этом случае от воды — при помощи мембраны, которая пропускает сквозь себя воду, но не сахар, то вода прокладывает себе путь сквозь мембрану в раствор. Естественно, что этот процесс приводит к возрастанию давления с той стороны мембраны, на которую проникает вода, т. е. со стороны раствора.

Это давление и есть осмотическое давление.

Именно благодаря осмотическому давлению сок дуба поднимается к самым верхним веткам. Существование этого давления было известно еще в начале XIX в., однако только несколько более чем 20 лет назад это явление стало объектом точных измерений. Осмотическое давление было впервые определено в 1877 г. ботаником Пфёффером при помощи мембраны, удовлетворяющей следующим трем условиям: она была проницаема для воды, непроницаема для сахара и противостояла отнюдь не слабому давлению, действующему на нее.

И действительно, осмотические силы оказались неожиданно большими: в 1%-ном растворе сахара они достигают не менее чем $\frac{2}{3}$ атм.

Таким образом, Пфёффер определил осмотическое давление, однако оказался не в состоянии выяснить взаимосвязь между его величиной и концентрацией раствора, его температурой и т. д. Он поставил эту задачу перед известным физиком Клаузиусом из Бонна, но и этому ученому не удалось найти какие-либо закономерности. Результаты Пфёффера поэтому оставались в специальной ботанической статье и, таким образом, не привлекли внимания ученых других областей знаний.

* Лекция, прочитанная Вант-Гоффом в Королевской Академии наук в Стокгольме 13 декабря 1901 г.— Nobel Lectures Chemistry, 1901—1921. Elsevir, 1966. (Перевод Л. П. Петрова.)

Важность решения рассматриваемой проблемы становится очевидной, если вспомнить исключительную роль, которую играет осмотическое давление в жизни растений и животных. Действительно, мембраны клетки пропускают воду, но не вещества, растворенные в клеточной жидкости. Поэтому в клетках может возникнуть осмотическое давление. На значение осмотического давления для жизни растений, в частности, обратил внимание ботаник Гюго де Фриз: подобное давление должно существовать в клетках растений, иначе они будут высыхать; другими словами, оно необходимо для роста.

Таким образом, растения высыхают, не только когда теряют воду путем ее испарения, но и в тех случаях, когда они окружены водным раствором обычной соли, хлорида калия, хлорида магния, сахара или других веществ, и этот раствор характеризуется более высоким осмотическим давлением; в то же время растения не увядают, если осмотическое давление раствора ниже. Критическая точка может быть с высокой точностью определена с помощью микроскопа, и именно таким путем де Фриз нашел метод расчета концентрации раствора, имеющего одинаковое осмотическое давление с осмотическим давлением клеток растения, т. е. раствора, «изотонического» с ними.

Дондерс и Гамбургер вслед за этим установили, что не меньшую роль осмотическое давление играет в жизни животных. Жизнь высокоорганизованного животного поддерживается или угасает в зависимости от количества в крови эритроцитов. Последние представляют собой клетки, которые по отношению к осмотическому давлению жидкости, окружающей их, ведут себя так же, как клетки растения, т. е. если внешнее осмотическое давление слишком велико, то имеет место процесс, подобный увяданию. Вместе с тем весьма характерно, что растворы, изотонические в этом отношении, являлись также изотоническими для клетки растения.

Наконец, осмотическое давление имеет весьма важное значение в химии, так как наряду с другими явлениями оно может быть непосредственно связано с химическим сродством. Например, можно представить, что природный гипс, имеющий формулу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, связывает кристаллизационную воду почти таким же образом, как клетка растения удерживает воду внутри себя, и сила, с которой удерживается вода в гипсе, может быть измерена так же, как де Фриз определил осмотическую силу клеток. Если кусок прозрачного селенита помещать последовательно в водные растворы какого-либо вещества возрастающей концентрации, то в конце концов может наступить момент, когда гипс больше не

будет удерживать свою воду, а отдаст ее в раствор с ббльшим осмотическим давлением: «он увядает». Сила, с которой гипс связывает свою воду, может быть поэтому измерена прямо из осмотического давления.

На этом можно закончить описание ранее проведенных исследований.

При последующем изучении явлений в указанной области был открыт закон, вокруг которого сосредоточилась работа, удостоенная настоящей премии.

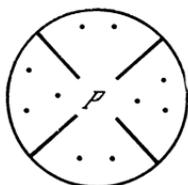


Рис. 1

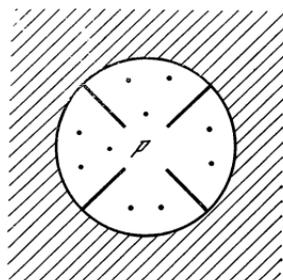


Рис. 2

Было установлено, что в достаточно разбавленных растворах осмотическое давление эквивалентно давлению газа, т. е. давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если его рассматривать как газ. В какой-то степени это очевидно. Если представить, что давление газа P является результатом давления молекул и их столкновений со стенками (рис. 1), то подобным же образом можно представить, что осмотическое давление p является результатом столкновения растворенных молекул с полупроницаемой мембраной (рис. 2), окруженной растворителем (на рисунке заштрихованная область).

Однако, независимо от какой-либо гипотетической концепции о причине этого давления, было установлено, что при одних и тех же условиях, т. е. при том же числе молекул в том же объеме и при той же температуре, давление также имеет одинаковое значение. Математически это может быть выражено равенством

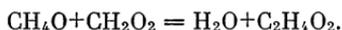
$$p = P, \quad (1)$$

т. е. осмотическое давление равно давлению газа. Из этой формулы можно вычислить теоретическое значение, найденное Пфёффером: $\frac{2}{3}$ атм для 1%-ного раствора сахара.

Вместе с тем было выяснено, что относительно небольшая группа растворов (все водные) кислот, оснований и солей, которые известны как электролиты, например растворы хлоридов натрия или калия (т. е. большей частью те, которые исследовались в самом начале), представляли собой исключение. Для этих растворов закон неприменим. Их осмотическое давление в i раз больше теоретического значения, в связи с чем для этих исключений некоторое время применялась следующая формула:

$$p = iP. \quad (2)$$

Позже мы вернемся к этому моменту. В случае неэлектролитов данная формула преобразуется в уравнение (1), поскольку для них $i=1$. Применим теперь основное соотношение и рассмотрим так называемое химическое равновесие. Необходимо различать полные и неполные химические реакции, в соответствии с их конечными продуктами. После взрыва динамита невозможно обнаружить ни малейшего следа исходного вещества. Эта реакция является полной. В других случаях, однако, реакция прекращается до достижения полного превращения, например в том случае, когда метанол и муравьиная кислота превращаются в воду и метилформиат по уравнению



Подобная же формула может быть также составлена для взрыва динамита. В приведенной реакции образуется не более $\frac{2}{3}$ возможного количества всех продуктов правой части уравнения. Причиной этого является то обстоятельство, что в процессе реакции не только имеет место образование метилформиата и воды, но, наоборот, метанол и муравьиная кислота снова образуются из воды и метилформиата. Это может быть отражено в формуле, если вместо знака равенства применить знак обратимой реакции:



Подобные превращения, следовательно, происходят в любом направлении, а конечное состояние называется химическим равновесием.

Законы, управляющие этим химическим равновесием, для случая растворенных веществ могут быть выведены с использованием основных уравнений для осмотического давления.

Первое из них

$$\text{для неэлектролитов } \sum n \log p = K, \quad (3a)$$

для электролитов $\Sigma n i \log p = K$ (3б)

определяет количество продукта, которое будет образовываться в данном объеме из определенных количеств реагирующих друг с другом веществ при условии, если известна единственная так называемая константа равновесия K .

Так как для случая электролитов в формулу входит константа i , мы увидим, что эта величина играет важную роль в соответствующих законах равновесия.

Во втором законе

$$\frac{dK}{dt} = \frac{W}{2T^2} \quad (4)$$

мы имеем дополнительный фактор, влияющий на равновесие, а именно температуру T (так называемую абсолютную температуру). W — количество тепла, выделяющегося во время реакции.

Наконец, в последней формуле

$$K = -\frac{A}{2T} \quad (5)$$

учитывается также количество работы, затрачиваемой во время химической реакции, например, в результате взрыва динамита, причём это количество связано с константами равновесия.

Вслед за этим кратким математическим экскурсом обратимся теперь к некоторым результатам, которые были впоследствии получены при помощи указанных формул.

I. Теперь легко определить молекулярный вес растворенных веществ. Пятнадцать лет назад было возможно определить только молекулярные веса газообразных веществ. С помощью осмотического давления стало возможным определять также молекулярные веса растворенных веществ. Однако для определения молекулярных весов подходят не только жидкости. Кроме них, с растворами сравнимы гомогенные смеси, т. е. изоморфные смеси твердых веществ, и поэтому законы осмоса могут быть распространены на твердые вещества. Следовательно, стало возможным определять молекулярные веса не только в газообразном, но также в жидком и твердом агрегатных состояниях. Проблема определения молекулярного веса, таким образом, в некоторой степени решена.

Результаты очень интересны. Распространено мнение, что при переходе из газообразного в жидкое состояние некоторые молекулы газа соединяются, образуя жидкую молекулу, и что молекулы

в твердом агрегатном состоянии состоят из еще больших комплексов. В действительности, однако, ситуация весьма проста. Фактически только в исключительных случаях и только в твердом и жидком агрегатных состояниях были обнаружены молекулы, состоящие из двух молекул газа вещества, тогда как пока не найдено какое-либо вещество, которое наверняка представляло бы агрегаты из трех молекул газа.

II. Уравнение (2) оказалось первым критическим моментом в теории. Я бы не имел удовольствия читать эту лекцию, если бы проф. Аррениусу не удалось показать причины имеющих место исключений и возможности преобразования уравнения (2) в (1).

III. Нам нет необходимости более детально рассматривать уравнение (3а). Оно в основном совпадает с законом действия масс, сформулированным двумя норвежцами Гульдбергом и Вааге, за исключением констант i , n (число молекул, участвующих в реакции).

IV. Уравнение (4) связывает константу химического равновесия K с количеством тепла W , выделяющегося при реакции. Это, конечно, может быть проверено экспериментально и, действительно, было подтверждено опытным путем.

Вывод из указанного закона показывает, как химическое равновесие зависит от температуры, а именно каким образом по мере повышения температуры большая часть соединения образуется за счет другого, или наоборот. Это правило может быть сформулировано следующим образом: при низкой температуре можно ожидать большего выхода того продукта, образование которого сопровождается выделением тепла.

Действительно, в большинстве случаев равновесие при обычной температуре настолько сильно смещено в пользу тех продуктов, которые расположены по одну сторону химической формулы, что нельзя определить каких-либо следов химических продуктов в другой ее части. Примером этому является образование воды из смеси кислорода и водорода, так называемого оксигородного газа. При обычной температуре равновесие столь заметно смещено в сторону образования воды, что оксигородный газ вообще не может быть обнаружен. При более высоких температурах равновесие смещено в сторону образования газа; устанавливается измеряемое равновесие между водой, кислородом и водородом. Указанная выше формула, таким образом, охватывает процессы диссоциации, которые изучались Девилем и Дебре.

V. Только совсем недавно стало возможно экспериментально проверить уравнение (5). Бредиг и Кньюпфер определили K из

равновесия, а также химическими методами — работу, затрачиваемую во время реакции.

В заключение — необходимое замечание. В то время как применение законов осмоса оказалось весьма плодотворным в области химии, также полностью была подтверждена фундаментальная роль осмотического давления в жизни животных и растений, что де Фриз и Дондерс подчеркивали 15 лет назад. Определение осмотического давления и связанного с ним понижения точки замерзания раствора часто имеет важное значение в физиологии и медицине, например при изучении болезней. Однако необычное открытие, сделанное совсем недавно Лебом, является наиболее существенным по сравнению с другими. Этот ученый изучал проблемы оплодотворения, что исключительно тесно связано с вопросом жизни, и установил, что яйца морского ежа могут развиваться как результат временного действия специфического осмотического давления, вызванного растворами хлорида калия, хлорида магния, сахара и других веществ.

Приложение 3

Развитие точных естественных наук в девятнадцатом веке *

...При обозрении наук, касающихся мертвой природы, я буду придерживаться следующего принятого мною их подразделения. Считаю нужным прежде всего упомянуть, что хотя главный момент в величественном развитии науки есть следствие практической пользы, приносимой ими, однако известно, что одно только прямолинейное преследование практической цели в конце концов затрудняет ее достижение. Разделение труда сделалось необходимым, и именно в девятнадцатом столетии оно сильно подвинулось вперед: при этом, с одной стороны, стремятся к широкому развитию чистого знания, не обращая внимания на практическую пользу, с другой, наоборот, ставят на первый план одну только прикладную часть,

* Речь, произнесенная на 72-м съезде Общества немецких естествоиспытателей и врачей в Аахене в 1900 г.: *Über die Entwicklung der exakten Wissenschaften im XIX Jahrhundert.*— Vortrag, gehalten auf der 72 Naturforschersammlung zu Aachen. Leipzig, 1900. Впервые была опубликована на русском языке в Журнале Русского физико-химического общества, 1900, т. 32, вып. 9, отд. II, стр. 163—173.

это и есть общеизвестное разделение наук на теоретические и прикладные.

Когда дело касается истории развития науки, как в настоящем случае, первое место должно принадлежать теории. Не потому, конечно, что мы исключительно обязаны ей наиболее существенными успехами; изобретение парового двигателя, например, отняло у теоретической науки наилучшие ее задачи и доставило ей самой наилучшие вспомогательные средства,— но потому, что теоретическая наука стоит вне зависимости от случайной пользы и, очевидно, может достигнуть всесторонней законченности, с которой соединяется понятие о развитии в самом широком смысле слова.

Затем сама область наук, служащих «чистому знанию», должна еще подвергнуться дальнейшему расчленению. С одной стороны, цель знания может быть общая, например изучение электричества, занимающего довольно независимое положение среди ближайших к нему отделов физики, но сохраняющего с ними связи, как предмета естествознания; наоборот, цель изучения может быть прямо обращена к конкретному, встречающемуся в природе, например, изучение минералов. Следовательно, мы должны отделить общие науки от конкретных (специальных), чтобы далее представить обзор развития только первых, придерживаясь следующего подразделения.

I. Три основные науки математики, почти непосредственно соприкасающиеся с тремя основными понятиями о величине, пространстве и времени. Это будут:

А. Наука о величине: анализ, обнимающий арифметику, алгебру и высший анализ.

Б. Наука измерений: геометрия.

В. Механика, которой мы сначала дадим определение как науке о силе и движении и в которую, следовательно, время войдет как новый фактор.

II. Две экспериментальные науки естествознания:

А. Физика и Б. Химия.

Очевидно, главное в развитии этих общих наук естествознания заключается именно в общих основных положениях, к которым они привели; в то же время новые методы, обогатившие эту область знаний, какое бы значение ни имели, по необходимости в нашем схематическом изложении должны отойти на задний план; таким образом, многие громкие научные имена будут отсутствовать в этом очерке.

На основании изложенного очень упрощается разбор наук, касающихся понятий о величине и размерах, короче

сказать, математики. Чтобы показать, как бесконечно много было сделано в девятнадцатом столетии в этой области знания и какой живой благодарностью обязана ему вся человеческая наука, мне достаточно назвать имена Абеля, Буке, Брио, Коши, Дирихле, Гаусса, Якоби, Куммера, Понселе, Римана, Штейнера, Вейерштрасса и др. Общие основные начала этих наук высказаны были в начале столетия и благодаря их идеально простому строю в существенном остались неизменными. Первый общий, основной, переворот, которым мы обязаны истекающему столетию, совершился в области механики. Она была главным образом наукой, занимающейся силой и движением, а превратилась в науку о работе, или энергии¹. Таким образом, в механике коренится уже великое открытие девятнадцатого века, закон сохранения работы. И именно потому, что этот закон так глубоко проникает в одну из наших трех основных наук, он приобретает такое широкое значение для всего знания.

В истории открытия этого закона мы обратим внимание только на то, что это открытие происходит не в области механики, хотя, строго говоря, сущность закона заключается в основных уравнениях этой науки. Открытие закона сохранения работы лежит главным образом в области физики, но, по удивительному стечению обстоятельств, было сделано не физиками, а врачом И. Р. Майером, пивоваром Джоулем, инженером Комдингом и в особенности Гельмгольцем, бывшим в то время физиологом. Так как при обозрении физики мы должны будем вернуться к этому основному положению, то здесь мы постараемся лишь указать влияние его на общие основные законы механики. Эти последние выражались Лагранжем двумя уравнениями, из которых одно служило для явлений движения, другое для состояния покоя или равновесия.

Прежний неудобный способ вывода этих уравнений и их не вполне ясное содержание остались в моей памяти со времени моего пребывания в Политехникуме. Благодаря основному закону, что количество работы не может измениться, основные уравнения получают такой простой вид, что даже можно решиться объяснить их содержание перед неспециалистами. Сам закон гласит так: общее количество работы неизменно. Надо только помнить, что работа или работоспособность может проявляться в двух видах: в виде движения, например, текущая вода, которая

¹ В дальнейшем изложении я употреблю для большей ясности слово «работа».

может двигать мельничное колесо, или совсем в другом виде, например, гирия, приводящая в движение часы, где, очевидно, работоспособность находится в связи с тяжестью, т. е. с некоторой силой. Значит, если мы будем говорить о работе движения (о живой силе) и о работе силы (потенциальной энергии) — то закон гласит так: сумма работ движения и силы остается неизменной. Значит, если дело идет о возникновении (или изменении) движения, мы имеем равенство: приобретенная работа движения равна потерянной работе силы, что отвечает основному уравнению Лагранжа для движения.

Если дело идет о покое (или о неизменном движении), следовательно, о равновесии, то мы имеем: потерянная сила равна нулю, что отвечает другому основному уравнению равновесия.

О трех основных науках мы, следовательно, можем вообще сказать, что в конце девятнадцатого столетия они представляют образец совершенства, которое может считаться последним словом этих наук.

Переходя к обзору опытных наук естествознания — к физике и химии, я прежде всего должен указать на то, что в области основных наук математики, при делении их на три части соответственно нашим трем основным понятиям о величине, пространстве и времени, можно было между ними провести вполне строгие границы; но такой границы почти невозможно провести между физикой и химией. Еще недавно мне пришлось слышать, как один из наших выдающихся химиков высказывал мнение, что Лавуазье и Бунзен не были химиками, но физиками. Бунзен, как известно, следующими словами выражал внутреннюю связь между обеими науками: «Химик, который в то же время не физик, есть ничто». Я не стану пытаться разьединить эти науки каким-нибудь определением, скорее постараюсь выставить на вид, что их нераздельность, по всей вероятности, обусловлена природой вещей. Отвлеченные основные науки поддаются удобному для нас определению, наоборот, по отношению к экспериментальным наукам естествознания мы связаны предметом наблюдения и, согласно нашему общему (механическому) воззрению на явления природы, едва ли можно ожидать строгого деления. Но есть обстоятельство, которым я хочу воспользоваться, как путеводной нитью, при изложении истории развития физики и химии, а именно двусторонним изучением явлений природы: с одной стороны, изучалась сила, с другой — материя. Согласно этому, физика — главным образом наука об изменении силы или, вернее, соответствующего ей вида работы, а химия — наука об изменениях материи.

Если с этой точки зрения мы обратимся сначала к физике, следовательно, в сущности, к задаче изменения сил природы или соответствующих им видов работы, то все научные приобретения девятнадцатого века можно просто приурочить к той основной мысли, что все, происходящее в природе, объясняется чисто механическими явлениями движения и проявлениями силы.

Если такое положение верно и если все проявления природы, как свет, звук, теплота, электричество и магнетизм, хотя воспринимаются нашими чувствами, как нечто особенное, но в сущности представляют лишь различный род движения, то является возможным превратить эти явления друг в друга и даже в осязательное движение. Точное установление полной возможности такого всестороннего взаимного превращения видов работы я бы отметил как первое великое приобретение истекающего столетия в этой области. Из числа многих исследователей, содействовавших этому открытию, первое место, несомненно, принадлежит Фарадею; своей непоколебимой вере в это положение он обязан большей частью своих удивительных успехов. Едва ли нужно присовокуплять, что это взаимное превращение видов работы находит в ежедневной жизни ценное применение: так, паровая машина превращает теплоту в движение, динамомашинка превращает ее в электричество, которое, в свою очередь, служит отличным способом отопления или источником света или, превращенное в магнетизм, двигает вагоны электрической железной дороги, возвращаясь таким образом к состоянию движения.

Второе важное открытие непосредственно стоит за первым: это — упомянутый уже закон сохранения работы, по которому лишь изменяется вид работы, а не количество ее. Количество работы является как бы неподвижным полюсом в круговороте явлений; возможная производительность работы может служить мериллом всех явлений природы (Гаусс, Оствальд). Например, теплота, потребная для нагревания килограмма воды от 0 до 1°, отвечает работе, необходимой для поднятия 425 килограммов на 1 метр высоты.

Третий важный шаг вперед был достигнут, когда был получен ответ на поставленный затем вопрос: если наблюдаемые явления природы могут превращаться друг в друга и если верен закон о количестве работы, управляющий отношениями между исчезающим и произошедшим, то в каком смысле совершается тогда превращение? Факты, послужившие основанием к ответу на этот важный вопрос, можно сказать, общеизвестны, например, в железной палке превращение теплоты не может проявиться в таком виде, чтобы одна половина палки становилась теплее, а

другая холоднее; наоборот, такая разница температур стремится выравняться. Тем более заслуживают удивления те следствия, которые вывели из этого факта, во-первых, Карно и Клаузиус: выраженные сначала как второй основной закон термодинамики, они постепенно приобрели как в области физики, так и вне ее огромное значение, так что по своей обширности и плодотворному влиянию этот закон может стать рядом с законом о сохранении работы. Я не решаюсь точно изложить сущность этого закона и удовольствуюсь тем ясным, почти самим по себе понятным выражением, приданным ему Гельмгольцем. Последний приходит к заключению, что происходящее превращение своим стремлением к осуществлению преодолевает встречающееся ему, хотя бы незначительное, сопротивление и этим производит работу. Выделяющаяся «с в о б о д н а я р а б о т а» служит мерилom совершившегося превращения и во многих случаях может быть вычислена заранее.

При всей общности этого закона, он привел к важным результатам, он показал, например, что в паровой машине — хотя бы самой совершенной — только небольшая часть сообщаемой котлу теплоты может перейти в работу; при существующих условиях обыкновенно только 20% тепла переходит в работу, а остальные 80% становятся свободными.

Мы теперь рассмотрим последний главный момент, и опять в связи с определенным, вытекающим из предыдущего вопросом: допустив возможность превращения по трем изложенным принципам, какова будет скорость его осуществления?

Здесь мы касаемся разившихся в девятнадцатом столетии представлений о внутренней сущности явлений природы. Возьмем пример: пусть в атмосфере, хотя бы вследствие взрыва, произойдет местное увеличение давления; на основании предыдущих принципов наступившая разница давлений будет стремиться выравняться, и, как известно, излишек давления будет передвигаться по атмосфере, постепенно ослабевая, в виде звука. Скорость передвижения этого явления на основании упомянутых принципов нельзя узнать. Если, однако, имеется определенное представление о природе звука, — известно, что звук есть колебательное движение, распространяющееся в упругой среде, в воздухе, то можно вычислить, как это сделали Ньютон и Лаплас, что скорость звука в секунду равняется 330 метрам, в полнейшем согласовании с наблюдением.

Но для других явлений природы пока еще не имеется столь удовлетворительного объяснения. Что звук есть колебательное движение, является не только предположением, но и действительностью. В других областях физики были возможны только пред-

положения о сущности явлений, которые, однако, уже дали блестящие результаты. В общих чертах так называемое кинетическое воззрение приводит к тому, что мы в окружающем должны различать материю и эфир; первая состоит из чрезвычайно маленьких, вполне упругих частичек, различных для каждого тела, второй образует всюду находящуюся, все проникающую среду. Частицы — носители всеобщего притяжения, проявляющего себя, между прочим, в силе тяжести; кроме того, частицы обладают небольшим движением, прерываемым толчками, что соответствует нашему понятию о теплоте. Эфир представляет путь для явлений лучеиспускания, как, например, для света.

При более близком знакомстве с этим предметом прежде всего обращают на себя внимание явления лучеиспускания, так как именно они в девятнадцатом столетии приобрели общее значение и всестороннюю законченность. Рассмотрим сначала развитие теории света. Если для Ньютона причиной света были световые тельца, выбрасываемые с большой скоростью, то, благодаря открытой Френелем в начале столетия интерференции, причиной света стало колебательное движение (уже предположенное Гюйгенсом), распространяющееся в миллион раз скорее звука и происходящее в эфире. Дальнейшее изменение этого воззрения сделалось необходимым для объяснения явления поляризации света: колебания, сначала происходящие по направлению движения (продольные), должны для поляризованного света происходить перпендикулярно к этому направлению (поперечные).

Значительный переворот произошел затем в этой области во второй половине столетия. Понятие об эфире как простой упругой среде, приспособленной для передвижения поперечных колебаний, оказалось не пригодным для объяснения отношений между светом, электричеством и магнетизмом; в самом деле, например, вещества, служащие наилучшими проводниками электричества, такие, как металлы, совершенно непроницаемы для света, и наоборот (например, стекло прозрачно, но представляет дурной проводник электричества). Эти и подобные отношения были особенно приняты в расчет Максвеллом, Гельмгольцем и Лорентцем, когда они стали допускать, что природа колебаний эфира электрическая. Эта, так называемая электромагнитная теория света отпраздновала первую победу тем, что дала возможность вычислить скорость света и, таким образом, оказалась достойной стать рядом с учением о звуке; только в этом случае основное понятие (о сущности света) недоступно прямой проверке. Гораздо больший успех ожидал эту теорию впереди. По электромагнитной теории свет представлял только частный случай именно электромагнитных колебаний эфира

с очень малым колебательным периодом, число колебаний которого в секунду, смотря по тому, относится ли оно к красному или фиолетовому свету, равнялось от 400 до 800 миллиардов. Следовательно, целая бесконечная область оставалась свободной как для более медленных, так и для более быстрых колебаний; здесь-то мы и встречаемся с величайшими открытиями истекающего столетия.

Несколько более медленные колебания, которые мы уже можем воспринимать, такие, как свет, ультракрасные, проявляют себя как тепло, это — тепловые лучи, какие мы получаем от солнца. Более быстрые колебания, которые для нас также невидимы, ультрафиолетовые, действуют химически, например, на фотографические пластинки, значит, это — химические лучи. Еще быстрее колебания будут, по-видимому, лучами Рентгена. Свойства их вполне соответствуют предсказанным Гельмгольцем для очень быстрых электромагнитных колебаний. Но важнее всех самые медленные колебания (число которых все же приблизительно 100 миллионов в секунду), исследованные Герцем и, несомненно, воспроизведенные прямо из электрических колебаний; они имеют все свойства света, только невидимого, и, как известно, применяются в телеграфировании без проводов.

Мы, следовательно, близки к предположению, что и свет может быть обусловлен электрическими колебаниями и именно движением находящихся в источниках света электрически заряженных атомов или ионов (обладающих, по новейшим понятиям, около $1/1000$ веса атома водорода). Это предположение получило блестящее подтверждение в открытом недавно так называемом явлении Зеемана.

Если изучение кинетики эфира может показать столь блестящий успех, то на долю кинетики вещества выпала более скромная роль, соответствующая той несравнимо более запутанной задаче, какой является до сих пор непреодолимая разница между одним веществом и другим. Появившееся еще до начала столетия несколько неопределенное воззрение на вещество как на совокупность маленьких, подвижных, взаимно притягивающихся упругих частичек приобрело более доступное пониманию выражение, когда эти частички в области химии стали строго определенными, в виде молекул, между тем как движение вошло в более близкое соотношение с температурой вследствие воззрения на теплоту как на один из видов работы. Благодаря трудам в особенности Крёнига, Клаузиуса, Максвелла, Ван-дер-Ваальса и Больцмана, кинетические представления достигли значительного прогресса в смысле выяснения наших понятий об агрегатных состояниях, в особенно-

сти в вопросе о природе газов, жидкостей и лежащего между ними критического состояния. Главный результат сосредоточивается на правиле соответственных состояний, пока еще являющемся эмпирическим, но все же найденном с помощью кинетики и подтвержденном во многих случаях. Согласно этому правилу, отличительные признаки между телами находятся в такой зависимости от трех основных величин: критической температуры, критического давления и критической плотности, что при знакомстве с этими величинами можно вычислить заранее большую часть свойств вещества, как, например, его плотность, упругость пара, температуру кипения и скрытую теплоту пара.

Следует заметить (особенно Оствальд настаивает на этом), что наши представления о сущности упомянутых явлений служат только вспомогательным средством для достижения поддающейся вычислению связи явлений. Так, уравнения Максвелла, относящиеся к явлениям, происходящим в эфире, устраняют необходимость изучения сущности самого эфира; так же как и закон соответственных состояний показывает нам дорогу вперед, не обращая особенного внимания на сущность вещества.

Переходя в область химии, мы прежде всего отметим, что к химии, при воззрении на нее как на науку, имеющую дело с превращением вещества, можно отнести затронутый уже вопрос об агрегатном состоянии материи; необходимо это сделать еще и по другим причинам.

Что касается качественных превращений вещества, принципиальное разделение тела на элемент и соединение осталось в полной силе. Только некоторые тела, считавшиеся в начале столетия элементарными, такие, как кали и натр, были разложены Дэви. Остальные, несмотря на повторявшиеся попытки в этом направлении (отметим особенно опыты Виктора Мейера с хлором), остались по-прежнему элементами. Убеждение, что если вообще они способны разлагаться, то для этого надо прибегнуть к новым, до сих пор неизвестным силам, получает все большее и большее право гражданства. Между тем число элементов значительно увеличилось (до 80) благодаря анализу, причем в этих исследованиях первое место принадлежит Берцелиусу, Бунзену и Рамзаю; но что особенно важно, это то, что элементы, как показали работы Ньюлэндса, Лотара Мейера и Д. И. Менделеева, стоят в такой тесной связи между собою, что есть возможность называть вперед недостающие члены системы элементов со всеми подробностями относительно их предполагаемых свойств; событие, часто срав-

ниваемое с предсказанным Лавуазье с помощью вычислений существованием планеты Нептун и открытием ее Галлеем. Относительно недостающих элементов Д. И. Менделеевым не было указано только место их нахождения, а потому заслуживают особенного упоминания факты открытия Лекоком де-Буабодраном, Клеменсом Винклером и Нильсоном галлия, германия и скандия, оказавшимися предсказанными Д. И. Менделеевым недостававшими элементами: экаалюминием, экасилицием и экабором.

Таким образом, если познание элементов достигло почти совершенной полноты, то, во многих отношениях, то же сделано и для соединений постепенно увеличивающейся сложности. Искусственное приготовление, синтез, по-видимому, может воспроизвести самое хитрое химическое соединение. Два раза являлась опасность для синтеза, в смысле приостановки его на пути развития, первый раз перед границей, отделяющей органические, или, иначе говоря, вырабатываемые организмом вещества от неорганических; это ограничение официально потеряло значение, когда Вёлеру удалось синтезировать мочевины. Затем синтез остановился было перед задачей приготовления оптически деятельных веществ, встречающихся исключительно в продуктах жизнедеятельности организмов; но тут выступил со своими исследованиями великий Пастер, поборовший это последнее препятствие; с тех пор мы во всех подробностях изучили пути, ведущие к разрешению этой задачи, и химики вполне убеждены, что когда-нибудь дойдут до клеточки, принадлежащей, как организованное вещество, уже к области биологии. Наибольшее значение имеет, по-видимому, синтез природных красящих веществ, таких, как ализарин (Гребе и Либерман), индиго (Байер), алкалоиды, конинин (Ладенбург), виноградный сахар (Эмиль Фишер). Не могли быть пока синтезированы белковые вещества и энзимы, которые являются как раз исключительно продуктами жизнедеятельности.

При количественном изучении превращений вещества главным результатом осталось основное положение, согласно которому количество каждого элемента было, есть и будет величиной постоянной (закон вечности вещества). Этот закон напоминает другой — о неизменяемости количества работы и, может быть, имеет с ним некоторую связь. В истекающем столетии упомянутый закон был применен довольно своеобразно: при допущении неизменяемых атомов оказалось возможным дать изображение взаимной связи этих атомов в соединениях (формулы строения). Установлению химического строения веществ была посвящена значительная часть химических исследований.

Если в руках Дальтона атомистическая теория была сначала лишь удобным средством для выражения химического состава с качественной и количественной стороны и позволила вывести существующие здесь весовые законы, то вместе с законом объемов Гей-Люссака и молекулярной теорией Авогадро атомистическая молекулярная формула легла в основание дальнейшего развития науки. Благодаря учению о сродстве, главным образом исследованиями Кекуле установлена взаимная связь атомов; а при помощи стереохимии оказалось даже возможным расположить их в пространстве; все это вполне согласуется с самыми незначительными видоизменениями соединений (изомерами), как существующими в природе, так и получаемыми искусственно. Особенно при этом привлекает к себе внимание открытие Митчерлиха, показавшего, что в тех случаях, где наши отвлеченные теории приводят к заключению о тождестве химического строения, наружная форма, форма кристалла, также весьма часто указывает на сходство, доходящее иногда до тождества: это — так называемый изоморфизм.

Наряду с распространением атомистической теории, развитие химии в девятнадцатом веке характеризуется перенесением физических приемов и основных законов в область химии, благодаря чему последняя почти всегда шла вперед и иногда приходила к основным переворотам в воззрениях. Напомним хотя бы только, что атомистическая теория обязана своим существованием употреблению вспомогательного средства физики — весов; применение оптических способов создало спектральный анализ благодаря трудам Бунзена и Кирхгофа; применение электрических способов привело к открытию теории электролитической диссоциации (Клаузиус, Аррениус).

Перенесение основных законов физики в область химии оказалось не менее плодотворным, хотя первые шаги в этом направлении были не совсем уверенны, что объясняется сложностью химических явлений. Так, Бертолле, Гульдберг и Вааге с большим или меньшим успехом приложили к химии учение об общем приращении и выяснили факт химического равновесия, заключающийся, как известно, в том, что всякое превращение может идти только до известного предела. Можно также указать на успехи в вычислениях, сделавшихся возможными благодаря введению понятия об активной массе. Вторая, тоже не вполне удавшаяся попытка применения к задачам химии закона сохранения работы была сделана Томсеном и Бертло; они предложили считать выделяющееся при реакции количество тепла мерилom сродства; это, конечно, является не вполне точным.

Если эти и подобные попытки были не вполне удовлетворительны, то только потому, что, согласованные со всей совокупностью фактов, они не строго согласовывались с каждым в отдельности; все же совместными усилиями математиков, физиков и химиков удалось создать для химии вполне прочное основание. Это основание — приведенный уже ранее так называемый второй главный закон механической теории тепла, применение которого к химическим явлениям было прежде всего сделано Горстманом, а затем Гиббс, Гельмгольц, Дюгем и другие дали ему дальнейшее развитие. К сожалению, изучение этого предмета трудно для химика, к которому и без того предъявляется столько разносторонних требований, потому, что предполагает довольно обширные математические и физические познания. По этим причинам задача физико-химика заключается в том, чтобы в возможно простой и понятной форме изложить те вполне верные основные положения, которые могут быть здесь выведены. Кое-что уже достигнуто в этом отношении.

1. Законы разжиженных растворов в применении к ним понятия об осмотическом давлении так же просты, как и законы разреженных газов, даже тождественны с ними.

2. Развивающаяся при реакциях теплота обуславливает перемещение химического равновесия при изменении температуры: образуется при понижении температуры то вещество, образование которого сопровождается выделением теплоты.

3. Понятие о средстве приблизительно тождественно с понятием о свободной работе; оно измеряется по количеству не развившейся теплоты, но развившейся электрической работы (электродвигательная сила).

Особенного внимания заслуживает последний закон. Систематическое определение количества свободной работы, от случая к случаю изменяющейся в зависимости от различных обстоятельств, могло бы доставить полнейший материал для точного предсказания хода реакций. Если бы собрание естествоиспытателей предлагало за решение задач премии, я предложил бы следующий вопрос:

«Систематически сопоставить все добытые в области химии экспериментальные и теоретические данные для определения свободной работы».

Обращаем, однако, внимание на то, что эти вновь введенные основные положения обнимают только область химического равновесия и не проливают света на вопрос о скорости химических реакций; разработку этого вопроса должно ждать от находящейся еще в зачаточном состоянии химической кинетики,

Наукам конкретным, или специальным, достаточно посвятить несколько заключительных слов. Эти науки предметом своего изучения берут в общем какую-нибудь отдельную часть окружающей нас природы.

Астрономия главным образом изучает то, что лежит вне нашей Земли.

Метеорология — то, что находится над твердой земной поверхностью.

География — самую эту поверхность.

Геология — то, что находится под ней.

Согласно историческому характеру этих наук, они следят за явлениями изо дня в день, чтобы с помощью общих наук связать их между собой и выяснить их значение. Величайшим торжеством этих наук служит возможность предсказания того, что совершится в будущем, и возможность узнать о том, что было в былые времена. Недоступные прямому наблюдению, таким образом, они проникают как в будущую жизнь, так и в прошедшую историю Вселенной.

Тесные рамки этой речи, само собой, не позволяют отдать хотя бы небольшую долю справедливости громадным успехам, достигнутым в этих столь важных областях знания в девятнадцатом столетии. По этой причине мы упомянем в заключение только о двух результатах, имеющих всеобщее значение.

Астрономия, особенно с помощью спектроскопа, показала нам, что в самых отдаленных мировых пространствах, откуда свет достигает до нас лишь в несколько лет, находятся те же элементарные вещества, как и здесь: железо, водород и более 20 других элементов; бесчисленные миры эти управляются теми же законами взаимного притяжения, какие нам известны и на Земле. Она при помощи вычислений предсказывает историю Вселенной в будущем, поскольку это касается хода больших мировых тел, и делает это с многоиспытанной достоверностью, граничащей почти с несомненностью.

Геология дает нам подобный же результат относительно далеко за нами лежащего прошлого Земли, разъясняет его и приходит к заключению, что, вопреки прежде распространенному в геологии мнению, начало образования Земли не сопровождалось никакими катастрофами; Земля в своем развитии подчинялась тем же законам, каким подчиняется и теперь и будет подчиняться до конца.

Отношение физической химии к физике и химии *

Согласно программе, я имею рассмотреть: «Общие принципы и основные концепции, которые связывают физическую химию со смежными науками, в связи с историей развития этой науки».

Позвольте мне начать с определения физической химии как науки, посвященной введению физических знаний в химию на пользу последней. Основываясь на этом определении, я позволю себе ограничить свою задачу отношениями физической химии к двум наукам, ее составляющим, — физике и химии.

Но и ограничившись этими отношениями (а их не только два)¹, я бы хотел еще более сузить свою задачу, чтобы, в духе этого Конгресса, привлечь Ваше внимание к широким обобщениям; я должен, таким образом, идти только по двум направлениям, отвечая на два вопроса, касающихся двух основных проблем химии:

I. Что дала физическая химия для наших представлений о веществе?

II. Что дала физическая химия для наших представлений о сродстве?

Небольшая таблица, которую я имею честь представить Вашему вниманию, дает возможность ответить на эти вопросы, обращаясь к истории развития нашей науки, которую я и намереваюсь проследить:

I. Представления о веществе

1. Лавуазье, Дальтон (1808).
2. Гей-Люссак, Авогадро 1811
3. Дюлонг, Пти, Митчерлих (1820).

II. Представления о сродстве

1. Бертолле, Гульдберг, Вааге (1867).
2. Берцелиус, Гельмгольц (1887).
3. Митчерлих, Спринг (1904).

* Речь, произнесенная на заседании секции физической химии на Международном конгрессе искусств и наук в Сан-Луисе (США) 22 сентября 1904 г.: *The Relation of Physical Chemistry to Physics and Chemistry*.— *J. Phys. Chem.*, 1905, v. 9, p. 81—93. Впервые была опубликована на русском языке в Журнале Русского физико-химического общества, 1906, т. 38, вып. 1, отд. II, стр. 3—9.

¹ Этому предмету я посвятил восемь лекций в Чикаго.

- | | |
|--|---------------------------------|
| 4. Фарадей (1832). | 4. Девиль, Дебрэ, Бертло. |
| 5. Бунзен, Кирхгоф (1861). | 5. Томсен, Бертло (1865). |
| 6. Периодическая система (1869). | 6. Горстман, Гиббс, Гельмгольц. |
| 7. Пастер (1853), стереохимия (1874). | |
| 8. Рауль, Аррениус (1886—1887). | |
| 9. Радиоактивность (Беккерель, г-да Кюри). | |

I. Физическая химия и наши представления о веществе. Концепции атомов и молекул

Говоря вообще, можно сказать, что первое применение физических знаний к развитию наших представлений о материи состояло главным образом в приложении физических методов и приборов к изучению свойств вещества. Так, действительно, и обстояло дело в физической химии в первом периоде ее существования.

Обозревая историю химии, мы должны будем признать, что один из первых и важнейших шагов был сделан при изучении физического свойства — веса и при введении для этой цели физического прибора — весов. Главным образом благодаря этому Лавуазье и явился великим новатором в химии; только благодаря тому, что химические превращения начали контролироваться весами, и удалось прийти к основным законам химии — закону сохранения веса и закону постоянных и кратных отношений. Эти законы были суммированы Дальтоном в плодотворном, хотя и гипотетическом представлении об атомах, утверждающем, как хорошо известно всем нам, что каждый элемент существует в виде маленьких неизменяемых частичек, тождественных для данного элемента, но различных для различных элементов.

Как изучение веса привело к идее об атомах, так и изучение других физических свойств — объема и плотности — привело к нашему представлению о молекулах. Эти молекулы, которые можно представить себе как созвездия атомов, являются необходимыми уже при дальтоновском представлении; но тогда еще нельзя было решить, например, для бинарных соединений, состоят ли они из двух или из двадцати атомов. Едва ли нужно упоминать, что затем Гей-Люссак, а особенно Авогадро на основании объемных отношений химически реагирующих газов пришли к заключению, что молекулы газов занимают при тождественных условиях равные объе-

мы. С тех пор мы имеем в руках надежный метод определения относительных весов таких молекул.

Подобно тому как изучение физических свойств, веса и объема привело к концепциям атомов и молекул, столь точно определенным, что относительные веса этих существностей представляют основные константы химии, так и дальнейшее изучение физических свойств привело к широким обобщениям относительно природы атомов и молекул, которые мы теперь очертим вкратце.

Свойства атомов

Что касается атомов, то я обращу Ваше внимание на четыре особенности, которые представляются мне фундаментальной важности. Во-первых, Дюлонг и Пти нашли, что физическое свойство, называемое теплоемкостью, приблизительно одно и то же для различных атомов, т. е. количество теплоты, требуемое для данного повышения температуры, почти не меняется для атомных количеств: оно одно и то же для 7 частей лития и 240 частей урана.

Во-вторых, Фарадей, изучая электрическую проводимость электролитов, т. е. водных растворов солей, нашел, что количества электричества, которые могут переноситься атомами, меняются как целые числа: например, от единицы для калия — к двум для цинка. Это основное свойство, дающее точнейшее выражение нашему представлению о валентности, получило от Гельмгольца чрезвычайно ясное выражение в допущении, что электричество, как и материя, состоит из атомов, положительных или отрицательных, и что материальные атомы способны с ними соединяться — калий с одним положительным, цинк с двумя, хлор с одним отрицательным — и переносить, таким образом, их при электролизе.

Третий великий шаг вперед был сделан при изучении света; это — тоже физическое свойство. Бунзен и Кирхгоф нашли, что при накаливании в газообразном состоянии каждый атом испускает определенный набор световых волн, производящий характерный местный спектр, который является точнейшим качественным признаком данного атома и служит, таким образом, в высшей степени плодотворным руководителем в деле открытия новых видов материи.

Последнее обобщение, которое я должен упомянуть, это — обобщение Ньюлэндса, Менделеева и Лотара Мейера, охватывающее все физические свойства вообще, утверждающее, что они варьируют вместе с возрастанием атомного веса по периодическому закону. Всего резче обнаруживается это для атомного объема, который проходит через максимальное значение при литии (7), натрии (23), калии (39), рубидии (85) и цезии (133). Соответст-

вующая периодичность наблюдается и для других свойств, например для валентности, т. е. способности соединяться с электрическими атомами, которая при указанных элементах проходит через единицу. Аналогичное явление наблюдается для температур плавления и кипения, которые для этих металлов в высшей степени низки.

Если бы моя программа до известной степени не исключала самых последних исследований, ограничивая меня лишь прошлым нашей науки, то я должен был бы рассмотреть еще одно физическое свойство — радиоактивность, которая, по-видимому, также представляет собою свойство атомов. По крайней мере, я настоятельно обращаю Ваше внимание на то обстоятельство, что способность делать воздух проводящим электричество и характерный спектр, при посредстве которых открыт был радий, суть свойства физические.

Свойства молекул

Обращаясь к молекулам, я вкратце очерчу три главнейших обобщения. Первое — это открытие Митчерлиха, что аналогичное молекулярное строение отвечает аналогичной внешней кристаллической форме; это — так называемый изоморфизм. Позвольте мне прибавить, что едва ли существует более удовлетворительное доказательство правильности нашего взгляда на внутреннее строение материи, чем идентичность кристаллической формы различных квасцов, в которых мы признаем аналогичную внутреннюю структуру.

Второй шаг, до известной степени подобный первому, сделан был Пастером, который вывел диссимметрию в молекулярном строении из диссимметрии в свойствах, оптических и кристаллографических. Например, обыкновенная правовращающая винная кислота и ее левовращающий антипод обнаруживают эту диссимметрию как в оптическом вращении, так и в особой, так называемой энантиморфной, кристаллической форме. Предположено было, что эти молекулы имеют аналогичное строение, отличаясь одна от другой лишь, как правая рука от левой. Как хорошо известно, позднее было определено вероятное молекулярное строение и была основана стереохимия.

Третьим огромным шагом вперед было открытие способов определения молекулярных весов растворенных веществ. Путь к этому открытию проложило главным образом применение закона Авогадро к осмотическому давлению в связи с измерениями точек замерзания и упругостей пара, произведенными Раулем. Мы

можем теперь утверждать, что жидкое состояние вовсе не характеризуется высокой сложностью молекул. Далее, Аррениус ввел важное представление, которое в непосредственной связи с данным вопросом приводит к допущению существования ионов в электролитах, например присутствия отрицательно заряженных атомов хлора и положительно заряженных атомов натрия в растворе обыкновенной соли. К этому в высшей степени плодотворному предположению привело главным образом исследование физического свойства — электропроводности.

З а к л ю ч е н и е

Если после краткого суммирования свойств материи мы попытаемся заглянуть в ее природу, то мы придем к тому заключению, что материя не является сплошной, но построена из центров действия, обладающих, по-видимому, вечным существованием и меняющих лишь положение, которое они занимают; эти центры суть атомы. Они каким-то образом притягиваются и образуют молекулы; каким именно образом — сказать довольно трудно. Представление молекул наподобие планетных систем, с обыкновенным притяжением и центробежной силой в равновесии, исключается по той причине, что при абсолютном нуле отсутствует всякое движение. Отталкивательная сила, в которой мы нуждаемся, может быть электрической природы, и, таким образом, мы приходим к нашей комбинации материальных и электрических атомов. В этом представлении, действительно, заключается нечто привлекательное, и если мы примем для углерода, что он может соединяться с четырьмя одинаково заряженными электрическими атомами и удерживать их силой упругой природы, то мы придем, таким образом, к возможности равновесия и тетраэдральной группировке.

Затруднение я встречаю лишь в том, что незаряженный атом углерода, придя в соприкосновение с только что описанными ионами, должен отнимать от них половину их электрического заряда и, таким образом, валентность элементов может быть уменьшена на единицу. Самая недавняя гипотеза, что материя построена из одного только электричества, находится опять вне пределов этого доклада.

Позвольте мне теперь обратиться ко второй части моего предмета и коснуться задачи сродства; в самом деле, действие, которое удерживает атомы вместе, может быть вполне отнесено к сродству.

II. Физическая химия и наши представления о средстве

В то время как физическая химия в первом периоде своего развития была главным образом посвящена изучению физических свойств материи, второй и современный периоды характеризуются господствующим положением задачи средства.

Эта перемена в общем направлении нашей науки идет рука об руку с различием в способе работы: при разработке наших представлений о материи физическая химия ввела физические методы и приборы для изучения физических свойств, при разработке же наших представлений о средстве физическая химия ввела физические принципы.

Средство, рассматриваемое как сила

Вначале средство рассматривалось как сила, и в этом направлении естественно было считать химическим агентом ньютоновское притяжение. Так это и было, когда Бертолле, а с гораздо большим успехом Гульдберг и Вааге приложили законы действия масс к проблемам средства, сформулировав отношение, известное с тех пор под именем закона действующих масс, согласно которому средство пропорционально весу в единице объема.

В настоящее время, однако, нам хорошо известно, что средство обладает специфической природой и не зависит просто от веса; напротив, наименее тяжелые элементы, вообще говоря, наиболее активны. Берцелиус построил свою систему, основываясь на том представлении, что элементы имеют специфический электрический характер, положительный или отрицательный, и при соединении действуют электрическим притяжением. В этом направлении Гельмгольц сделал дальнейший шаг, введя количественные расчеты. Рассматривая электрические заряды, найденные из законов Фарадея, он указал на весьма большую важность того факта, что притяжение, например, между отрицательным зарядом хлора и положительным зарядом водорода далеко превышает гравитационное притяжение масс. Таким образом, этим путем нельзя еще получить удовлетворительного представления о средстве.

Сродство, измеряемое как работа

При дальнейшем развитии науки мысль исследователей приняла другое направление: занялись работой сродства, и, казалось, это было решительным шагом, когда Томсен и Бертло объявили, что теплота, выделяющаяся при химическом превращении, отвечает работе, которую может произвести сродство. В самом деле, как бы в подтверждение этого, во многих случаях априорное вычисление теплового эффекта реакции позволяло предсказать направление, в котором должен протекать процесс и которое определяется выделением тепла. Однако этот принцип, как бы он ни казался обоснованным, нельзя еще считать абсолютно надежным. В противоречии с ним, которое трудно обойти, стоят такие химические реакции, при которых поглощается теплота, например взаимодействие соляной кислоты и сернонатриевой соли.

Шаг, действительно приводящий к ясному и не встречающему возражений представлению о сродстве, был сделан при изучении так называемых обратимых химических процессов. Этот обратимый характер вряд ли нуждается в особом пояснении; его легко понять на примере. Убьем цыпленка и приготовим из него суп; было бы трудно вновь получить из него цыпленка. Это — потому, что приготовленный цыплячий суп необратим. Напротив, дав воде испариться или заморознуть, легко вновь получить воду.

На первый взгляд, химическое превращение не кажется обратимым. И, действительно, оно не всегда обратимо, например, взрыв ружейного пороха. Но исследования Бертло и Пеан де Сен Жюля над взаимодействием кислот и алкоголей и работы Девиля и Дебрэ над действием высокой температуры, доводящим до разложения даже воду, обнаружили, что многие химические процессы могут идти и в обратном направлении. Действительно, мы имеем типы процессов, в точности отвечающих испарению, например потеря паров воды гидратами; с другой стороны, известны процессы, отвечающие затвердеванию и плавлению, например распад двойных солей на их компоненты при определенной температуре, например при 77° для двойной уксусномеднокальциевой. Таким образом, аналогично физическим явлениям, мы имеем в этих обратимых химических процессах возможность равновесия; подобно тому, как мы можем иметь налицо одновременно воду и ее пар при максимальном давлении, возможно и сосуществование двух химически различных форм материи.

Такое обращение химического процесса может иметь место под влиянием температуры, электричества, света, давления. Возможность измерить сродство всего легче представляется в последнем случае,

как это предвидел Митчерлих. Я позволю себе взять примером гипс. Продажный жженный гипс, смешанный с водой, соединяется с нею. Мы знаем, что этот химический процесс может произвести давление и что этому процессу можно воспрепятствовать достаточным давлением и обратить его при помощи последнего, что и удалось Спрингу, который, применив давление, выделил серную кислоту из кислой сернонатриевой соли. В этих случаях возможно точно определить предельное давление, выше которого, например, выделяется серная кислота, в то время как давление ниже предельного уже преодолевается действием сродства. Если химический процесс протекает при давлении, лишь ничтожно меньшем того, которое может задержать процесс, т. е. практически при предельном давлении, то работа сродства при этом равна максимуму; и это количество всегда остается одним и тем же независимо от природы противодействующего агента, будь это электричество, свет или что-либо иное. Поэтому в этом максимуме работы мы имеем точную меру сродства.

Весьма счастливым совпадением явилось то обстоятельство, что такое представление о сродстве сделало возможным применение физического принципа, известного под именем второго закона термодинамики. Этот принцип возможно формулировать различным образом. Для моей цели достаточно будет указать, что он ограничивает возможность естественных процессов теми случаями, когда разница в напряжении уменьшается. Если, например, имеется разница давления в двух частях газа, то должно произойти движение, приводящее к выравниванию давления; если налицо разница температуры, то должен произойти соответствующий перенос теплоты. Замечательно, что столь простые необходимости, которые чувствуются сами собой, могут быть выражены сложными, точно сформулированными уравнениями, что сделано было Карно и Клаузиусом. Эти принципы впервые применены были в химии Горстманом. Затем уже при последовательном применении их к химическим проблемам Массье (Massien), Гиббсом, Гельмгольцем и другими получилась целая система отношений, касающихся проблемы сродства; я могу лишь вкратце указать на эти отношения.

1. Сродство может быть измерено как максимум количества работы, которую может произвести химический процесс. Равновесие имеет место, когда это количество равно нулю.

2. Закон действующих масс может быть выведен в хорошо обоснованной и несколько видоизмененной форме при ограничении его областью разреженных газов и разведенных растворов.

3. Принцип Томсена — Бертло принимает модифицированную форму в правиле, что понижение температуры вызывает образо-

вание системы, которая развивает теплоту. С этим правилом, например, находится в согласии тот факт, что при обыкновенных температурах вода является стойкой по сравнению с гремучим газом, при высоких же температурах это отношение извращается, как это и было показано Девилем.

4. Наконец, мы имеем правило фаз, указывающее, например, в каких случаях химические явления сравнимы с плавлением и затвердеванием и в каких — с испарением и сгущением.

Всего же замечательнее то, что мы получили возможность трактовать проблемы сродства способом, достойным абсолютного доверия; так что наши вычисления устанавливают контроль над экспериментом независимо от какого-либо допущения касательно природы сродства или материи, предполагаемой носительницы сродства.

Именной указатель

- Абель Ф. 247
Авогадро А. 29, 144, 148, 150, 151, 160, 181, 183, 207, 255, 258, 259, 261
Аншютц Р. 61
Армстронг Г. 27
Аррениус С. 24—26, 28, 29, 33, 34, 39, 41, 42, 93, 94, 110, 113, 133, 150—154, 156—159, 164, 166, 181, 195, 200, 244, 255, 259, 262
Аскана О. 67
Ауверс К. 65, 69, 70
Байер А. 23, 35, 50, 60—62, 67, 254
Банкрофт В. 39
Бартон Д. 67
Бейльштейн Ф. 35
Бекетов Н. Н. 116
Беккерель А. 259
Бекман Э. 68, 145
Бертло М. 9, 18, 50, 55—57, 76, 82, 91, 99, 106, 116, 137—139, 155, 226, 255, 259, 263—265
Бертолле К. Л. 168, 169, 255, 258, 263
Берцелиус И. Я. 13, 34, 199, 253, 258, 263
Бишоф К. 66
Блох М. А. 6
Богусский И. 102
Боденштейн М. 29
Бойль Р. 143
Больцман Л. 39, 126, 162, 252
Браконно А. 63
Бредиг Г. 29, 68, 119, 162, 171, 190, 244
Бремер К. 104
Брио 247
Буке 247
Бунзен Р. 211, 248, 253, 255, 259, 260
Бургаве Г. 7, 11
Бутлеров А. М. 9, 50, 53, 54, 82
Буханан Г. 91, 102
Бэкон Ф. 182
Бюис-Баллот С. Г. 19, 69
Вааге П. 29, 97, 102, 116, 244, 255, 258, 263
Вальден П. 36, 37, 41, 66—68, 73, 74, 182
Ван-Беммелен Р. 32
Ван-Девентер Ш. М. 171
Ван-дер-Ваальс Я. Д. 54, 171, 252
Ван-дер-Гаиде 171
Ван-Левен 171
Вейерштрасс К. 247
Велер Ф. 254
Вернадский В. И. 174
Вернер А. 70, 71, 85
Видеман Г. 155
Вильгельми Л. Ф. 98
Вильямсон А. 155
Винклер К. 35, 254
Вислиценус И. 19, 45—47, 50, 56—58, 60, 61, 65—68, 72
Воклен Л. 22, 63
Вриес де Х. 171
Вюрц А. 9, 12, 16, 17, 19, 50, 57, 60, 75, 198
Галилей Г. 188
Галлей 254
Гамбургер Г. 156, 240
Ганч А. 70, 71
Гаусс К. 247, 249

- Гей-Люссак Ж. Л. 143, 255, 258, 259
 Гельмгольц Г. 28, 93, 118, 119, 133, 247, 250—252, 256, 258—260, 263, 265
 Герман Ф. 56, 57, 77
 Гесс Г. И. 82
 Гиббс Д. В. 118, 119, 126, 128, 129, 135, 136, 170, 200, 256, 259, 265
 Гитторф В. И. 153, 157
 Глаубер И. Р. 168
 Голлеман А. Ф. 145
 Гольдшмидт Г. 69, 171
 Горстман А. Ф. 93, 118—120, 256, 259, 265
 Гофман А. 50
 Гребе К. 254
 Гульдберг К. 29, 97, 102, 116, 244, 255, 258, 263
 Гьельт Э. 35, 40
 Гуйгенс Х. 7, 251

 Дальтон Д. 37, 258, 259
 Дебрэ Г. 264
 Джоуль Д. 247
 Дирихле П. 247
 Дондерс Г. 17, 156, 240, 245
 Дэви Г. 13, 22, 30, 188, 253
 Дюбуа-Реймон Э. 167
 Дюгем П. 98, 119, 138, 256
 Дюлонг П. Л. 258, 260
 Дюма Ж. Б. 13

 Жерар Ш. 13

 Заксе Г. 67
 Зелинский Н. Д. 67

 Иергенсен С. М. 35
 Иориссен В. П. 171

 Кавендиш Г. 13, 194
 Кант И. 12
 Кариус Л. 48
 Карно С. 122, 250, 265
 Кекуле А. 9, 12, 14, 16, 46, 50, 53, 54, 73, 186, 198, 255
 Кипшинг Ф. 72
 Кирхгоф Г. 117, 255, 259, 260
 Клапейрон Б. 117, 118, 127, 133
 Клаузиус Р. 117, 118, 127, 133, 142, 153—155, 239, 250, 252, 255, 265
 Клеменс 254
 Кньюффер 244
 Кольбе Г. 57—59
 Кольрауш Ф. 154
 Комдинг 247
 Конт О. 12, 17, 77
 Косса В. 35
 Коэн Э. 6, 112, 171, 211
 Крёниг А. 252
 Кричевский И. Р. 122, 125
 Куммер Э. 247
 Кундт А. 31
 Курнаков Н. С. 34, 166, 176
 Кэли А. 77
 Кюри М. 259

 Лавуазье А. Л. 13, 248, 258, 259
 Лагранж Ж. Л. 247, 248
 Ладенбург А. 35, 61, 254
 Лаксман Э. 168
 Ландольт Г. 35, 42, 60
 Лаплас П. С. 248
 Ле Бель Ж. А. 16, 30, 52, 60, 61, 65, 71, 74
 Леб Ж. 167, 245
 Леблан Н. 188
 Левенгук А. 7
 Леверье У. 254
 Левинсон-Лессинг Ф. Ю. 175, 183
 Лейбниц Г. В. 32
 Лекок де Буабодран П. Э. 254
 Лемуан Ж. 104
 Ленц Г. Э. 159
 Ле Шателье А. 106
 Либерман К. 254
 Линней К. 12
 Ловиц Т. Е. 168
 Ломоносов М. В. 168
 Лоран О. 13
 Лорентц Г. 162, 251
 Лоссен В. 55

 Майер И. Р. 247
 Максвелл Дж. К. 126, 251—253
 Массье Ф. 118, 265
 Мейер В. 56, 69, 70, 145, 193, 253
 Мейер Л. 162—164, 253, 260
 Мейергоффер В. 32, 40, 171, 177
 Менделеев Д. И. 34, 35, 61, 76, 84, 102, 135, 138, 148, 253, 254, 260

- Меншуткин Н. А. 65, 76, 88,
91, 99, 100
Митчерлих Э. 29, 129, 255, 258,
261, 264
Михельсон В. А. 211
Муассан А. 39
- Назими Р.** 145
Наполеон 17, 34
Нернст В. 28, 29, 41, 160, 166,
181, 209
Нильсон Л. 84
Нойес В. 162
Нолле Я. 141
Ньюлэндс Дж. А. 253, 260
Ньютон И. 188, 199, 250
- Одеманн А.** 10
Оствальд В. 25—29, 38, 39, 41,
59, 66, 73, 76, 94, 102, 118, 145,
147, 155, 157, 159, 160, 162,
164, 166, 167, 182, 183, 186,
188, 194, 206, 209, 212, 213,
249, 253
- Партигтон Д. Р.** 128
Пастер Л. 47, 104, 259, 261
Патерно Э. 54, 145
Пеан де Сен-Жиль Л. 91, 99,
116, 264
Пелуз Т. 63
Пикеринг С. 27
Пичи С. 72
Планк М. 25, 31, 191
Понселэ Ж. 247
Потылицын А. Л. 138, 139
Поуп В. 72
Пристли Д. 13, 194
Пти А. Г. 258, 260
Пуассон С. 188
Пфеффер В. 29, 141—143, 239,
241
- Раковский А. В.** 128, 169
Рамази В. 35, 37, 39, 41, 76,
187, 208, 253
Рау А. 59
Рауль Ф. М. 37, 144—147, 151—
153, 155, 157, 163, 259, 261
Рейхер Л. 25, 26, 103, 133,
171
Рентген В. 252
Ретцус А. Ю. 41
Рикке Э. 162
- Риман Г. 247
Ричардс Т. 39
Розебом Б. 170
Рэлей Дж. В. 126
- Семенов Н. Н.** 93, 111
Сент-Клер Девиль А. 116, 117,
137
Смайлс С. 72
Спиноза Б. 7
Спринг В. 258
- Тамман Г.** 29
Тимирязев К. А. 194
Томсен Ю. 76, 82, 116, 137,
139, 226, 234, 255, 259, 263,
265
Торп Т. 35
Траубе М. 142
Трутон Ф. 208
- Уатт Д.** 188
Узилио И. 169
Уолкер Дж. 209
Уэвелл В. 12
- Фарадей М.** 249, 259, 260, 263
Ферсман А. Е. 172
Финдлей А. 208
Фиттиг Р. 61, 64
Фицджеральд Ф. 26—28
Фишер Э. 23, 28, 60, 61, 68,
74, 154, 193, 254
Франкланд Э. 50
Френель О. 251
Фриз де Г. 122, 142, 156, 157,
240, 245
- Харкурт Ф.** 102
- Шваб Г.** 103
Шееле К. 63, 194
Шилов Н. А. 113
Шифф Г. 77
Штейнер 247
Штоман Ф. 82
- Щукарев А. Н.** 119
- Эрленмейер Э. 48, 61
Эссон В. 102
- Юнг Т.** 208
Якоби Б. С. 247

Оглавление

Предисловие	5
Глава первая. Жизнь	7
Глава вторая. Стереохимия	45
Глава третья. Поиски новых путей	75
Глава четвертая. Химическая динамика	93
Глава пятая. От «химической динамики» к химической термодинамике	115
Глава шестая. Теория растворов	141
Глава седьмая. Солевые равновесия	168
Глава восьмая. Общие проблемы науки	178
Глава девятая. Итоги	196
 Литература	
Цитированная литература	214
Книги Я. Г. Вант-Гоффа, изданные на русском языке	222
Основная литература о Я. Г. Вант-Гоффе	222
 Приложения	
Приложение 1. «Воззрения в области органической химии». Заключительные замечания	224
Приложение 2. Нобелевская речь. Осмотическое давление и химическое равновесие	239
Приложение 3. Развитие точных естественных наук в девятнадцатом веке	245
Приложение 4. Отношение физической химии к физике и химии	258
Именной указатель	267

Роман Борисович Добротин,
Юрий Иванович Соловьев
Вант-Гофф

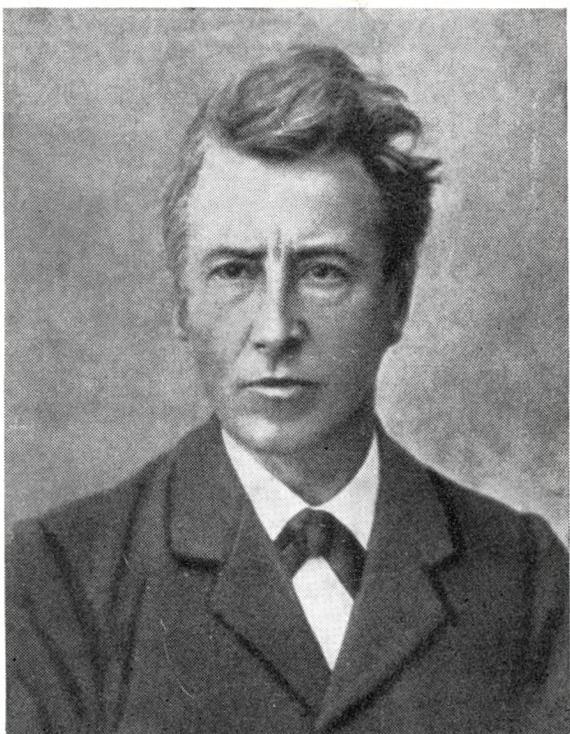
*Утверждено к печати
Редколлегией серии
«Научно-биографическая литература»
Академии наук СССР*

Редактор *Н. Г. Явкина*
Художественный редактор *Ю. П. Трапезков*
Технический редактор *П. С. Кашина*
Корректор *И. С. Няжницкая*

Сдано в набор 5/X 1976 г.
Подписано к печати 4/II 1977 г.
Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 1.
Усл. печ. л. 14,28. Уч.-изд. л. 14,5.
Тираж 3800. Т-03749. Тип. зак. 1339
Цена 1 р. 26 к.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Р. Б. Добротин, Ю. И. Соловьев • **ВАНТ-ГОФФ**



*Р. Б. Добротин
Ю. И. Соловьев*

ВАНТ-ГОФФ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»



ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГА:

Кукушкин Ю. Н., Бобоходжаев Р. И.

«ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ТРАНСВЛИЯНИЯ И. И. ЧЕРНЯЕВА»

Книга приурочена к пятидесятилетию со времени открытия И. И. Черняевым закономерности трансвлияния, являющейся руководящим принципом при целенаправленном синтезе координационных соединений. Открытие закономерности трансвлияния — одно из выдающихся достижений советской химической науки.

В книге рассматриваются исторические предпосылки открытия, излагается эволюция теоретических воззрений в этой области.

Монография рассчитана на широкий круг химиков различных специальностей.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресам: Москва, В-463, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»; Ленинград, Ц-110, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига»; Киев, ул. Ленина, 42; Новосибирск, 91, Красный проспект, 51 или в ближайший магазин «Академкнига».

Цена 1 р. 26 к.