

Савинкина Б. В.

С13 История химии. Элективный курс: Учебное пособие / Е. В. Савинкина, Г. П. Логинова, С. С. Плоткин. III М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. — 199 с: ил.

ISBN 978-5-94774-162-9

Данный элективный курс входит в образовательную область «Химия». Учебный материал изложен в соответствии с тематическим содержанием модульной структурой и включает уроки-консультации, уроки-дискуссии, уроки-конференции. Элективные курсы направлены на развитие универсальных способностей и формирование ключевых компетентностей и основаны на объединении нескольких видов познавательной деятельности — работа с новым материалом, эксперимент, обсуждение и самостоятельная работа, заканчивающаяся докладом или письменным отчетом.

В учебном пособии рассмотрены основные этапы становления химии как науки, начиная с древних времен до современных достижений. Показан вклад многих ученых в развитие науки, в том числе заслуги русских и советских ученых. Материал основан на школьных программах и направлен на выполнение стандарта общего образования. Может быть использован для предпрофильной подготовки, сопровождения базового профиля и расширения программы изучения химии.

Для старшеклассников и учителей общеобразовательных и спецшкол.

УДК 54
ББК 24я721.6

| | |
|--|-----------|
| От авторов | 6 |
| Часть 1. Ранний период развития химии | 7 |
| 1.1. Зарождение химии в Древнем мире | 7 |
| 1.1.1. Химические представления в древности | 8 |
| 1.1.2. Древняя атомистика | 10 |
| 1.2. Химия в период средневековья | 13 |
| 1.2.1. Греко-египетская алхимия | 13 |
| 1.2.2. Арабская алхимия | 15 |
| 1.2.3. Европейская алхимия | 16 |
| 1.2.4. Практическая химия | 18 |
| Часть 2. Становление химии как науки | 21 |
| 2.1. Первые научные представления в химии | 21 |
| 2.1.1. Возрождение атомистики | 21 |
| 2.1.2. Пневматическая химия | 24 |
| 2.2. Первые химические теории | 28 |
| 2.2.1. Теория флогистона | 28 |
| 2.2.2. Кислородная теория | 30 |
| 2.3. Законы стехиометрии | 35 |
| 2.3.1. Представления о химическом сродстве | 35 |
| 2.3.2. Закон постоянства состава | 37 |
| 2.3.3. Законы кратных и объемных отношений | 38 |
| 2.3.4. Закон Авогадро | 42 |
| 2.3.5. Развитие понятий «атом», «молекула», «эквивалент» | 44 |
| 2.4. Основные направления химии | 47 |
| 2.4.1. Неорганическая химия | 47 |
| 2.4.2. Органическая химия | 50 |
| 2.4.3. Аналитическая химия | 53 |
| 2.4.4. Физическая химия | 54 |
| Часть 3. Развитие неорганической химии | 57 |
| 3.1. Периодический закон | 57 |
| 3.1.1. Доменделеевская систематизация элементов | 57 |
| 3.1.2. Открытие периодического закона | 61 |
| 3.1.3. Заполнение пробелов в периодической системе | 64 |
| 3.1.4. Появление новых групп элементов | 66 |

| | | | |
|---|------------|---|------------|
| 3.2. Новая металлургия | 69 | 6.1.8. Учение о химическом равновесии | 137 |
| 3.2.1. Развитие черной металлургии | 69 | 6.2. Химическая кинетика | 139 |
| 3.2.2. Развитие цветной металлургии | 71 | 6.2.1. Учение о скорости химической реакции | 139 |
| 3.2.3. Порошковая металлургия | 73 | 6.2.2. Катализ | 142 |
| 3.3. Прикладная неорганическая химия | 74 | 6.3. Электрохимия | 144 |
| 3.3.1. Связывание азота | 75 | 6.3.1. Электрохимические теории | 145 |
| 3.3.2. Появление фотографии | 76 | 6.3.2. Законы электролиза и термодинамика электрохимических реакций .J. | 147 |
| 3.3.3. Изобретение спичек | 78 | 6.4. Учение о растворах | 149 |
| 3.3.4. Искусственные неорганические материалы | 79 | 6.4.1. Теория электролитической диссоциации | 149 |
| 3.4. Новые классы неорганических соединений | 81 | 6.4.2. Теории кислот и оснований | 152 |
| 3.4.1. Комплексные соединения | 82 | 6.4.3. Коллоидная химия | 154 |
| 3.4.2. Соединения благородных газов | 85 | 6.5. Строение вещества | 156 |
| Часть 4. Развитие органической химии | 87 | 6.5.1. Открытие радиоактивности | 156 |
| 4.1. Первые шаги органической химии | 87 | 6.5.2. Развитие представлений о строении атома | 158 |
| 4.1.1. Анализ и синтез органических веществ | 87 | 6.5.3. Появление квантовой химии | 160 |
| 4.1.2. Первые теории в органической химии | 90 | 6.5.4. Учение о химической связи | 162 |
| 4.1.3. Представления о валентности | 93 | 6.6. Ядерная химия | 164 |
| 4.1.4. Теория строения органических соединений | 95 | 6.6.1. Синтез доурановых элементов | 164 |
| 4.2. Синтетическая органическая химия | 98 | 6.6.2. Синтез трансурановых элементов | 166 |
| 4.2.1. Синтетические красители | 98 | Часть 7. Современная химия | 169 |
| 4.2.2. Синтез биологически важных соединений | 101 | 7.1. Взаимосвязь химии с другими науками | 169 |
| 4.2.3. Синтетические высокомолекулярные соединения | 104 | 7.1.1. Математическая химия | 169 |
| 4.2.4. Нефтепереработка | 107 | 7.1.2. Химическая физика | 171 |
| 4.2.5. Элементоорганические соединения | 108 | 7.1.3. Биохимия и молекулярная биология | 173 |
| 4.3. Физическая органическая химия | 111 | 7.1.4. Геохимия | 176 |
| 4.3.1. Химическая связь в органических соединениях | 111 | 7.1.5. Космохимия | 178 |
| 4.3.2. Свободные радикалы | 114 | 7.2. Новые направления в химии | 180 |
| 4.3.3. Механизмы химических реакций | 115 | 7.2.1. Физические методы в химии | 180 |
| Часть 5. Развитие аналитической химии | 117 | 7.2.2. Супрамолекулярная химия | 132 |
| 5.1. Качественный анализ | 117 | 7.2.3. Биотехнология | 184 |
| 5.1.1. Возникновение систематического качественного анализа | 117 | 7.2.4. Нанотехнология | 186 |
| 5.1.2. Система группового анализа | 119 | Часть 8. Приложения | 188 |
| 5.1.3. Оптический спектральный анализ | 120 | | |
| 5.2. Количественный анализ | 122 | | |
| 5.2.1. Весовой анализ | 122 | | |
| 5.2.2. Объемный анализ | 124 | | |
| 5.3. Новые методы анализа | 126 | | |
| 5.3.1. Микроанализ | 126 | | |
| 5.3.2. Физико-химические методы разделения смесей | 128 | | |
| 5.3.3. Инструментальные методы химического анализа | 129 | | |
| Часть 6. Развитие физической химии | 132 | | |
| 6.1. Химическая термодинамика | 132 | | |
| 6.1.1. Возникновение термохимии | 132 | | |
| 6.1.2. Становление термодинамики | 134 | | |

От авторов

Как и все люди, ученые имеют великое и неоспоримое право иногда ошибаться, право в некоторых случаях совершать грубые промахи, наконец, право на грандиозные заблуждения...

Айзек Азимов, писатель-фантаст, 1964 г.

Описание химических открытий, биографий знаменитых химиков и случаев из их жизни занимает заметное место в общей истории естествознания. В то же время история химии как важное научное направление — неотъемлемая часть химии с того времени, когда химия стала самостоятельной наукой. История химии продолжает активно развиваться и в наши дни.

Изучение истории химии способствует усилению гуманитарной составляющей точных и естественных наук, играет объединяющую роль в системе отдельных направлений современной химии.

Главная задача учебного курса истории химии — проследить эволюцию основных химических идей и представлений в период от преистории науки до настоящего времени, стараясь не упустить важнейшие моменты истории химии и избежать нагромождения отдельных фактов. Исторические исследования в области естественных наук ведутся не из любительского интереса; в этой самостоятельной области научных знаний анализ исторических фактов позволяет оценить современное состояние науки и увидеть перспективы ее развития. Поэтому в пособии особое внимание уделено основным направлениям химической науки, последним достижениям, современному состоянию и перспективам развития химии.

Учебный курс истории химии базируется преимущественно на знаниях, полученных учащимися в основной общеобразовательной школе; поэтому историю химии целесообразно изучать параллельно с базовым курсом химии в 10-м или 11-м классе. Курс рассчитан на 70 учебных часов в течение года. В состав учебно-методического комплекта (УМК) наряду с данным учебным пособием входит методическое руководство для ученика и учителя (где приведены описания лабораторных работ, вопросы для обсуждения, темы дискуссий и рефератов).

Часть 1

Ранний период развития химии

Отыщи всему начало — и ты многое поймешь.

К. Прутков

Как звучит слово химия на других языках? Корни каких слов созвучны со словом, означающим науку о веществах и законах, которым подчиняются их превращения?

«Священное искусство химии» зародилось в Древнем Египте. До сих пор не удалось установить, когда возникло слово «химия» и какой первоначальный смысл оно скрывает. Многие исследователи склоняются к тому, что «химия» происходит от «Кеми» — «Черная страна»; так в Древней Греции называли Египет из-за цвета почвы в долине Нила. В древнегреческом языке были и другие близкие по звучанию слова. Например, в рукописях, которые содержат сведения по медицине и описание способов приготовления лекарств, встречается слово «хиюмос», что означает сок. В то же время «хима» или «хиюма» переводится как литье, то есть слово «химия» может быть связано и с искусством выплавки металлов.

В современном греческом языке есть слово «хемевсис», означающее «смешивание» — одну из важнейших операций большинства химических процессов.

Термин «химия» в смысле «настаивание», «наливание» первым употребил на рубеже IV и V веков древнегреческий философ и естествоиспытатель Зосима из Панополиса (ок. 350 — ок. 400 гг.), считающийся одним из основателей алхимии.

1.1. Зарождение химии в Древнем мире

В чем состоит различие науки, ремесла и искусства? К какой области человеческой деятельности ближе всего начальные химические знания?

Споры о том, с какого момента правомерно говорить о возникновении химии как науки, ведутся до сих пор. Можно ли считать, что химическая наука возникла лишь после того, как ученые смогли объяснить причины и особенности протекания химических реакций? Или возникновение химии следует датировать временем, когда общество стало сознательно ставить

перед учеными исследовательские задачи? А как быть тогда с обширной химической практикой, которая весьма активно развивалась еще в глубокой древности, а также со многими теориями, идеями, законами, авторами которых были великие древние мыслители?

1.1.1. Химические представления в древности

Можно ли считать, что первоначальные химические знания, дошедшие до нас из древности, легли в основу современной химии?

Трудно сказать, где и когда наши далекие предки впервые стали заниматься превращениями веществ. По-видимому, вначале человек стал использовать химические процессы, происходящие естественным образом в биологических объектах; например брожение и гниение. Из сырья растительного и животного происхождения древние люди получали многие продукты, например вино (из виноградного сока), пиво, уксус, растительные и животные жиры, духи, эфирные масла, лекарства.

Подчинив себе огонь, люди научились готовить горячую пищу и выпекать хлеб из злаков, применять химические процессы спекания и сплавления в гончарном и стекольном производствах, при выплавке металлов. Археологические находки на юге Турции, где было обнаружено много изделий из меди и свинца, остатки плавильных печей, многоцветные настенные росписи позволяют считать, что люди обладали определенными химическими знаниями уже около 10 тысяч лет назад. Полагают, что примерно 5–6 тысяч лет назад в древнейших очагах цивилизации — Китае, Египте, Индии и Месопотамии — уже получали из руд металлы, готовили краски, обжигали глиняные сосуды. Состав древнеегипетского стекла, имеющего возраст около 6 тысяч лет, существенно не отличается от состава современного стекла. Уже за 3 тыс. лет до н. э. в Древнем Египте выплавляли в больших количествах медь, используя уголь в качестве восстановителя. В эти же времена в Месопотамии выплавляли железо, медь, серебро и свинец. Практическое освоение столь сложных химических процессов, которые происходят при выплавке меди, бронзы и железа (металлургия которого была освоена немного позднее), стало важнейшей ступенью развития не только химии и металлургии; это коренным образом изменило условия жизни людей

и их деятельность, то есть по сути повлияло на эволюцию человеческой цивилизации.

У народов Востока и Средиземноморья достигло высокого уровня искусство крашения. Мастера использовали разнообразные пигменты и красители: минеральные — охру, сурик, ярь-медянку и органические — индиго, марену, пурпур. Они применяли закрепители красок для тканей и дубящие вещества для выделки кож (квасцы, железный купорос). Большое распространение в древних цивилизациях получили строительные материалы (кирпич) и вяжущие вещества (известь).

Химия, как и другие естественные науки, возникла, конечно же, из потребностей повседневной жизни. Сведения о различных химических процессах постепенно накапливались. Область химии, связанную с разработкой различных практических методов, приемов и рецептов, теперь называют *прикладной химией*.

В Древнем Египте секреты ремесел, которые способствовали приумножению богатства, тщательно охранялись, и право описывать соответствующее производство считалось привилегией и принадлежало жрецам. Поэтому химическое ремесло считалось священным, было окружено таинственностью. Именно в Древнем Египте оказались сосредоточены известные к тому времени химические знания. Об этом свидетельствуют дошедшие до нас тексты на папирусах. Из древней страны Хеми ремесла, основанные на химических процессах, постепенно распространялись по другим странам Ближнего Востока, а также Греции и Римской империи. В старинных преданиях и мифах можно найти прямые подтверждения тому, что в Древнем мире химические знания были весьма обширны. В мифе о Прометее, который принес в дар человеку огонь, рассказывается об обучении людей металлургическому процессу, а в Ветхом Завете упоминаются шесть металлов: железо, свинец, олово, медь, серебро и золото.

Вопросы

1. Чтобы установить, содержит ли золотая корона сиракузского тирана Герона другие металлы, Архимед прибегнул к определению удельного веса короны. Почему Архимед выбрал физический метод исследования? Как это можно было бы сделать химическими методами?
2. Металлургия олова появилась намного позже металлургии меди. Каким образом, не выделяя олова, древние металлурги получали бронзу — сплав меди с оловом?

1.1.2. Древняя атомистика

Почему использование еще древними учеными понятий об атомах и элементах не привело в те далекие времена к появлению качественно новых химических знаний о веществе?

В основе современной химии лежит атомно-молекулярная теория и понятие об элементах. Однако эти представления существенно отличаются от тех, которые возникли в Древнем мире. В то время люди накапливали сведения практического характера, и рассуждения о строении материи носили почти исключительно умозрительный характер, то есть были построены на философских размышлениях о природе.

Древние ученые полагали, что все тела состоят из элементов. Уже в XII в. до н. э. в Древнем Китае была известна система «основных элементов»: вода, огонь, дерево, золото и земля. В Месопотамии появилась идея рядов пар противоположностей: мужское и женское, тепло и холод, влага и сухость.

Древнегреческий ученый и мыслитель Фалес из города Милета (конец VII — начало VI в. до н. э.) и его единомышленники из ионической школы признавали воду единственным первоэлементом, считая, что именно вода «дала начало всему», что есть». Мир, по Фалесу, не хаотическое многообразие, но целостное единство.

Спустя 200 лет философ, поэт, врач и политический деятель Эмпедокл из Агригента (ок. 490-430 гг. до н. э.) развил учение о первоэлементах. Он считал, что в мире есть четыре основных элемента — вода, огонь, воздух и земля, которые возникли из единого первоэлемента; исходя из этих элементов, можно, объяснить различие предметов (вещей) окружающей природы. Эмпедокл попытался определить и неизменные качества первичных элементов: теплоту, холод, сухость и влажность. Он не исключал, что могут возникнуть мельчайшие осколки «элементов-первоначал», из которых в результате объединения образуются различные вещества. При этом взаимодействие осколков происходит не случайным образом, а «согласно природе вещей», по принципам «любви» и «ненависти». Их соединение или разъединение связано с наличием «пор», обусловлены «симметрией» и «избирательным сродством». Из своих элементов Эмпедокл особо выделял огонь. Он считал, что «огненное вещество» растворено в воздухе.

Платон считал, что первоэлементы имеют форму треугольников и возникают при «распаде» равносторонних треугольников и квадратов



Знаменитый древнегреческий философ и математик Платон (428-348 гг. до н.э., по другим источникам 427-347), основавший около 387 г. до н.э. в Афинах школу, пытался познать природу осколков (частиц) «элементов». Он представлял их взаимодействие как изменение геометрической формы.

ков и квадратов (рис. 1.1). Отличаясь по размерам, треугольники первоэлементов находятся в постоянном взаимодействии друг с другом и образуют все многообразие веществ.

Древние философы, опираясь только на здравый смысл и самые общие законы природы, предположили, что все вещества образованы из мельчайших неделимых частиц — атомов. Основателями учений об атоме считаются греческие философы Левкипп (предположительно 500-440 гг. до н. э.) и его ученик Демокрит из Абдер во Фракии (ок. 460-370 гг. до н. э.). Согласно разработанной ими системе мира, все существующее состоит из пустоты и атомов — вечно движущихся в пустоте, плотных, однородных по качеству, но бесконечно разнообразных по форме неделимых частиц, благодаря соединению и разъединению которых образуются все тела.

Поэтический пересказ философских воззрений основателей атомистики можно найти в поэме древнеримского философа и

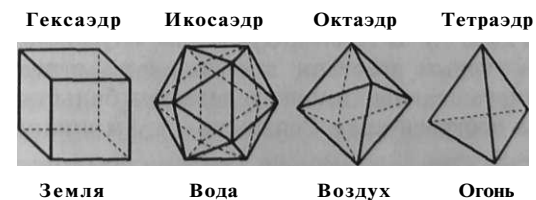


Рис. 1.1. Платон считал, что составными частями первоэлементов являются треугольники, которые возникают при «распаде» равносторонних треугольников и квадратов. Отличаясь по размерам, треугольники первоэлементов постоянно взаимодействуют друг с другом и образуют все многообразие веществ.

поэта Тита Лукреция Кара (ок. 99-56 гг. до н. э.) *0 природе вещей». Вот один из примеров приведенных в ней образных доказательств существования атомов:

«... И, наконец, на морском берегу, разбивающем волны,
Платье сыреет всегда, а на солнце, вися, оно сохнет;
Видеть, однако, нельзя, как влага на нем оседает,
Как и не видно того, как она исчезает от зноя.
Значит, дробится вода на мельчайшие части,
Что недоступны они совершенно для нашего глаза».

В атомистическом учении Левкиппа и Демокрита заложена глубокая идея. Комбинация по определенным правилам небольшого числа неделимых элементов-атомов в соединения-молекулы создает вещественное разнообразие мира.

В IV в. до н. э. древнегреческий философ и естествоиспытатель Аристотель Стагирит (родился в Стагире) (384—322 гг. до н. э.) предложил химическую систему элементов, основанную на принципе парности: сухость — влажность и холод — тепло. Для четырех основных элементов «первичной материи» — земля, воздух, вода и огонь — он учел принцип парности и получил четыре парные комбинации: огонь сухой и горячий; воздух теплый и влажный; вода влажная и холодная; земля холодная и сухая. Многообразие существующих в мире вещей и явлений, по Аристотелю, доказывает, что один элемент может превращаться в другой.

Труды Аристотеля были переведены на арабский язык еще в древности и оказали сильное влияние на арабских алхимиков. После Аристотеля центр новых химических знаний постепенно переместился из Афин в Александрию — международный торговый и культурный центр Востока, который был основан в 332-331 гг. до н. э. Александром Македонским (356-323 гг. до н. э.). В Александрийском «музейоне» — Академии наук — ученые работали в специально отведенном для этого здании, так как на химию возлагались большие надежды. Там же был построен храм Сераписа — храм жизни, смерти и исцеления.

Вопросы

L Платон считал, что лишь земля — неизменный элемент, а огонь, воздух и вода могут взаимопревращаться; например, «частица воды, встречаясь с воздухом или огнем, может разделиться на одну частицу огня и две частицы воздуха».

Как можно объяснить эти утверждения Платона, используя придуманные им геометрические образы «элементов» (рис. 1.1)?

2. Какие положения теории Аристотеля могли быть востребованы алхимиками?
3. Какие взгляды греческих натурфилософов остались в современной науке?

1.2. Химия в период средневековья

Какие цели ставили перед собой алхимики? Кем они были — исследователями или авантюристами?

В IV-V вв. химическое знание проникло в Малую Азию. В Сирии появились философские школы, распространявшие идеи греческой натурфилософии и химические знания среди арабов. У арабских «химиков» появилась приставка «ал», и они стали именоваться «алхимиками».

Идея «златоделия», возникшая в III-IV вв. в Египте, стала главной для алхимиков. *Алхимия* — философское и культурное течение, в котором объединились мистика и магия с ремеслом и искусством: почти полтора тысячелетия алхимики упорно искали способ превращения неблагородных металлов — железа, свинца, меди — в благородные — золото и серебро — с помощью особого вещества — чудодейственного «философского камня».

1.2.1. Греко-египетская алхимия

Какие приемы использовали алхимики для изменения внешнего вида неблагородных металлов, чтобы сделать их похожими на золото и серебро?

Идею превращения одного элемента в другой обосновала аристотелевская философия. Большой спрос на золото подталкивал средневековых естествоиспытателей к интенсивной работе. Поскольку мистика пронизывала весь быт, она стала идеологией алхимиков, которые рассматривали металлургию через призму астрологического и магического. Поэтому в первые столетия нашей эры металлы получили символы и названия по небесным светилам.

Тем же временем датируются дошедшие до нас алхимические трактаты, в которых впервые использован условный

язык, заимствованный из мистических греческих и восточных учений и понятный только «посвященным». В этих документах описаны способы получения благородных металлов путем превращения (трансмутации) неблагородных металлов.

Четырех элементов Аристотеля стало недостаточно для алхимического толкования металлургии. Греко-египетские алхимики стали рассматривать в качестве главных составных частей (элементов) металлов ртуть как символ металличности и серу как символ горючести. С помощью «золочения» и «серебрения» из неблагородных металлов стремились получить вещества, окрашенные, подобно благородным металлам, в желтый или белый цвет.

Алхимики считали всю природу живой и одушевленной. Поэтому они были уверены, что металлы растут и созревают в недрах Земли. Золото рассматривалось как вполне созревший металл, а неблагородные металлы — как незрелые. Алхимики не хотели ждать, пока они созреют под действием природных сил, и пытались ускорить этот процесс с помощью химического искусства. При этом корыстолюбие и стремление к обогащению считались пороками, поскольку мешали алхимикам постичь мудрость природы. В традицию алхимиков прочно вошла привычка ссылаться на авторитетные в их среде имена, среди которых оказались даже древнеегипетская богиня Исида и древнегреческий бог Гефест, а также легендарный основатель алхимического искусства Гермес «Трижды Величайший».

Христианская церковь на первых порах выступала против алхимии, рассматривая ее как нечистое (дьявольское) дело. Однако затем отношение к алхимикам и их колдовской работе было пересмотрено; церковь перешла на позиции терпимости, и при толковании некоторых мест Священного Писания даже высказывались предположения, что некоторые библейские персонажи, например евангелист Иоанн, были алхимиками.

Тщетная погоня за «философским камнем» для получения благородных металлов тем не менее способствовала углублению и расширению знаний о химических процессах, используемых в различных ремеслах. Алхимики стали использовать амальгамы, совершенствовали процессы очистки золота, производство керамики и стекла, открыли некоторые химические соединения, например нашатырь. Они изобрели ряд химических приборов, в частности аппараты для перегонки.*

Вопросы

1. Из чего исходили алхимики, выбрав в качестве первоэлементов ртуть и серу?
2. Какими методами можно в действительности превратить один металл в другой?

1.2.2. Арабская алхимия

Почему арабские алхимики были, скорее всего, просто химиками?

Завоевав Египет в VII в., арабы не только приняли греко-восточную культуру, источником которой была александрийская школа, но и сами продвинулись на пути познания, что было стимулировано практическими потребностями. Расцвет химических знаний отмечен в конце VIII в., когда арабские врачи стали использовать специально приготовленные фармацевтические средства. В это же время в Багдаде была открыта первая в мире аптека.

Самым знаменитым ученым того времени был арабский медик и алхимик Джабир ибн Хайян (Гайян), известный под латинизированным именем Гебер (721-815). Он считается автором нескольких сотен научных трудов, в которых описаны различные химические процессы и опыты по взаимопревращению веществ. В сочинениях Гебера можно найти изложение теории металлов, заимствованной у греко-египетских алхимиков. Под превращением металлов он понимал их очистку: более чистый металл содержит больше ртути, а менее чистый — больше серы. Он верил, что металлы образуются в земле из серы и ртути под влиянием планет. Гебер создал в Багдаде научную школу. Он считается основоположником методов экспериментальной химии (разработал и применил методы перегонки, кристаллизации и др.).

В отличие от Гебера, великий среднеазиатский естествоиспытатель, врач и философ Авиценна отвергал возможность взаимных превращений металлов. И в то же время он считал, что благородные металлы могут вырастать в земных недрах под влиянием Луны и Солнца. Авиценна не предложил новых химических теорий, однако был одним из первых, кто поставил под сомнение сами цели алхимиков.

Арабские алхимики сумели сохранить знания, дошедшие к ним из Египта и Греции, которые затем проникли в Европу. При этом они открыли новые пути исследования природы. Самым важным достижением арабской алхимии считают со-



Абу Али аль-Хусейн ибн Сина (980–1037), латинизированное имя — Авиценна, знаменитый врач, алхимик и философ (по национальности таджик, родился на территории современного Узбекистана). Получил хлористоводородную, серную и азотную кислоты, гидроксиды калия и натрия. Его философские, естественно-научные и медицинские трактаты были известны как в странах Востока, так и Запада.

знание науки о приготовлении и использовании лекарств. Алхимики ввели в медицинскую практику, наряду с растительными экстрактами, некоторые соединения ртути, меди, цинка, а также щелочи и квасцы. Используя перегонку, они получали эфирные масла и дистиллированную воду. Арабские алхимики; использовали в качестве лекарства так называемое «питьевое золото», которому приписывались выдающиеся лечебные свойства (панацея, или эликсир долголетия).

Вопросы

1. Поначалу арабы считали, что все представления, которых нет в Коране, ошибочны, а те, которые находятся в согласии с Кораном, излишни, поэтому и те и другие должны быть искоренены. Что позднее подтолкнуло арабских религиозных деятелей прекратить борьбу с учеными и начать заботиться о приумножении знаний (в том числе химических)?
2. Гебер считал, что «высокая температура, которой мы воздействуем на тела, может вызвать в короткое время то же действие, на которое природа затрачивает много лет. Но одного огня мало». Какие другие виды воздействий можно использовать для ускорения процессов превращения веществ?

1.2.3. Европейская алхимия

Какое влияние оказала алхимия на формирование западно-европейской культуры?

С XII в. арабская алхимия начала терять практическую направленность, что привело к утрате лидирующих позиций. К этому времени алхимия проникла через Испанию и Сицилию в Европу.

Соперничество многочисленных правящих домов Европы благоприятствовало более интенсивному поиску «философского камня». На этой почве наряду с алхимиками, верой и правдой служившими своей науке и своему ремеслу, появились шарлатаны, пытавшиеся использовать мистику и секреты алхимии с целью наживы, что породило отрицательное отношение к алхимии у последующих поколений ученых. И все же многие из европейских алхимиков оставили заметный след в истории химии, например Роджер Бэкон (1214–1294) и Раймунд Луллий (ок. 1235–1315).

Английский философ, монах-францисканец Бэкон провел немало опытов в поисках способов превращения одних веществ в другие. За отказ выдать секреты получения золота, которых он на самом деле не знал, он был заключен в тюрьму на 15 лет. Бэкон изучал свойства селитры и других веществ; нашел способ приготовления черного пороха.

Испанский поэт и теолог Луллий считается одним из самых известных европейских алхимиков. В труде «О превращении души металлов» он описал рецепты создания «философского камня».

После неудачных попыток найти «философский камень» западные алхимики пересмотрели теорию металлов, добавив к ртути и сере третью составную часть — соль как символ твердости. С открытием и распространением новых веществ, в том числе многих кислот, стал возможным новый подход к получению благородных металлов. Оказалось, что золото и серебро легче добывать из руд, чем тратить силы на не приносящую результатов трансмутацию. Идея воздействовать на руды различными реагентами с целью выделения металлов оказалась очень плодотворной. Тем не менее несмотря на то что алхимики преследовали далекие от реальности цели, благодаря их трудам были получены многие сведения о химических процессах и технологиях, которые в дальнейшем развивались и совершенствовались.

В алхимический период были также сделаны попытки изучить природу продуктов брожения. При этом были разработаны методы выделения чистого спирта и уксусной кислоты, а также изучены некоторые свойства этих веществ. Достижения алхимиков в области химического эксперимента очень велики; созданные ими аппараты, открытые вещества и реакции успешно применялись в кустарных производствах. Алхимические разработки оказались в значительной мере современной наукой.

БИБЛИОТЕКА

БГУ

Очень важная мысль, которую можно выделить в сочинениях всех великих алхимиков и которую не должны забывать и мы с вами, заключалась в том, что *превращения металлов должны осуществляться в согласии с природой, без нарушения ее законов, и что разрушение природы ведет к разрушению человека.*

Вопросы

1. Алхимики заметили, что серебро осаждается из раствора его нитрата при действии меди или ртути, а ртуть из раствора ее сульфата — при действии железа. Они считали эти процессы сотворением металлов. Что происходит при этом на самом деле?
2. Почему расцвет алхимии неизбежно должен был привести к ее упадку?
3. Как можно оценить роль алхимии в развитии химии?
4. Какая существует связь между алхимической мистикой и появившимися в наши дни магико-окультиными занятиями и публикациями?

1.2.4. Практическая химия

Что такое экспериментальный метод исследования? Когда экспериментальный метод начали применять в химии?

Потребности металлургии и медицины привели к развитию в Египте практической алхимии. В XVI-XVII вв. появляются систематические, доступные для понимания описания некоторых химических процессов без употребления мистического языка «посвященных». Авторы таких трудов, специализировавшиеся в отдельных отраслях практических знаний (металлургия, крашение, керамика, стеклоделие), не зависели от главных целей алхимических изысканий. Развитие технической химии требовало проведения исследований не только готовых продуктов, но и исходных веществ, что предопределило возникновение методов химического анализа.

Немецкий ученый Георг Агрикола — автор сочинения «О горном деле и металлургии», основывал свои идеи на представлениях алхимии. В то же время он одним из первых подверг критике как цели алхимиков, так и способы проведения ими химических операций. Агрикола считается основателем «пробирного искусства» — методик количественного определения содержания металлов в рудах и материалах.



Агрикола (латинизированное имя Георга Бауэра) (1494 или 1490-1665) — немецкий врач, металлург и минералог. Оставив профессию врача, занялся горнорудным делом. Его главный труд «О горном деле и металлургии» (в 12 книгах) более двух веков являлся основным руководством по методам добычи руд, металлургии и пробирному искусству.

Еще одним реформатором алхимии является великий немецкий ученый Теофраст Парацельс — основатель ятрохимии, которая возникла в результате попыток объединить медицину с химией. Идеи Парацельса легли в основу *фармакологической химии*. Он рассматривал происходящие в организме процессы как химические явления, а болезни — как результат нарушения химического равновесия. Исходя из этого, агрохимики вели поиск химических веществ, необходимых для лечения больных. Парацельс позаимствовал у алхимиков идею о том, что материя состоит из трех составных частей — ртути, серы и соли, которым соответствуют свойства — летучесть, горючесть и твердость. Однако основную цель алхимии он видел в приготовлении лекарств, а не в поиске «философского камня».

Используя достижения технической химии, ятрохимики получали и исследовали разные неорганические вещества, в том



Парацельс Теофраст, настоящее имя — Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493-1541), — немецкий врач и естествоиспытатель. Один из основателей ятрохимии. Ввел в практику новые химические медикаменты (например, вяжущие средства), использовал воду минеральных источников для лечебных целей.



Ньютон Исаак (1643-1727) — английский математик, механик, астроном и физик, создатель классической механики. Приверженец атомистической теории строения вещества. Развивал корпускулярную теорию света, но на разных этапах рассматривал возможность существования и волновых свойств света; предпринял попытку создать корпускулярно-волновую теорию света.

числе препараты сурьмы, мышьяка, ртути, серебра. Они изучили и детально описали некоторые органические соединения, в том числе уксусную, янтарную и бензойную кислоты.

По мере накопления сведений о реальных химических превращениях веществ в ученом сообществе нарастало негативное отношение к ухищрениям алхимиков. Однако алхимия не спешила сдавать свои позиции. Многие знаменитые естествоиспытатели, в том числе Исаак Ньютон, не избежали увлечения алхимией, немало времени посвятив поискам «философского камня».

У народов, населяющих современную территорию нашей страны, испокон веков накапливались химические знания, связанные с практикой. В древнерусских лечебниках (травниках) можно найти не только рецепты изготовления настоев и мазей с использованием разных растений, но и описание некоторых химических операций (дистилляция, фильтрование, кристаллизация). Среди рецептов можно встретить описание способа получения азотной кислоты, варки мыла, изготовления красок. В конце XVI — начале XVII вв. на Руси производили селитру, изготавливали порох, выплавляли чугун в небольших доменных печах — домницах; было также налажено производство цветных металлов, особенно меди, серебра, олова и свинца.

Вопросы

1. Что привело к организации в XVII в. многочисленных химических лабораторий?
2. Почему алхимия не получила широкого распространения в русских княжествах?

Становление химии как науки

Какую роль сыграли алхимия, ятрохимия и техническая химия в становлении химии как науки?

ХИМИЯ как наука возникла в XVI-XVII вв. В это время в Западной Европе прошла череда тесно связанных революций. Религиозная революция — Реформация — дала новое толкование богоугодности земных дел. Научная революция создала новую картину мира, включающую понятия гелиоцентризма, бесконечности, подчиненности естественным законам. В ходе промышленной революции возникла фабрика—система машин с использованием энергии ископаемого топлива. Социальная революция разрушила феодальное общество и привела к становлению буржуазного общества.

2.1. Первые научные представления в химии

Почему первые научные теории в химии относились к газообразному состоянию вещества?

Внимание исследователей привлекли газы, выделяющиеся в процессах обжига и прокаливания металлов. Изучение газов привело к открытию законов зависимости объема газов от давления и температуры. Одним из важных результатов исследования газообразных веществ был вывод о том, что воздух представляет собой смесь газов.

2.1.1. Возрождение атомистики

Как древняя атомистика повлияла на решение химических проблем XVII в.?

В XVI - XVII вв. многие химики стремились связать теорию и эксперимент с потребностями ремесленной химии, объяснить



Бойль Роберт (1627-1691) — английский физик и химик. Один из основателей и член Лондонского Королевского общества. Считал, что химия может добиться истинной самостоятельности путем отделения от алхимии и медицины. В 1661 г. в книге «Химик-скептик» сформулировал первое научное определение химического элемента. Развил и экспериментально обосновал атомистическую теорию, способствовал становлению химии как науки, ввел в химию экспериментальный метод исследования, положил начало химическому анализу. В 1663 г. обнаружил, что лишайник «лакмус» меняет цвет в зависимости от кислотности среды, и первым применил его на практике в качестве кислотно-основного индикатора.

природные явления не умоглядно, а на основании экспериментальных данных. Многие исследователи вновь обратились к античной атомистике.

Одним из тех, кто полагал, что все многообразие материального мира связано с пространственным перемещением частиц материи, был французский философ, физик, математик и физиолог Рене Декарт (1596-1650). В отличие от древних атомистов, которые допускали существование пустого пространства, Декарт считал, что пространство полностью заполнено материей, поэтому движения должны совершаться по замкнутому кривым. Он отождествлял материю с протяжением, движение — с перемещением тел* По его мнению, движение вкладывает в материю бог, давая ей первый толчок, а затем начинает действовать закон сохранения количества движения.

В 1647 г. появилась книга французского философа, математика, астронома и естествоиспытателя Пьера Гассенди (1592-1655) «О жизни, нравах и учении Эпикура», в которой он писал о веществах, состоящих из атомов, отличающихся по величине, форме и весу. В отличие от Эпикура (последователя Демокрита), он признавал сотворение атомов богом. Атомы, по его мнению, — неделимые, непроницаемые частицы. Между атомами в веществе находится пустота. Атомы могут при движении сталкиваться, при этом их скорость может как возрастать, так и уменьшаться. Гассенди высказал предположение, что атомы первоначально соединяются в особые группы, которые он назвал молекулами (это слово можно перевести как «массочка» — уменьшительное от латинского «молес» — масса).

Ломоносов Михаил Васильевич (1711-1765) — русский ученый-энциклопедист, академик Петербургской АН с 1745 г. Учредил Химическую лабораторию Академии наук, одновременно проводил опыты на основанном им стекольном заводе вблизи Петербурга. Исследования относятся к области математики, физики, химии, геологии, почвоведения, астрономии. Первым из русских академиков приступил к подготовке учебников по химии и металлургии. Ему принадлежит заслуга создания Московского университета (1755), для которого он составил проект и учебную программу. Написал ряд трудов по истории, экономике, филологии. Заложил основы современного литературного русского языка.



Основы рационализма и экспериментального метода в химии заложил английский ученый Р. Бойль В 1661 г. в труде «Химик-скептик» он существенно развил атомистическую теорию, которая лежала в основе его химических представлений. Бойль ввел понятие о первичных корпускулах (мельчайших частицах) как элементах и о вторичных корпускулах как сложных телах. По Бойлю, элементы — «первоначальные и простые, вполне не смешанные тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой те части, из которых составлены все так называемые смешанные тела и на которые последние, в конце концов, могут быть разложены». Различия в их форме и массе объясняют качества индивидуальных веществ. Бойль совершенно отошел от алхимии, считая элементы именно веществами, а не «принципами» или идеями. Правда, это не мешало ученому считать воду чистым элементом, а золото, медь, ртуть и серу — химическими соединениями или смесями.

В 1741 г. в работе «Элементы математической химии» великий русский ученый М.В.Ломоносов высказал вполне современное представление об атомах как о мельчайших частицах химических элементов, способных связываться в более крупные частицы — молекулы (корпускулы), из которых состоят сложные вещества. Он различал однородные корпускулы, состоящие из одинаковых атомов, и разнородные корпускулы, состоящие из атомов различной природы, Корпускулам и атомам Ломоносов приписывал протяженность, тяжесть и шарообразную форму.

Вопросы

1. Почему Бойль и его современники не использовали понятие атомного веса?
2. Какова идеологическая роль атомизма в европейской культуре?

2.1.2. Пневматическая химия

Почему учение Аристотеля мешало установлению природы и изучению свойств газов?

В XVII-XVIII вв. изучение веществ в газообразном состоянии, объединяющее две науки — физику и химию, рассматривали как отдельную ветвь естествознания. Основателем пневматической химии был голландский ученый Ян Баптист ван Гельмонт. Он первым заметил, что «лесной газ», получающийся при сжигании дров или угля, брожении пива и действии кислот на известняк или поташ, не похож на воздух. До этого газы, выделявшиеся во время лабораторных опытов, рассматривались как разновидности воздуха.



Гельмонт Ян Баптист ван (1579-1644) — голландский естествоиспытатель, видный представитель ятрохимиков. Ввел термин «газ» (от греческого слова «хаос»). Впервые поставил опыты по изучению процессов питания растений.

В 1727 г. английский ботаник и химик Стивен Гейлс (1677-1761) изобрел «пневматическую ванну» (рис* 2.1). Это дало возможность проводить разнообразные эксперименты по получению и сбору газов и положило начало широким исследованиям в области пневматической химии, Гейле проводил количественные исследования явлений поглощения и выделения «воздуха» растениями, дыхания животных. Он ставил опыты по перегонке органических веществ, нагреванию оксидов свинца,

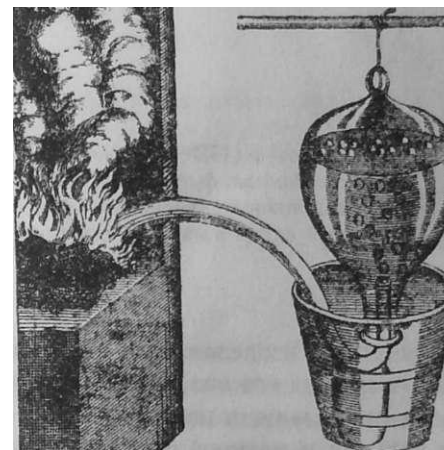
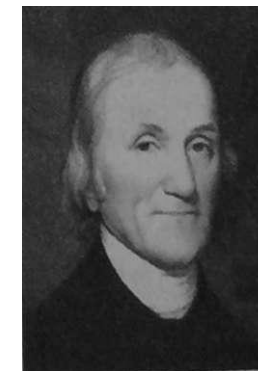


Рис. 2.1. В пневматической ванне Гейлса сосуд, где образовывался газ, был отделен от сосуда-приемника этого газа. Устройство позволяло изолировать газы и герметизировать их.

селитры и других соединений, собирая образующийся «воздух» над водой.

Трудности при собирании газов, хорошо растворимых в воде, были устранены английским ученым Дж. Пристли, который стал использовать ртуть вместо применявшейся до этого воды.



Пристли Джозеф (1733-1804) — английский химик и философ, один из основоположников химических исследований газов. Занимался изучением углекислого газа — «воздуха, испорченного горением или дыханием» и очищенного зелеными растениями. Открыл «дефлогистированный воздух» — кислород.



Блэк Джозеф (1728-1799) — шотландский химик и физик. Помимо фундаментальных исследований в области пневматической химии, внес существенный вклад в изучение тепловых явлений. §

В 1754 г. шотландский исследователь Дж. Блэк сумел собрать «лесной газ» и изучил его свойства, в частности, способность соединяться с прокаленным известняком и магнезией (то есть с оксидами кальция и магния) с образованием исходных веществ. На этом основании он назвал газ, известный сегодня как диоксид углерода, «связанным воздухом».

Английский химик Г. Кавендиш в 1766 г. установил, что при взаимодействии металлов с разбавленными кислотами выделяется «горючий воздух». Подобные реакции описали Р. Бойль в 1660 г. и М.В. Ломоносов в 1745 г. Кавендиш первым охарактеризовал специфические свойства открытого им водорода: легче воздуха, не растворяется в воде и растворах щелочей, с воздухом образует взрывчатую смесь, при горении на воздухе превращается в воду.



Кавендиш Генри (1731-1810) — английский физик и химик. Располагая большими материальными средствами, проводил исследования в собственной лаборатории. Один из основателей «химии газов». Получил в чистом виде водород и углекислый газ, измерил их плотность. Определил состав воды.

Шееле Карл Вильгельм (1742-1786) — шведский химик. Разработал способы получения и изучил свойства многих простых веществ и неорганических соединений, выделил и описал свыше половины известных в то время органических соединений.

В 1772 г. шведский химик К. Шееле предложил несколько способов получения «огненного воздуха» — кислорода, используя разложение неорганических соединений (нитратов, оксидов). Однако результаты исследований Шееле были опубликованы лишь в 1777 г., после того, как Пристли, работая независимо от Шееле, получил тот же газ при разложении оксида ртути. Пристли датировал свое открытие 1 августа 1774 г., поэтому и считали, что он первым выделил кислород.

Образование кислорода при разложении оксида ртути практически одновременно с Пристли наблюдал французский химик П. Байен. Выделение «газа для дыхания» в некоторых химических процессах отмечали отдельные естествоиспытатели задолго до конца XVIII в. Однако они не могли это объяснить.

В 1772 г. ученик Блэка, шотландский химик, ботаник и врач Даниэль Резерфорд (1749-1819) открыл азот. Из воздуха под стеклянным колпаком он удалил кислород с помощью горящей свечи, углекислый газ — поглощением щелочью, и обнаружил, что в оставшемся «удушливом воздухе» горение прекращается, а мышь погибает. В это же время в результате подобных опытов азот в воздухе обнаружили Пристли и Кавендиш, который одним из первых установил постоянство состава атмосферного воздуха и процентное соотношение его составных частей. Почти одновременно с ними азот получил Шееле. Результаты его исследований по вине издателя были опубликованы только в 1777 г. Участие Шееле в открытии азота было доказано лишь через столетие, когда были расшифрованы его лабораторные тетради.

Представления о газах как об индивидуальных веществах и об их составе оставались неясными вплоть до конца XVIII в., но никто из исследователей уже не сомневался, что их следует отличать от атмосферного воздуха, родоначальника всех газов.

Вопросы

1. Почему самые распространенные газы (диоксид углерода, азот, кислород, водород) были открыты лишь в ХУШ в., а не раньше?
2. Почему некоторые газы, например кислород и азот, были открыты практически одновременно сразу несколькими химиками?
3. Что мешало химикам, впервые выделившим кислород, правильно истолковать его роль в явлениях горения и дыхания?

2.2. Первые химические теории

Почему в химии не удалось создать ни одной научной теории на основе только качественных представлений?

Долгое время физика ограничивалась механикой, и основными методами ее исследований были количественные методы; в это же время в химии для описания объектов и явлений использовались только качественные характеристики. Использование количественных методов исследования, и, в первую очередь, взвешивания, стало первым шагом к зарождению научной химии.

2.2.1. Теория флогистона

Какие приборы, помимо весов, можно было использовать для проведения измерений в химии в XVII в.?

До середины XV в. естествоиспытатели не уделяли должного внимания химическому анализу, ограничиваясь лишь пробирным анализом металлов и некоторых соединений. Роберт Бойль, который, по его собственным словам, смотрел на химию «не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть на нее философ», не только систематически использовал некоторые реакции для распознавания веществ, но и занимался количественным изучением химических реакций. Под влиянием

Шталь Георг Эрнст (1659-1734) — немецкий химик и медик, служил врачом короля Пруссии. В течение 22-летней преподавательской деятельности подготовил много учеников, ставших в дальнейшем пропагандистами созданной им теории флогистона.

алхимических традиций Бойль исследовал явления горения, обжига металлов и дыхания. Он заметил, что при горении органических веществ всегда образуется вода. Кроме того, пользуясь весами, он показал, что при обжиге металлов происходит увеличение веса. Это явление навело его на мысль о существовании «огненных частиц», что, видимо, помешало осознать участие в процессах окисления определенного компонента воздуха. С мнением Бойля не были согласны другие исследователи, в том числе М.В.Ломоносов, которые предполагали существование «воздушных частиц».

На границе ХУП и ХУШ вв. появилась первая научная химическая теория — теория флогистона. Немецкий химик и врач Иоганн Иоахим Бехер (1635-1682) обратил внимание на изменение веса металлов и других веществ при прокаливании. В книге «Подземная физика», опубликованной в 1669г., он высказал мысль, что все минеральные тела (в том числе металлы) состоят из трех «земель»: стеклющейся, горючей (или жирной) и летучей (или ртутной). Бехер пришел к выводу, что металлы при обжиге и горючие тела при горении теряют «горючую землю».

Взгляды Бехера послужили основой для создания теории флогистона, основные положения которой были сформулированы немецким ученым Г. Э. Шталем. Теорию флогистона использовали для объяснения процессов горения и окисления. Согласно этой теории, во всех веществах содержится флогистон (от греч. «флогистос» — воспламеняемый, горючий), который они теряют при горении и обжиге. Например, металл при прокаливании отдает флогистон, превращаясь в оксид, а при

добавлении к руде флогистона из угля получается неокисленное вещество — металл. Поскольку при окислении вещества масса продукта больше массы окисляемого вещества, флогистону стали приписывать «отрицательный вес»*. Считалось, что флогистон является вещественным, лишь когда он находится в сочетании с другими веществами в сложных телах, а при нагревании этих тел он проявляется в виде огня. Многие химики пытались выделить свободный флогистон.

Приверженцы теории флогистона называли оксиды металлов элементами, рассматривая их как металлы, лишенные флогистона. Металлы же, напротив, считали соединениями элементов (оксидов металлов) с флогистоном. Таким образом, реакция окисления отвечает потере флогистона, а реакция восстановления — его приобретению. Простота этой теории облегчала преподавание химии в университетах, что немало способствовало ее распространению.

Вопросы

1. Чем можно объяснить большую популярность теории флогистона?
2. Как теория флогистона повлияла на дальнейшее развитие химии?
3. Проанализируйте взгляды Р. Бойля. Что в них было правильно, а что ошибочно?

2.2.2. Кислородная теория

Что объединяет процессы прокаливания металлов, горения и дыхания?

С течением времени теория флогистона все чаще стала подвергаться критике в связи с экспериментальными данными о количественных соотношениях веществ, вступающих в химические реакции. Химики стали обращать внимание на роль воздуха в процессах прокаливания металлов, горения и дыхания.

Выдающиеся ученые XVIII в. М.В.ЛОМОНОСОВ И А.Л.ЛАВУАЗЬЕ начинали свою научную деятельность в период расцвета теории флогистона. Поэтому неудивительно, что одной из задач, которую они перед собой ставили, было выяснение природы и исследование свойств этой загадочной теплотворной материи.

Ломоносов принимал флогистон не в качестве невесомой жидкости или какого-то тонкого газа с отрицательной массой, а как материальное тело. Он отождествлял флогистон с водородом, указывая, что «при растворении какого-либо неблагородного металла, особенно железа, в кислотных спиртах из отверстия склянки вырывается горючий пар, который представляет собой не что иное, как флогистон». В 1756г. Ломоносов повторил опыты Р. Бойля по прокаливанию металлов, однако, в отличие от него, проводил их в «запаянных накрепко стеклянных сосудах». Он пришел к выводу, что «славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропускания внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере».

Эти опыты дали первое неоспоримое экспериментальное подтверждение не только роли воздуха в процессах горения, но и сохранения массы веществ в химических реакциях. На основе своих опытов Ломоносов пришел к таким выводам: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому, так, ежели убудет несколько материи, то умножится в другом месте».

Один из основоположников классической химии, опирающейся на строгие количественные методы исследования, Лавуазье первым показал, что масса продуктов горения серы и фосфора больше массы сгоревших веществ, и что объем воздуха, в котором горел фосфор, уменьшается на 1/5 часть. Нагревая ртуть с определенным объемом воздуха, Лавуазье получил «ртутную окалину» (оксид ртути) и «душливый воздух» (азот), непригодный для горения и дыхания. Прокаливая ртутную окалину, он разложил ее на ртуть и «жизненный воздух» (кислород).

Многочисленные эксперименты по сжиганию различных веществ, изучение обжига металлов и дыхания привели Лавуазье к убеждению, что для этих процессов необходим кислород. Лавуазье показал своими опытами сложность состава атмосферного воздуха и впервые правильно истолковал явления горения и обжига как процесс соединения веществ с кислородом. Этого не смогли сделать Дж. Пристли и К. Шееле, а также другие естествоиспытатели, которые сообщили об открытии кислорода раньше Лавуазье,

Лавуазье доказал, что углекислый газ—это соединение кислорода с «углем» (углеродом), а вода — соединение кис-



Лавуазье Антуан-Лбран (1743-1794), французский химик. В созданной на свои средства лаборатории проводил многочисленные опыты, в которых определял изменения масс веществ при их прокаливании и горении. Заложил основы органического анализа. Один из основателей термохимии. В 1789 г. опубликовал «Начальный учебник химии», в котором определил химию как науку о составе веществ, об их анализе.

лорода с водородом. Он на опыте показал, что при дыхании поглощается кислород и образуется углекислый газ, то есть процесс дыхания подобен процессу горения. Более того, Лавуазье установил, что образование углекислого газа при дыхании является главным источником «животной теплоты» и одним из первых попытался объяснить химическую природу сложных физиологических процессов, происходящих в живом организме.

Таким образом, по мнению Лавуазье, теория флогистона не отвечала экспериментальным данным и ее следовало отбросить. В статье «Соображения о флогистоне», опубликованной в 1783 г., он писал: «если в химии все объясняется удовлетворительным образом без помощи флогистона, то одно это означает бесконечно большую вероятность того, что такое начало не существует и что оно представляет собой гипотетическую субстанцию, неосновательное предположение».

Лавуазье четко сформулировал закон сохранения массы: «Во всякой операции количество материи одинаково до и после опыта». Он всесторонне охарактеризовал процесс горения, отметив в качестве его важнейших признаков выделение «огненной материи» (света), необходимость «чистого воздуха» (кислорода), разрушение «чистого воздуха» и увеличение веса створевшего тела точно на количество поглощенного воздуха.

Кроме того, Лавуазье отмечал, что «при всяком горении горящее тело превращается в кислоту ... так, если под колоколом сжигать серу, то продуктом горения будет серная кислота». На основании подобных наблюдений Лавуазье сделал

TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES.

| | <i>Noms nouveaux.</i> | <i>Notns anc, correspond*</i> |
|---|-----------------------|---|
| | Lumiere. | Lumiere. Chaleur. Principe de la chaleur. |
| | .Calorique. | Fluide igne. Feu. Matiere du feu et de la chaleur. |
| <i>Substances simples qui appartiennent aux trois regies, et qu'on peut regarder comme us illimens des corps.</i> | lOxygene. | Air dephlogtstique'. Air empireal Air vital. , Base de l'air vital. Gaz phlogisiique. |
| | Azote. | Mofere. Base de la mofete. Gaz inflammable. Base du gaz inflammable, |
| | Hydrogen c..... | Soufre..... Phosphore..... Charbon pur. |
| <i>Substances simples not metalliques oxidables et acidijiables.</i> | ICarbone..... | Inconnu. |
| | Radical muriatique. | Inconnu. |
| | l Radical fluorique.. | Inconnu. |
| | Radical boracique. | Inconnu. |
| | Antimoine..... | Antimoine. |
| | Argent..... | Argent. |
| | Arsenic..... | Arsenic. |
| | Bismuth..... | BR Bismuth. |
| | Cobolt..... | Cobolt. |
| | ICuivre..... | Cuivre. |
| | Etain..... | Etain. |
| | Fer..... | Fer. |
| | Manganese. | Manganese. |
| | Mercurc. | Mercurc. |
| | Molybdene | Molybdene. |
| | Nickel. | Nickel. |
| | Or. | Or. |
| | Platine. .. | Platine. |
| | Plomb. ... | Plomb. |
| | Tungstene | Tungstene. |
| | Zinc. | Zinc. |
| | Chaux.... | Terre calcaire, chaux. Magnesie, base usel d'Ep- som. |
| <i>Substances simples salifiable* te z reuses.</i> | Magnesie. | Barote, terre pesinte. Argiie, terre de l'alun, base de l'alun. |
| | Baryte— | Terre siliceuse, terre tri- trihable. |
| | Alumine.. | |
| | Silice..... | |

2.2. В «Таблице простых тел» (1789) Лавуазье выделил простые вещества — элементы; простые неметаллы, которые при окислении дают кислоты; простые металлы, которые при окислении дают кислоты; земли — простые вещества, способные давать соли.

теорию кислот, согласно которой они образуются при соединении горючих веществ с кислородом (отсюда и название этого элемента, предложенное Лавуазье). В отличие от кислородной теории горения, кислородная теория кислот не соответствовала многим известным фактам. Чтобы объяснить, почему соляная кислота образуется без всякого участия кислорода, Лавуазье пришлось допустить, что в соляной кислоте содержится особое простое тело — мурий — находящееся в окисленном состоянии (поэтому когда-то соляная кислота называлась у фармацевтов муриевой кислотой). Противоречил теории кислот Лавуазье и тот факт, что при сжигании водорода образуется вода, а не какая-либо кислота.

Лавуазье считал, что «все вещества, которые мы еще не смогли никаким способом разложить, являются для нас элементами». По его мнению, вещества, считавшиеся простыми, могут состоять «из двух или большего числа начал», но их не следует относить к сложным «до тех пор, пока опыт или наблюдение не докажут нам этого». В основу своей таблицы простых тел (рис. 2.2) он положил их химическое поведение и характер продукта окисления.

В 1786-1787 гг. Лавуазье совместно с другими французскими химиками разработал проект первой рациональной химической номенклатуры с целью заменить рационально построенными названиями унаследованные от алхимии случайные (часто фантастические) наименования химических соединений. Новая химическая номенклатура стала общепринятой.

Вопросы

1. Ломоносов писал, что «опыты над увеличением веса при действии огня сводятся к тому, что весом обладают либо части пламени, сжигающего тело, либо части воздуха, во время обжигания проходящего над прокаливаемым телом». Какие эксперименты необходимы для того, чтобы сделать правильный выбор одного из этих двух утверждений?
2. Почему приоритет в открытии кислорода нередко приписывают Лавуазье, хотя этот газ был обнаружен раньше?
3. Какие представления Лавуазье а) соответствуют современным, б) предшествовали современным, в) оказались ошибочными?

2.3. Законы стехиометрии

Почему именно на рубеже XVIII и XIX веков в химических исследованиях произошел поворот от наблюдения качественных превращений при химических процессах к установлению количественных соотношений между реагирующими веществами и продуктами реакций?

К началу XIX в. в химии все больше стали использовать количественные характеристики. Появилось понимание того, что химические элементы соединяются в определенных отношениях, которые были названы стехиометрическими (от греческих слов «стехион» — начало, элемент и «метрео» — измеряю). Были сформулированы законы постоянства состава веществ и объемных отношений в химических реакциях.

2.3.1. Представления о химическом сродстве

Какая экспериментальная база была необходима для формулировки стехиометрических законов?

Проблема химического сродства была одной из проблем, с давних пор интересовавших химиков. В конце XVIII в. было замечено, что для нейтрализации одного и того же количества кислот или оснований требуются определенные количества других оснований или кислот. Изучая нейтрализацию кислот основаниями, в 1791-1802 гг. немецкий химик Иеремия Веньямин Рихтер (1762-1807) открыл закон эквивалентов, который носит его имя. Рихтер составил ряды относительных весовых количеств кислот и оснований, образующих соли, — ряды нейтрализации, которые позволяли рассчитывать состав солей. В этих рядах Рихтер видел закон природы, выражающий силу сродства между кислотами и основаниями. Он впервые ввел термин «стехиометрия», означающий определение количественных соотношений реагирующих веществ.

Закон эквивалентов стал первым в ряду законов, устанавливающих количественные соотношения между реагирующими веществами и продуктами реакций. Хотя рассуждения Рихтера по поводу стехиометрических отношений различных кислот и оснований были очень туманны, другие химики, в том числе и К. Л. Бертолле, применяли результаты исследований Рихтера для практических вычислений. Сам Рихтер не использовал термин «эквивалент». Это название было введено позднее.



Бертолле Клод Луи (1748-1822) — французский химик, основатель учения о химическом равновесии. В годы французской буржуазной революции занимался производством селитры, стали и других военных материалов. Определил состав многих веществ, открыл гипохлориты и хлораты, в том числе хлорат калия (бертолетову соль).

В русской научной литературе для обозначения химического эквивалента использовали термины «пай», «пайный вес», «соединительный вес».

Без использования атомистической теории закон эквивалентов было невозможно объяснить, поэтому идеи, положенные в основу рядов нейтрализации, во времена Рихтера не получили дальнейшего развития.

На рубеже XVIII и XIX веков появилась теория сродства Бертолле. Он считал, что силы сродства аналогичны ньютоновским силам притяжения; они действуют на очень малых расстояниях и зависят от температуры, давления и плотности взаимодействующих веществ. Таким образом, на течение химической реакции влияет масса и различные физические силы (сцепление, летучесть, растворимость, упругость и т. д.).

В 1799 г., изучая процессы производства селитры и образования соды в соляных озерах Египта, Бертолле пришел к выводу, что направление химических реакций определяется свойствами взаимодействующих веществ. Их растворимость или летучесть могут повлиять на подвижное равновесие, устанавливающееся в результате двух реакций, идущих одновременно в противоположных направлениях. При преобладании силы сцепления над упругостью вещество переходит в твердое состояние и выделяется, например, в виде осадка. В противоположном случае образуется газ. Жидкое состояние характеризуется равновесием обеих сил. Бертолле утверждал, что «соединения, которые образуются в результате существования противоположных сил, зависят, таким образом, не только от сродства, но и от пропорций, в которых находятся действующие вещества».

Вопросы

1. Термин «стехиометрия» был введен Рихтером для описания соотношений химических элементов на основе законов, по которым тела соединяются между собой. Что именно должны были измерять химики?
2. Сравните представления Бертолле о необратимости протекания обменных реакций с современной формулировкой правил Бертолле. Идентичны ли они?

2.3.2. Закон постоянства состава

Какие соединения подчиняются утверждению Бертолле о том, что состав соединений зависит от соотношения реагентов? Какие не подчиняются?

Полагая, что состав соединений зависит от условий их получения, Бертолле опирался, в основном, на исследование кристаллизации солей из растворов и на развитие им теоретические положения о силах сродства. В отличие от него, другой французский химик Ж. Пруст использовал результаты своих экспериментов по исследованию состава многочисленных природных и синтетических веществ.

В первой же работе «Исследование меди» (1799 г.), посвященной постоянству состава веществ, Пруст показал, что природный карбонат меди и карбонат меди, полученный химиками в лаборатории, имеют один и тот же состав и цвет, а также что нет никакой разницы между природной и синтетической содой; ничем не различаются оксид меди, содержащийся в природном малахите, и полученный искусственно.



Пруст Жозеф Луи (1754-1826) — французский химик. Главным направлением работ был химический анализ. Результаты исследований способствовали утверждению закона постоянства состава химических соединений, носящего его имя (1799). В 1802 г. выделил из винограда сахар и указал на существование нескольких видов Сахаров.

Между Бертолле и Прустом завязалась научная полемика, в которой каждый отстаивал свои взгляды. Пруст приводил в качестве аргументов результаты исследования сульфидов железа, оксидов олова и меди и других соединений, имеющих определенный постоянный весовой состав. Он установил, что для элементов, которые образуют друг с другом два и более соединений, переход от одного соединения к другому происходит не непрерывно, как предполагал Бертолле, а скачками.

В результате многолетнего (1801-1808) спора Пруста с Бертолле был признан четко сформулированный Прустом закон постоянства состава химических соединений, согласно которому состав соединений не зависит от внешних факторов (температуры, давления, соотношения реагентов). Он писал: «Соединение есть привилегированный продукт, которому природа дала постоянный состав... Никакой разницы мы не видим между окисью железа южного полушария и северного... Анализ подтверждает эти факты на каждом шагу».

Большинство химиков — современников Бертолле и Пруста — поддержали воззрения Пруста, тогда как позиция Бертолле была признана ошибочной. Однако и идеи Бертолле были не столь уж ошибочными: в XX в. были открыты многочисленные нестехиометрические соединения, названные бертоллидами.

Вопросы

1. Пруст установил, что олово образует два оксида, содержащих 20 и 28 % кислорода, медь — также два оксида, содержащих 25 и 18 % кислорода. Каковы современные химические формулы этих соединений?
2. Как, используя представления Пруста, можно различить индивидуальные химические вещества и смеси?
3. Как, в отличие от бертоллидов, называются соединения, подчиняющиеся закону постоянства состава, сформулированному Прустом?

2.3*3. Законы кратных и объемных отношений

Как по данным химического анализа можно рассчитать относительные атомные массы элементов?

«Во всех химических исследованиях с полным основанием считается важной задачей определение относительного веса

простых веществ, составляющих сложное. К сожалению, исследователи ограничивались именно этим; в действительности же из весов, пропорциональных массе атома, можно было бы вывести относительные веса конечных частиц или атомов тел». Основываясь на этих рассуждениях, выдающийся английский ученый Дж. Дальтон пришел к закону кратных отношений.

Дальтон исходил из положения о корпускулярном строении материи. Основываясь на представлениях Лавуазье о химических элементах, он полагал, что атомы каждого отдельного элемента одинаковы и характеризуются, помимо других свойств, определенным атомным весом. Дальтон считал, что можно говорить только об относительном атомном весе, так как определить абсолютный вес атомов невозможно. Он принял за единицу вес атома водорода — самого легкого из известных элементов. Тогда для экспериментального определения атомных весов других элементов необходимо определить состав их водородных соединений.

При определении атомных весов различных элементов Дальтон использовал как аналитические данные многих других экспериментаторов, так и собственные исследования. Между результатами различных экспериментов нередко наблюдались большие расхождения. Кроме того, для многих соединений не было известно истинное соотношение количества атомов образующих их элементов. Поэтому атомные веса Дальтона весьма существенно отличаются от современных значений.

Таблица 1
Относительные атомные массы некоторых элементов

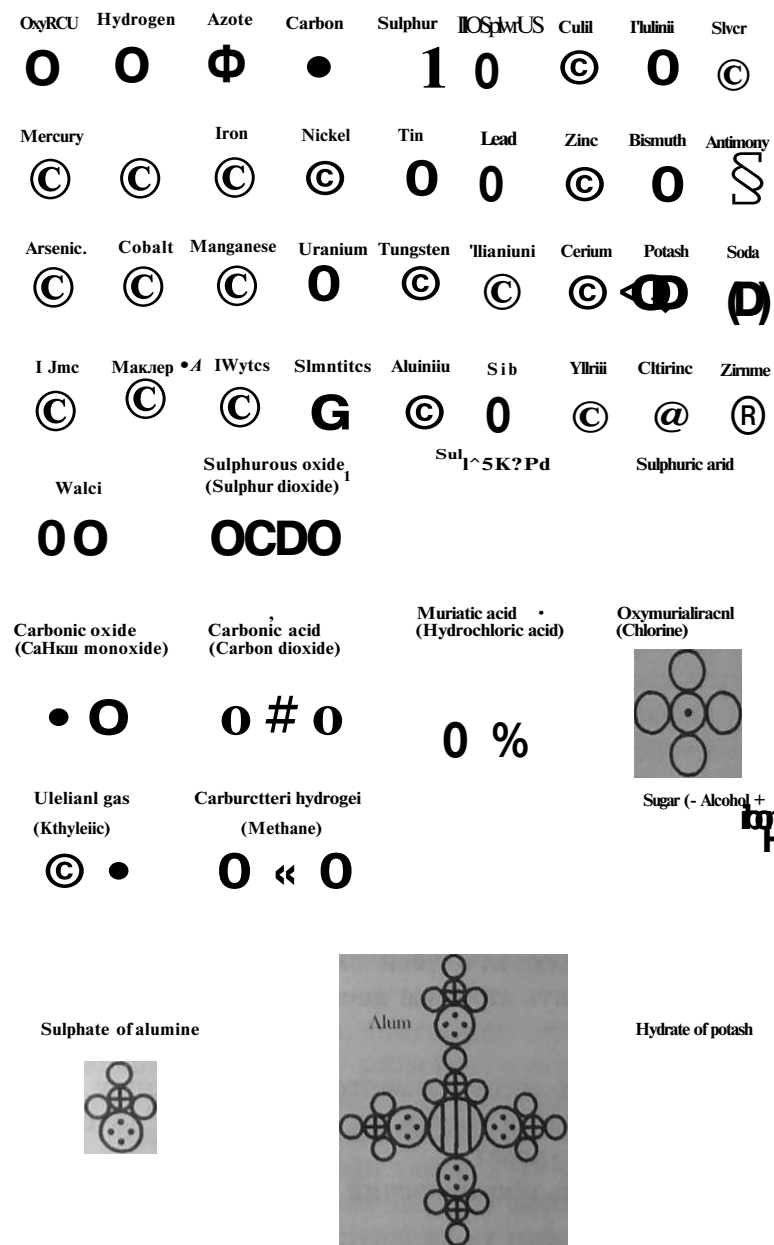
| Элемент | По Дальтону (1810 г.) | Современное значение |
|----------|-----------------------|----------------------|
| Водород | 1 | 1,008 |
| Кислород | 7 | 16,000 |
| Азот | 5 | 14,007 |
| Углерод | 5,4 | 12,011 |
| Сера | 13 | 32,066 |
| Фосфор | 9 | 30,974 |
| Золото | 60 | 196,97 |
| Ртуть | 84 или 168 | 200,59 |
| Медь | 25 | 63,546 |
| Железо | 28 или 56 | 55,847 |



Дальтон Джон (1766-1844), английский химик и физик, создатель химической атомистики. Обнаружил у себя цветовой дефект зрения (так называемый «дальтонизм»). Проводил наблюдения и эксперименты по преломлению света, изучал природу теплоты, создал теорию испарения и смешения газов. В 1802 г. открыл один из основных законов газового состояния: при повышении температуры и постоянном давлении объем всех газов увеличивается одинаково. Выдвинул и обосновал основные положения атомно-молекулярного учения. Первым определил элемент как совокупность атомов одного вида. Показал, что атомы разных элементов различаются по массе, не изменяются в химических превращениях, а только перегруппировываются. Автор одного из фундаментальных законов химии — закона кратных отношений (1803). Труд «Новая система химической философии» получил всемирную известность.

Такие расхождения невозможно объяснить лишь ошибками эксперимента. Оно вызвано предположением, что атомы стремятся к соединению в соотношении 1:1, и лишь в том случае, когда одно из реагирующих веществ имеется в избытке, атомы соединяются в отношениях, кратных их числу. Эти представления нашли отражение в схематическом изображении соединений, где для обозначения отдельных атомов элементов и их числа Дальтон ввел условные символы (рис. 23).

Против атомистической гипотезы Дальтона выступил английский химик Уильям Волластон (1766-1828). Вместо представления об атомах он предложил использовать представления об эквивалентах, которые можно было определить по данным химических анализов. Он хотел заменить гипотетичность положений атомистической теории обоснованностью более точных законов эквивалентов. Волластон рассчитал эквиваленты (по существу, те же атомные веса Дальтона), приняв за основу относительную атомную массу кислорода, которой было дано значение 10. Несмотря на то, что полученные значения оказались довольно близки к тем, которые предложил Дальтон (при соответствующем пересчете), Волластон полагал, что их не следует приравнять к атомным весам, и игнорировал атомные отношения в соединениях.



Химические символы Дальтона (1810)

Рис. 2.3. Для обозначения атомов элементов Дальтон использовал кружки, заключавшие первые буквы названия элемента или произвольные рисунки (крест, черта, точка и т. д.).



Гей-Люссак Жозеф Луи (1778-1850) — французский химик и физик. Открыл закон теплового расширения газов. В 1808 г. пришел к выводу, что взаимодействующие газы соединяются друг с другом в простых кратных объемных отношениях. Разработал химический способ получения калия и натрия.

С 1805 г. французский химик и физик Ж.Л. Гей-Люссак стал проводить систематические измерения объемов различных газов и продуктов их взаимодействия. На основании полученных результатов в 1808 г. Гей-Люссак сформулировал закон объемных отношений: объемы газов, реагирующих друг с другом или образующихся в результате химических реакций, соотносятся как небольшие целые числа. Он установил, что 2 объема водорода соединяются с 1 объемом кислорода, и при этом образуется два объема водяного пара.

Дальтон выступил против открытого Гей-Люссаком закона объемных отношений, так как считал, что он противоречит его гипотезе. По его мнению, при соединении одного объема водорода и одного объема хлора должен образоваться один объем хлороводорода, а не два, как следовало из опытов Гей-Люссака. В свою очередь, Гей-Люссак относился довольно скептически к возможности определять атомные веса элементов.

Вопросы

1. Исходя из атомных весов элементов, приведенных Дальтоном, определите, какой состав он приписывал водородным соединениям неметаллов?
2. В чем была причина противоречий представлений Дальтона и Гей-Люссака?

2.3.4. Закон Авогадро

Что могло объединить представления Дальтона и Гей-Люссака?

Необходимость объединить закон Гей-Люссака с атомистической теорией Дальтона была осознана итальянским ученым



Авогадро Амедео (1776-1856) — итальянский ученый. В 1811 г. в работе «Попытка метода определения относительной массы элементарных молекул веществ и отношений, в которых они вступают в соединение» развил молекулярную гипотезу. Сформулировал закон, носящий его имя. На основании этого закона предложил способ определения молекулярного и атомного весов.

А. Авогадро. На основании выводов Гей-Люссака он в 1811 г. предположил, что «число составных молекул любого газа всегда одно и то же в одном и том же объеме, или же всегда пропорционально объему». При этом Авогадро считал, что молекулы газов могут состоять из нескольких атомов, которые он называл «элементарными, или простыми молекулами».

Исходя из своей гипотезы, Авогадро предложил «средство для довольно легкого определения относительной массы молекул тел, которые могут существовать в газообразном состоянии; и относительного числа этих молекул в соединениях; так как отношение масс молекул равно отношению плотностей различных газов при одинаковых температурах и давлении, относительное число молекул в каком-либо соединении получается сразу из отношения объемов газов, которые вошли в его состав».

В отличие от Дальтона, считавшего молекулы простых газов одноатомными, Авогадро допустил, что при соединении газов происходит деление молекул. По его представлениям, из двух молекул водорода и одной молекулы кислорода образуется сложная молекула, которая затем делится на две части. Авогадро высказал предположение, что масса составной молекулы равна сумме масс составляющих ее простых молекул (то есть атомов). Молекулы простых веществ состоят из атомов одного рода, а молекулы сложных веществ — из атомов разного рода. Авогадро привел правильные составы молекул нескольких веществ, уточнил атомные веса элементов. Приняв атомный вес водорода за 1, он получил для кислорода 16, азота 14, углерода 11,36, что очень близко к современным значениям. Метод

определения относительных молекулярных масс газообразных веществ объединил представления Дальтона и закон объемных отношений Гей-Люссака. Авогадро установил различие между атомами и молекулами и предположил, что молекулы простых газов состоят из двух атомов.

Несмотря на важность работ Авогадро, они не были должным образом оценены современниками. В те годы господствовала экспериментальная химия, а выводы Авогадро опирались на опыты других исследователей и не были подтверждены его собственными экспериментами. Сохранялась путаница в понятиях атома, эквивалента и молекулы. Гипотеза Авогадро получила полное признание лишь через полвека после ее появления. Положение о том, что при одинаковых температуре и давлении в равных объемах всех газов содержится одно и то же количество молекул, стало законом, носящим его имя.

Вопросы

1. Какие математические преобразования следует произвести, чтобы выразить отношение молярных масс двух газов через их плотности, учитывая закон *Авогадро*?
2. Каким образом Авогадро мог прийти к выводу о двухатомности молекул водорода, хлора, кислорода, азота и других газов?

2.3*5. Развитие понятий «атом», «молекула», «эквивалент»

Как можно было объединить противоречащие друг другу законы стехиометрии?

Открытый Ж.Л. Гей-Люссаком закон привлек внимание выдающегося шведского ученого Й. Я. Берцелиуса. Берцелиус считал, что представление об объемных отношениях, согласно которому происходит образование газообразных соединений из простых газов, можно использовать для установления состава *веществ*. Однако он отвергал существование молекул, так как не допускал соединения атомов одного и того же элемента, что мешало применять закон объемных отношений для определения атомных весов. В конце концов, Берцелиус обратился к решению этой проблемы химическими методами, то есть прибегнув к анализу соединений.

В результате длительных и тщательных аналитических работ Берцелиус пришел к выводу о существовании простых

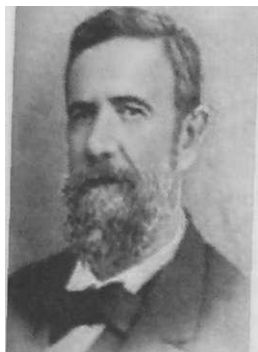
Берцелиус Йене Якоб (1779-1848) — шведский химик. Открыл элементы церий (1803), селен (1817), торий (1828). В 1824-1825 гг. впервые получил в свободном состоянии кремний, тант, тантал и цирконий. Создал (1812-1819) электрохимическую теорию сродства, сыгравшую значительную роль в развитии химии. На основе этой теории построил классификацию элементов и их соединений. Ввел современные символы атомов химических элементов и формулы соединений (1814). Разработал ряд методов химического анализа. Определил атомные веса 46 элементов.



постоянных отношений между атомами кислорода кислоты и основания, участвующих в образовании соли. В 1818 г. Берцелиус опубликовал таблицу атомных весов по отношению к кислороду, атомный вес которого был принят за 100. Отказ от использования водорода в качестве точки отсчета Берцелиус мотивировал тем, что он «вызывает большие трудности, потому что водород очень легкий и с трудом дает неорганические соединения». Тем не менее атомные массы многих элементов оказались в несколько раз больше современных значений, так как Берцелиус признавал соединения только с самыми простыми отношениями и, как и Дальтон, не различал понятий атома и молекулы, рассматривая молекулы как атомы различной степени сложности.

Большой заслугой Берцелиуса является разработанная им система химической символики, используемая и в настоящее время. По его мнению, для химических обозначений следовало использовать буквы, чтобы их легко было писать и печатать. В качестве символа элемента принималась первая буква его латинского или греческого названия; иногда за ней следовала другая буква (чтобы избежать одинакового обозначения разных элементов).

Понятия «атом», «молекула», «эквивалент» путали друг с другом многие химики. Результаты проводившихся анализов веществ давали представление только о «соединительных весах» (эквивалентах) элементов, а для расчета их атомных весов зачастую не хватало точности существовавших тогда методов. Было установлено, что некоторые элементы соединяются друг с другом в различных весовых соотношениях, то есть имеют



Канницаро Станислав- (1826-1910) — итальянский химик. Изучая альдегиды, в 1853 г. открыл реакцию взаимодействия бензальдегида с гидроксидом калия, получившую его имя. Изучал строение и химические свойства органических соединений жирного и ароматического рядов. Внес большой вклад в устранение противоречий в атомно-молекулярной теории.

разные эквиваленты. Необходимо было обобщить накопленные экспериментальные данные и научные выводы разных исследователей. Это сделал в 1858 г. С. Канницаро, который столкнулся с трудностями при подготовке учебного курса химии. Позже он писал: «Состояние путаницы и двойственности, в котором в то время находилась химия, и было для меня источником вдохновения».

Канницаро проанализировал размышления Дальтона, Гей-Люссака, Авогадро и других ученых. Он выявил причины, которые мешали химикам принять гипотезу Авогадро — изучая количественные отношения реагирующих веществ, они пренебрегали их объемами в газообразном состоянии.

Основываясь на способе Авогадро определения относительных молекулярных весов через плотности соответствующих газов, Канницаро принял вес молекулы водорода равным 2 и рассчитал молекулярные веса десятков простых и сложных веществ. Он пришел к выводу, что «различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в разных молекулах, являются целыми кратными одной и той же величины, которая входит неделимо в эти соединения и по праву называется атомом». Эта формулировка объединила законы кратных отношений Дальтона и объемных отношений Гей-Люссака.

Канницаро считал, что даже если произойдет такое невероятное событие, как отказ от атомистической теории, его система атомных весов или численные значения количеств элементов останутся, поскольку они не включают понятий о форме, величине, протяженности атомов, а связаны лишь с массой, характеризующей само вещество.

Свои выводы Канницаро представил в 1860 г. на Международном химическом конгрессе в Карлсруэ. От России в Конгрессе участвовали 7 делегатов, среди них — Д.И. Менделеев, Н.Н. Зинин, А.П. Бородин. Конгресс путем голосования принял, что понятия «атом» и «молекула» различны. Глубокий пересмотр атомно-молекулярной теории получил название реформы Канницаро, которая завершает период установления количественных законов — законов стехиометрии.

Вопросы

1. Канницаро пришел к своим выводам на основании, как он сам говорил, «исторического исследования химических теорий». Есть ли другие примеры, когда анализ истории науки привел к появлению новых идей?
2. Как повлияла реформа Канницаро на появление теории строения органических соединений и естественной классификации химических элементов?

2.4. Основные направления химии

Какие объекты изучает химия?». Какие методы при этом используются?

Химия — самостоятельная часть естествознания. Однако по мере накопления знаний в химии стали выделяться отдельные направления, изучающие свои предметы и использующие специфические методы исследований, и тем не менее оставаясь взаимосвязанными.

В XVIII в. начала формироваться так называемая минеральная химия. Сейчас этот раздел химии мы называем неорганической химией — в отличие от органической химии, которая первоначально исследовала вещества, образующиеся в живых организмах. Позднее были выделены в самостоятельные разделы еще две важнейшие области химии — аналитическая и физическая химия,

2.4.1. Неорганическая химия

Как изменялось представление об элементах и их соединениях с античных времен до середины XIX в.?

Кратко ответить на вопрос, что такое неорганическая химия, очень сложно. Можно сказать, что неорганическая хи-

мия — это экспериментальное исследование и теоретическая интерпретация свойств и реакций всех элементов и всех их соединений, кроме большинства углеводов и их производных.

История неорганической химии — это часть общей истории химии. Она включает такие важные моменты, как открытие химических элементов, формирование представлений о веществе, открытие и эволюцию законов химии.

С древних времен были известны 11 элементов: серебро, золото, углерод, медь, железо, ртуть, свинец, сера, сурьма, олово и цинк. В алхимический период к ним были добавлены мышьяк и висмут. Фосфор стал первым химическим элементом, для которого известны автор открытия — немецкий алхимик Хенниг Бранд и дата открытия — 1669 г. Очевидно, что в доколумбову эпоху в Южной Америке была известна платина (или ее сплавы), она была привезена в Европу в 1748 г. испанцем Антонио де Уллоа.

В XVIII в. были открыты газообразные элементы (азот, водород, кислород, хлор) и металлы (кобальт, никель, марганец, вольфрам, молибден, уран, титан, хром, цирконий, магний, иттрий, теллур и бериллий).

К середине XIX в. химики открыли еще более двух десятков новых химических элементов. В течение короткого времени были получены в чистом виде щелочные и щелочноземельные металлы. Многие соединения калия, натрия и кальция были известны с глубокой древности. Другие щелочные и щелочноземельные элементы были открыты сначала тоже в виде соединений: барий в виде BaO — в 1774 г. К. Шееле, стронций в виде SrO — в 1787 г. А. Кроффордом, литий в виде LiOH — в 1817 г. И. Арфведсоном. Щелочные и щелочноземельные элементы так активны, что выделить их из соединений химическим путем чрезвычайно сложно. Это стало возможным лишь с появлением электрохимических методов разложения сложных веществ. При электролизе влажных щелочей на ртутном электроде Г. Дэви получил амальгамы калия, натрия, лития и щелочноземельных элементов, а после отгонки ртути — чистые металлы.

Первыми химическими элементами, существование которых на Земле было обнаружено спектроскопически, были редкие щелочные металлы цезий (1860) и рубидий (1861). Авторами этих открытий стали изобретатели спектроскопа Роберт Вильгельм Бунзен и Густав Роберт Кирхгоф (1824-1887) из



Дэви Гемфри (1778-1829) — английский физик и химик, один из основоположников электрохимии. В 1807-1808 гг. путем электролиза расплавленных солей и щелочей первым выделил металлические калий, натрий, барий, кальций, магний, литий, амальгаму стронция. Получил сплав алюминия с железом.

Германии. Вслед за этим спектральным методом были открыты таллий (В. Крукс, 1861) и индий (Ф. Рейх, Т. Рихтер, 1863).

В первом десятилетии XIX в. французские исследователи Жозеф Луи Гей-Люссак и Луи Жак Тенар (1777-1857) выделили бор, Уильям Волластон — палладий и родий. Английский химик Смитсон Теннант (1761-1815), у которого Волластон работал в качестве ассистента, открыл осмий и иридий. Чуть позднее были открыты и другие платиновые металлы, в том числе и названный в честь России рутений. Русский химик, фармацевт и ботаник Карл Карлович Клаус (1796-1864), выделивший этот элемент в 1844 г., указал на сходство между триадами рутений—родий—палладий и осмий—иридий—платина.

Некоторые химические соединения и материалы на их основе известны с древнейших времен. В алхимический период



Бунзен Роберт Вильгельм (1811-1899) — немецкий химик. Совместно с Г. Р. Кирхгофом разработал принципы спектрального анализа. Изобрел угольно-цинковый гальванический элемент, газовую горелку, ледяной калориметр.

были охарактеризованы различные минералы, изучены многие сплавы, соли, кислоты, щелочи. С XV в. в Европе начали производить селитру. Ятрохимии ввели в медицинскую практику препараты ртути, серебра и других металлов. С появлением производства азотной, соляной и серной кислот, различных солей, минеральных красителей и керамики связано возникновение технической химии.

Первые химические теории возникли при изучении горения неметаллов и обжига металлов. Исследование этих процессов привело к появлению закона сохранения массы при химических реакциях. Постепенно складывались представления о химических элементах, появились первые способы классификации элементов и принципы химической номенклатуры, были сформулированы стехиометрические законы. Были развиты представления об атомистической природе веществ и атомной массе, возникла атомно-молекулярная теория.

Вопросы

1. Можно ли сказать, что вся химия до начала XIX в. была неорганической?
2. Почему первые теоретические представления возникли на базе именно неорганической химии?

2.4.2. Органическая химия

Чем определяется разнообразие органических веществ?

Еще в древности природу делили на «три царства» — минеральное, растительное и животное. Вещества, выделенные из различных органов и тканей растений и животных, издавна называли органическими. На протяжении веков в ремеслах и фармации, а позднее в прикладной химии, использовались растительные экстракты, жиры, красители. С давних времен людям известны уксусная кислота, спирт, сахар, эфиры, некоторые растительные кислоты.

Различать органическую и неорганическую химию начали в XVIII в. Особенности элементного состава органических веществ первым отметил А. Л. Лавуазье. Путем химического анализа он обнаружил, что органические вещества растительного происхождения содержат углерод, водород и кислород, а вещества животного происхождения — еще азот и фосфор. Лавуазье обратил внимание на то, что в органических веществах группы

атомов ведут себя как элементы, то есть при химических превращениях не разлагаются на составные части. Такие группы Лавуазье назвал радикалами. В то же время он не выделял органические вещества в особый раздел, хотя некоторые его современники уже рассматривали вещества растительного и животного происхождения отдельно от минеральных.

Состав органических веществ изучали и другие химики, в том числе К. Л. Бертолле и Й. Я. Берцелиус. В 1783 г. К. Шееле открыл глицерин, а позднее выделил несколько растительных кислот (бензойную, виннокаменную, лимонную, щавелевую, яблочную). Ж. Л. Гей-Люссак и Л. Тенар установили состав сахара, крахмала и древесины, открыли древесный спирт, нафталин и другие органические вещества. В 1811 г. петербургский химик Константин Сигизмундович (Готлиб Сигизмунд Константин) Кирхгоф (1764-1833) нашел способ получения виноградного сахара из крахмала при нагревании последнего с разбавленной серной кислотой, определил оптимальные условия проведения этой реакции. Кирхгоф был одним из основоположников учения о катализе.

И все же представления о составе и свойствах органических веществ долгое время были неопределенными. Берцелиус полагал, что органические вещества не имеют ничего общего с минеральными. Как и другие ученые, он считал, что они образуются только в растительных и животных организмах под влиянием особой «жизненной силы». Для приверженцев этой теории (теории витализма) было невозможно допустить, что действие «жизненной силы» прекращается после выделения вещества из организма. Берцелиус писал, что «жизненная сила» сопровождает продукты жизненного процесса и после того, как они отделились от живого тела, в котором они образовались». В то же время он признавал, что «наши знания о законах соединения элементов в неорганических соединениях должны быть целиком применимы и к соединениям этих элементов в органической природе».

Берцелиус пытался представить сложный атом (молекулу) органического вещества состоящим из двух противоположно заряженных частей, подобно неорганическим солям, образованным кислотами и основаниями. При этом он допускал, что роль атомов, составляющих неорганические тела, в органических веществах играют сложные радикалы. Органический радикал, по его мнению, заряжен положительно и связан с отрицательной частицей, например, атомом кислорода. Поэтому все



Вёлер Фридрих (1800-1882) — немецкий химик. Открыл циановую кислоту, реакцией этого вещества с аммиаком получил мочевины — первое синтетическое органическое соединение. Получил и исследовал большое число органических и неорганических соединений, работал также в области аналитической химии.

кислородсодержащие органические вещества он рассматривал как оксиды сложных радикалов.

В 1828 г. Ф. Вёлер, пытаясь выделить из раствора неорганическое вещество цианат аммония, после выпаривания получил совершенно другое вещество — мочевины, считавшуюся одним из продуктов, который образуется только при участии «жизненной силы». Сам Вёлер писал, что теперь он может «приготовить мочевины, не нуждаясь для этого ни в почке, ни в животном организме вообще». Хотя сторонники витализма утверждали, что искусственно можно получить лишь этот отбросовый продукт организма, открытие Вёлера стало первым шагом к краху виталистических идей. До этого предмет изучения органической химии ограничивался соединениями углерода, имеющими растительное и животное происхождение. Синтез мочевины положил начало развитию органической химии как науки, изучающей разнообразные соединения углерода с другими элементами, как природные, так и синтетические.

Вопросы

1. С какими проблемами неизбежно должны были столкнуться химики, изучающие органические вещества?
2. Органическое вещество мочевины нередко относят к неорганическим соединениям. Какие аргументы можно привести за и против?
3. Кто ввел термины «неорганические» и «органические соединения»?

2.4.3. Аналитическая химия

Какие приборы использовали химики в XVIII-XIX вв. для анализа веществ?

До сих пор ведутся споры, можно ли считать аналитическую химию самостоятельным разделом химии. Испытания материалов проводились еще в глубокой древности: руды исследовали, чтобы установить их пригодность для плавки, ювелирные изделия — для определения в них количества золота и серебра. Алхимики впервые применили взвешивание и провели очень много исследований состава и свойств веществ. В период ятрохимии появились новые способы обнаружения веществ, основанные на реакциях в растворе, например открытие ионов серебра по образованию осадка с хлорид-ионами. До первой половины XIX в. анализ был одним из основных методов исследования веществ.

Родоначальником аналитической химии как науки об определении химического состава веществ и, в некоторой степени, химического строения соединений считают Р. Бойля, который ввел понятие «химический анализ».

До конца XVIII в. искусству анализа обучали в аптеках, в лабораториях при монетных дворах, рудниках и металлургических заводах. Только в отдельных случаях анализы проводились в немногочисленных лабораториях при университетах и академиях или в частных лабораториях. В таких лабораториях, например, исследовали состав воздуха Г. Кавендиш, Дж. Пристли, К. Шееле. Почти все учебники по химии содержали описания аналитических работ.

В начале XIX в. появились многочисленные руководства по аналитической химии, содержащие описание не только приемов и методов анализа отдельных соединений, но и систематического анализа солей, руд и минералов. Были созданы специальные аналитические лаборатории.

Долгое время важнейшим фактором, обеспечивавшим точность анализов, оставалось мастерство аналитика, его особое чутье* Й. Я. Берцелиус писал: «Химический анализ требует от химика, помимо самого образца, знаний, способности к рассуждению и аккуратности. При этом химик должен определить и природу веществ, содержащихся в исследуемом теле, и их количественные отношения. Таким образом, анализ бывает двух видов — качественный и количественный, из которых первый всегда должен предшествовать второму». История химии по-

называет, что без совершенствования приборов и техники анализа развитие этой науки было бы невозможно.

Вопросы

1. Какое влияние оказала аналитическая химия на неорганическую и органическую химию? Какова роль неорганической химии в развитии аналитической химии?
2. Почему любой синтез должен обязательно сопровождаться анализом?

2.4.4. Физическая химия

Чем различаются методы исследования вещества в физике и химии?

Термин «физическая химия» принадлежит М.В.Ломоносову, который в 1752 г. впервые прочитал студентам Петербургского университета курс этой науки. Он считал, что «физическая химия есть наука, объясняющая на основе положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях».

Использование отдельных физических методов для исследования, начатое в ХУШв., выделилось в самостоятельное научное направление лишь спустя столетие. Это было связано, прежде всего, с различием уровня математической обработки экспериментальных данных в физике и химии. При изучении разнообразных веществ в первую очередь исследовали их свойства, строение и превращения. Единственной количественной характеристикой в химии долгое время оставался



Оствальд Вильгельм Фридрих (1853-1932) — немецкий физикохимик. Основные научные работы посвящены развитию теории электролитической диссоциации. Установил закономерность, связывающую степень диссоциации электролита с его концентрацией (закон разбавления Оствальда). Изучал вопросы химической кинетики и катализа. За работы по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций стал в 1909 г. лауреатом Нобелевской премии.

Вант-Гофф Якоб Хендрик (1852-1911) — голландский химик, один из основателей физической химии и стереохимии. Сформулировал теорию пространственного расположения атомов в молекулах органических соединений, лежащую в основе современной стереохимии. Исследовал кинетику реакций и химическое сродство, предложил классификацию химических реакций. Установил, что при повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа). Вывел одно из основных уравнений химической термодинамики, выражающее зависимость константы равновесия от температуры и теплового эффекта химической реакции, а также уравнение, выражающее зависимость химического сродства от константы равновесия реакции при постоянной температуре. Разработал основы количественной теории разбавленных растворов, вывел закон осмотического давления (закон Вант-Гоффа). Первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 г.).



вес. Попытки К. Л. Бертолле найти зависимость между весом веществ и их свойствами не получили положительной оценки современных ему химиков.

Различия в методах исследования не позволяли найти физикам и химикам общий язык. Поэтому, видимо, не могли понять друг друга Дж. Дальтон и Ж. Л. Гей-Люссак, а молекулярную гипотезу Авогадро химики долго не признавали.

В начале XIX в. Г. Дэви, Й.Я. Берцелиус и другие химики проводили экспериментальные исследования электролиза растворов, в результате чего возникли первые электрохимические теории.

Многие исследователи пытались найти зависимость физических свойств соединений от их состава и строения. Оказалось, что теплоемкости простых веществ зависят от атомных масс, а температуры кипения сходных по составу органических соединений — от числа атомов углерода.

Постепенно сформировалась новая наука об общих законах определяющих строение и химические превращения веществ в различных условиях, — физическая химия, которая исследует химические явления с помощью теоретических и экспериментальных методов физики. Изучение тепловых эффектов химических реакций привело к возникновению термохимии. Химические процессы, протекающие под действием электрического

тока, стали объектом изучения электрохимии. Затем появились учения о растворах, скоростях и механизмах химических реакций, строении молекул и многие другие. Большую роль в развитии новой науки сыграл «Журнал физической химии», основанный в 1887 г. выдающимися учеными В. Ф. Оствальдом из Германии и Я. Х. Вант-Гоффом из Голландии.

Вопросы

1. Каковы объекты изучения физической химии? Чем она отличается от других областей химии?
2. Почему именно физика стала теоретической основой химии?

Развитие неорганической химии

Используя справочные данные, постройте графическую зависимость числа открытых элементов от времени (по векам). Почему максимальное число химических элементов было открыто в XIX в.?

К середине XIX в. число известных элементов приблизилось к шестидесяти. Открытие все новых и новых элементов поставило перед химиками вопросы: почему элементов так много и сколько их еще можно открыть.

3.1. Периодический закон

Какие еще характеристики кроме атомного веса могли лечь в основу классификации химических элементов?*

Один и тот же элемент может иметь совершенно разные физические свойства в зависимости от того, в каком состоянии он существует. Что же говорить о химических свойствах, определяющих способность вступать в реакции? Картина куда более сложная. Поэтому все химические элементы классифицировать, исходя из их физических свойств, оказывались невозможными. Идея классифицировать элементы, исходя из их химических свойств, была положена в основу периодического закона. Примером относительной характеристики, присущей всем элементам, является атомный вес.

3.1.1. Доменделеевская классификация элементов
 Почему большинство попыток классифицировать химические элементы относятся к серии «ячейками между химическими элементами». Многие химики пытались найти и использовать свойства и атомным весом давно известных элементов. Выделив в 1817 г.

земельные элементы (кальций—стронций—барий), немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер (1780-1849) обнаружил, что атомная масса среднего из трех химических элементов, близких по физическим и химическим свойствам, примерно равна среднему арифметическому атомных масс двух других элементов. Позднее он обнаружил еще три ряда сходных по свойствам элементов: литий—натрий—калий; сера—селен—теллур и хлор—бром—йод. Дёберейнер назвал такие группы элементов триадами, У недавно открытого брома из последней триады не была еще известна атомная масса. Ее Дёберейнер определил, используя свое правило. Если у хлора и йода атомные массы равны соответственно 35,5 и 127, то у брома она должна быть равной $(35,5 + 127)/2 = 81,2$, что близко к экспериментальному значению.

В 1849 г. русский химик Г. И. Гесс объединил в четыре группы известные тогда элементы-неметаллы, имевшие большое сходство в химических свойствах: углерод—бор—кремний; азот—фосфор—мышьяк; сера—селен—теллур и хлор—бром—йод. Гесс не считал свою систему, изложенную в учебнике «Основания чистой химии», законченной. Он писал: «Эта классификация еще очень далека от того, чтобы быть естественной, но она все-таки соединяет элементы в группы весьма сходные, и с распространением наших сведений она может усовершенствоваться». Считается, что именно Гесс впервые ввел в употребление понятие «группа элементов». Он правильно определил состав большинства групп неметаллов. Лишь бор пришлось исключить из группы углерода и объединить с алюминием, индием и таллием. Позднее в эту группу включили галлий.

В 1857 г. была опубликована первая таблица химических элементов английского химика Уильяма Одлинга (1829-1921). В дальнейшем Одлинг составил еще несколько таблиц, включавших 57 элементов, которые были разбиты на семь групп и расположены в порядке возрастания их атомных масс. Ряды этих таблиц были образованы сходными по химическим свойствам элементами. Места еще не открытых элементов Одлинг обозначал черточками. Последняя из его таблиц датируется 1868 г. Одлинг характеризовал свои таблицы как «чисто арифметическое распределение элементов по сериям в горизонтальном порядке в соответствии с обычно принятыми способами группировки элементов» и никогда не выступал с претензиями на приоритет открытия периодического закона.

Гесс Герман Иванович (1802-1850) — русский химик. Много внимания уделял изучению природных минералов. Исследовал каталитические свойства платины. Главные труды посвящены термохимии. Сформулировал закон, получивший его имя. Один из разработчиков русской номенклатуры химических соединений.



Одной из попыток упорядочить известные к тому времени химические элементы стала спираль Шанкуртуа. Пытаясь, как и другие химики, найти основу для классификации, французский ученый Александр Эмиль Бегуйе де Шанкуртуа (1820—1886) высказал предположение, что «свойства элементов являются функцией чисел». В 1862 г. он предложил для систематизации химических элементов оригинальную пространственную схему. Шанкуртуа выдвинул идею спирального расположения элементов в зависимости от их атомных масс. В своем сочинении «Земная спираль» он сгруппировал элементы по спирали вокруг цилиндра в порядке возрастания их атомных масс. В спирали Шанкуртуа близкие по химическим свойствам элементы появляются через 16 единиц атомной массы. Они находятся на одной вертикальной линии, образующей цилиндр, на который накручивается спираль. Однако идея расположения элементов на оси «земного винта» не привлекла внимания современников Шанкуртуа.

В 1865 г. английский химик Джон Александер Ньюлендс (1838-1898) предложил «закон октав». На основе этого закона он составил таблицу (рис. 3.1), в которой выразил формальную аналогию между повторяемостью свойств элементов и музыкальной гаммой. Доклад Ньюлендса на заседании Лондонского химического общества был встречен равнодушно. Один из профессоров спросил Ньюлендса, не пробовал ли он расположить элементы в таблице в алфавитном порядке и не заметил ли он при таком расположении каких-либо закономерностей. Журнал общества отверг статью Ньюлендса, в которой он излагал содержание своего доклада.

| | | | |
|-------|--------|--------|------------|
| 1. H | 8. F | 15. Cl | 22. Co, Ni |
| 2. U | 9. Na | 16. K | 23. Rb, Cs |
| 3. Be | 10. Mg | 17. Ca | 24. Zn |
| 4. B | 11. Al | 18. Cr | 25. Y |
| 5. C | 12. Si | 19. Ti | 26. In |
| 6. N | 13. P | 20. Mn | 27. As |
| 7. O | 14. S | 21. Fe | 28. Se |

Рис 3.1. В таблице Ньюлендса (1865) близкие по свойствам элементы (каждый из которых впервые получил порядковый номер), как и близкие по звучанию ноты в музыкальной октаве, повторялись через семь номеров.

В 1864 г. немецкий химик Юлиус Лотар Мейер (1830-1895) в книге «Современные теории химии и их значение для химической статики» привел таблицу, в которой элементы были расположены в порядке увеличения их атомных весов. В эту таблицу Мейер поместил 27 элементов. Пытаясь сопоставить группы сходных химических элементов в общей системе, он не сделал из этого никаких теоретических выводов и обобщений. В 1870 г. Мейер опубликовал статью, где привел общую схему химических элементов (рис. 3.2). Статья содержала удачную иллюстрацию в виде периодической зависимости атомных объемов от атомных весов («кривая Мейера»).

Вопросы

1. Вычислите атомную массу селена, исходя из атомных масс серы и теллура. Сравните полученное значение с реальной величиной.
2. Чем отличаются таблицы Ньюлендса и Мейера от Периодической системы элементов Д.И.Менделеева?

3.1.2. Открытие периодического закона

Какая связь существует между химическими свойствами неорганических соединений и периодическим законом?

Периодический закон был открыт выдающимся русским ученым Д. И. Менделеевым в 1869 г. в ходе работы над текстом учебника «Основы химии». На тот момент было известно о существовании 63 химических элементов. Ученый столкнулся с трудностями систематизации фактического материала об элементах и их соединениях. Менделеев постепенно пришел к выводу, что между свойствами и атомными массами элементов существует какая-то зависимость. Первым шагом к появлению периодического закона стала таблица «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» (рис. 3.3). Составляя таблицу, Менделеев избежал ошибки Ньюлендса, который считал, что в каждом ряду должно содержаться одинаковое число элементов. Он установил порядок изменения длины этих рядов (периодов). Менделеев оставил в таблице пустые места, наличие которых он объяснял тем, что соответствующие элементы пока еще не открыты.

Позднее Менделеев сформулировал сам закон: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
|---------|-------------------|------------------|------------|----------|-----------|-----------------------|----------|----------------------------------|
| | B=11,0 C=11,97 | Al=27,3 Si=28 | | | | ?In=113,4 Sn=117,8 | | Tl=202,7 Pb=206,4 Bi=207,5 |
| | N=14,01 | P=30,9 | Ti=48 | As=74,9 | Zr=89,7 | Sb=122,1 | Ta=182,2 | |
| | O=15,96 | S=31,98 | V=51,2 | Se=78 | Nb=93,7 | Te=128? | W=183,5 | |
| | F=19,01 | Cl=35,38 | Cr=52,4 | Bi=79,75 | Mo=95,6 | I=126,5 | Os=198,6 | |
| | | | Mn=54,8 | | Ru=103,5 | | Ir=196,7 | |
| | | | Fe=55,9 | | Rh=104,1 | | Pt=196,7 | |
| | | | Co=Ni=58,6 | Rb=35,2 | Pd=106,2 | Cs=132,7 | Au=196,2 | — |
| U=7,01 | Na=22,99 | K=39,04 | Cu=63,3 | Sr=87,0 | Ag=107,66 | Ba=136,7 | Hg=199,8 | — |
| ?Be=9,3 | Mg=23,9 | Ca=39,9 | Zn=64,9 | | Cd=112,4 | | | |

Рис. 3.2. В 1870 г. Мейер опубликовал полную таблицу элементов, располагая их в порядке возрастания атомного веса, и показал, что периодичность свойств элементов является функцией их атомного веса.



Менделеев Дмитрий Иванович (1834-1907) — русский ученый. В 1861 г. создал первый русский учебник по органической химии. В 1868 г. приступил к работе над «Основами химии», в ходе которой открыл периодический закон и создал периодическую систему химических элементов. Первый вариант таблицы элементов опубликовал в виде отдельного листка 17 февраля (1 марта) 1869 г. Занимался проблемами так называемых неопределенных химических соединений, создал химическую (гидратную) теорию водных растворов, вывел общее уравнение состояния газов. Создал физическую теорию весов, разработал методы точного взвешивания.

сложных тел находятся в периодической зависимости от их атомного веса». Положив в основу своего закона сходство свойств элементов и их соединений, Менделеев не стал слепо следовать принципу возрастания атомных весов. В некоторых случаях он был вынужден поместить элемент с большим весом перед элементом с меньшим весом. Менделеев учитывал, что для некоторых элементов атомные веса могли быть определены недостаточно точно.

Со временем понятие веса, которое раньше отождествлялось с понятием массы, стали использовать только как понятие силы, возникающей при взаимодействии вещества с гравитационным полем. Для характеристики инерционности вещества и его способности создавать гравитационное поле теперь используется понятие массы. Хотя массу определяют взвешиванием на весах, результат взвешивания более правильно называть, массой, а не весом. Поэтому понятие атомного веса заменено понятием «атомная масса». Даже в современной периодической системе известны некоторые исключения в порядке возрастания масс атомов, что связано с особенностями изотопного состава элементов:

| | | |
|-------------|-------------|------------|
| Cl 35,5 | Ag 39,9 | K 39,1 |
| Fe 55,8 | Co 58,9 | Ni 58,7 |
| Sb 121,8 | Te 127,6 | I 126,9 |

О П Ы Т Ъ С И С Т Е М Ы Э Л Е М Е Н Т О В Ъ ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ *НЪСЪ* И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВЪ*.

| | | | |
|----------|-------------------|----------------|---------------------------------|
| | Ti = 50 | Zr = 90 | ? = 180 |
| | V ^ 5 1 | Nb = 94 | Ta = 182 |
| | Cr = 52 | Mo = 96 | W = 186. |
| | Mn = 55 | Rh = 104,4 | Pt = 197,4 |
| | Fe = 56 | Ru = 104,4 | Ir = 198 |
| | Ni=Co = 59 | Pl = 106,6 | Os = 199 |
| | Cu = 63,4 | Ag = 108 | Hg = 200 |
| Be = 9,4 | Mg = 24 | Zn = 65,5 | Cd = 112 |
| B = П | Al = 27,« | ? = 68 | U = 116 Au = 197? |
| ж 12 | Si = 28 | ? = 70 | Sn = 118 |
| и 14 | P = 31 | As = 75 | Sb = 122 Bi = 210? |
| o = 16 | S = 32 | Se = 79,4 | Te = 128? |
| и 19 | Cl = 35,5 | Br = 80 | I = 127 |
| Na = 23 | K = 39 | Rb = 85,« | Cs = 133 Pi = 204 |
| | Ca = 40 | Sr = 87,«s | Ba = 137 Pb = 207 |
| | ? = 45 | Ce = 92 | |
| | ?Er = 56 | La = 94 | |
| | ?Yt ~ 60 | Di = 95 | |
| | ?In = 75,6 | Th = 118? | |

Д. МенделѣевЪ

Рис. 3.3. В таблице «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сродстве» (1869) Менделеев расположил элементы со сходными свойствами в одном ряду.

Периодический закон не имеет количественного математического выражения в виде уравнения или формулы. Периодический закон отображается табличной формой — периодической системой химических элементов. За всю историю периодической системы было опубликовано более 50 различных ее вариантов. В наше время наиболее популярными являются предложенные самим Менделеевым короткопериодная и длиннопериодная формы.

Вопросы

1. Приведите формулы оксидов элементов третьего периода. Как в ряду этих оксидов меняются кислотно-основные свойства?
2. Приведите примеры свойств, подтверждающих правильность размещения в периодической системе тех элементов, атомные массы которых возрастают немонокотонно с ростом порядкового номера.

3.1.3. Заполнение пробелов в периодической системе

Как можно использовать аналогии в химических свойствах элементов для их поиска в природе?

Уже в самом первом варианте своей таблицы Д. И. Менделеев знаком вопроса отметил места, которые не удалось заполнить известными в его время химическими элементами. Менделеев был уверен, что рано или поздно пустых мест в его системе не останется, и в них появятся элементы, которые обязательно существуют, но еще не попали в руки своих первооткрывателей. Помочь им в этом поиске должно было знание свойств простых и сложных веществ, образованных еще не открытыми элементами.

В 1871 г. была опубликована работа Менделеева «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов*». В этой статье Менделеев подробно описал три еще не найденных химических элемента, которые он собирался поместить в свою таблицу между кальцием и титаном и между цинком и мышьяком. Менделеев дал им названия «экабор», «экаалюминий» и «экасилиций» — по именам уже известных химических элементов, аналогами которых они являлись, по его мнению.

По химическим свойствам новые элементы должны быть похожи на бор, алюминий и кремний; иметь такой же состав

оксидов, галогенидов, солей. Окраска, растворимость и летучесть их соединений тоже были предсказаны Менделеевым на основании периодической системы. Более того, он смог вычислить и некоторые количественные характеристики еще не открытых элементов, например атомную массу и плотность. Менделеев высказал предположения о том, где и как можно их обнаружить. Он писал, что «экаалюминий», возможно, «будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и таллий». Менделеев был уверен, что будет найден еще не один десяток химических элементов, для которых в его таблице оставались пустые места. Для них не было дано подробного описания физических и химических свойств, но и не было сомнения, что их можно предугадать, используя периодическую систему.

В 1875 г. французский химик Поль Эмиль Лекок де Буабодран (1838-1912) обнаружил в цинковой обманке, добытой в Пиренейских горах, новый элемент. Его существование он установил по слабой фиолетовой линии в спектре минерала. Эту линию нельзя было приписать ни одному из известных тогда химических элементов. Ученый назвал новый элемент галлием. Лекок де Буабодран подробно описал открытый им элемент, и оказалось, что его свойства похожи на свойства предсказанного Менделеевым «экаалюминия». Автор периодической системы с удовольствием отметил полное совпадение описанных Лекок де Буабодраном свойств галлия со свойствами гипотетического «экаалюминия». Хотя Лекок де Буабодран ничего не знал о работах русского ученого, Менделеев назвал его «укрепителем» периодического закона, так как он смог заполнить первую из пустых клеток его таблицы.

Через четыре года после открытия галлия в 1879 г. шведский химик Ларе Фредерик Нильсон (1840-1899), намереваясь уточнить атомные массы уже известных редкоземельных элементов, обнаружил в минерале гадолините (иттербите) примесь нового элемента — скандия. После определения атомной массы и свойств этого элемента шведский химик Пер Теодор Клеве (1840-1905) доказал, что именно он был предсказан Менделеевым под названием «экабор».

После открытия скандия прошло еще семь лет, и в 1886 г. немецкий химик Клеменс Александр Винклер (1838-1904), анализируя найденный незадолго до этого в Саксонии минерал аргиродит, обнаружил в нем присутствие еще одного нового элемента. Изучив его свойства, Винклер отметил, что

открытый им элемент полностью соответствует «экасилицию» Менделеева. Он был одним из первых, кто дал высочайшую оценку учению о периодичности, справедливость которого была доказана «осуществлением гипотетического экасилиция во вновь открытом элементе», названном германием.

Вопросы

1. Сравните свойства галлия, скандия и германия со свойствами соседних элементов в периодической системе. Оцените, насколько полно совпадение свойств этих элементов со свойствами, предсказанными Менделеевым.
2. Какими должны быть химические свойства других элементов, для которых Менделеев оставил пустые места? Используя справочную литературу, опишите, когда и как были открыты эти элементы.

3.1.4. Появление новых групп элементов

Сколько всего элементов может быть в периодической системе? Есть ли у нее верхний предел?

К моменту создания Менделеевым периодической системы было известно лишь несколько элементов, которые позже называли редкоземельными: иттрий, лантан, церий, празеодим, тербий и эрбий. Менделеев разместил эти элементы в третьей и четвертой группах своей таблицы, там, где оставались пустые клетки. Со временем стали появляться все новые члены группы редкоземельных элементов.

В 1878 г. швейцарский химик Жан Шарль Галиссар де Мариньяк (1817-1894) открыл в минерале иттербите примесь нового элемента—иттербия. Через год П.Т. Клеве в том же минерале обнаружил еще два новых химических элемента: тулий и гольмий. В том же году французский химик Лекок де Буабодран при помощи спектрального анализа открыл самарий в уральском минерале самарските.

В 1885 г. австрийский химик Карл Ауэр фон Вельсбах (1858-1929) показал, что «открытый» в 1839 г. шведским ученым Карлом Густавом Мосандером (1797-1858) «дидим», считавшийся индивидуальным элементом, является смесью двух элементов, названных празеодимом и неодимом.

Год спустя Лекок де Буабодран открыл еще два редкоземельных элемента: диспрозий и гадолиний. В 1901 г. француз-

ский химик Эжен Анатоль Демарсе (1852-1903) применил метод разделения редкоземельных элементов фракционной кристаллизацией и выделил из самариевой земли (оксида самария) еще один новый элемент — европий.

Еще через шесть лет, в 1907 г. французский химик Жорж Урбен (1872-1938) показал, что открытый Мариньяком иттербий представляет собой смесь двух элементов. За одним из них предложил сохранить название иттербий, другой назвал лютецием.

Химические свойства редкоземельных элементов были удивительно похожи, а их атомные массы отличались друг от друга очень мало, и отведенного им места в третьей и четвертой группах периодической системы не хватало. По сходству свойств редкоземельные элементы должны были бы находиться в одной группе. Кроме того, исходя из величин атомных масс этих элементов (кроме иттрия), их следовало разместить непременно в одном периоде между барием и танталом. Совместить эти два условия казалось невозможным. Менделеев попытался разрешить эту проблему. С 1881 г. он вел переписку с чешским химиком Богуславом Браунером (1855-1935), посвятившим свою научную деятельность химии редкоземельных элементов. В 1902 г. Браунер предложил поместить редкоземельные элементы в особую «интерпериодическую» группу, являющуюся продолжением четвертой группы, начиная с церия. Менделеев тоже склонялся к выводу, что редкоземельные элементы следует выделить в отдельную группу.

Для некоторых других элементов, открытых уже после создания периодической системы, не оказалось в ее первоначальном варианте места. В архиве Менделеева был найден небольшой листок бумаги, на котором он в 1869 г. набросал таблицу элементов с четной валентностью. Атомные массы соседних элементов отличались, как правило, на четыре единицы. Но разность атомных масс магния и кислорода, кальция и серы равнялась восьми. Менделеев допускал возможность существования еще неизвестных химических элементов, которые, следуя логике, лежащей в основе периодической системы, должны были иметь нулевую валентность и располагаться в промежутках между кислородом и магнием и серой и кальцием.

За год до появления записей Менделеева французский астроном Жюль Жансен (1824-1907), работавший в Индии, и



Рамзай Уильям (1852-1916) — английский химик и физик. Совместно с другими исследователями открыл благородные газы аргон, криптон, ксенон и неон. В 1904 г. за открытие благородных газов и определение их места в периодической системе элементов ему была присуждена Нобелевская премия.

английский астроном Норман Локьер (1836-1920) у себя на родине во время солнечного затмения обнаружили в спектре солнечной короны яркую желтую линию, не принадлежавшую ни одному из известных к тому времени элементов. Локьер предложил назвать этот элемент гелием.

Лишь в 1895 г. английские исследователи Уильям Рамзай и Уильям Крукс (1832-1919) доказали существование гелия на Земле, выделив его из минерала клевеита. Оказалось, что выделенный газ не взаимодействует ни с одним из химических веществ, поэтому его отнесли к «благородным» газам.

О существовании газов, не проявляющих химической активности, подозревали давно. Еще в 1785 г. Г. Кавендиш обнаружил, что примерно 1/100 объема воздуха упорно не желала участвовать в химических реакциях. В 1894 г. директор Кавендишской лаборатории в Кембридже, физик Джон Уильям Рэлей (1842-1919) и Рамзай выступили с публичным сообщением об открытии нового химического элемента. Элемент назвали аргон, что в переводе с греческого означает бездеятельный, ленивый. Этот «благородный» газ, как и гелий, не взаимодействовал ни с какими другими веществами. А через четыре года, в 1898 г. Рамзай и его ученик Моррис Уильям Траверс (1872-1961) спектральным методом открыли еще несколько благородных газов: неон, криптон и ксенон.

Хотя Менделеев не предусмотрел для благородных газов места в первоначальном варианте своей таблице, проблема их размещения была довольно легко разрешена. В 1900 г. одновременно сам Д.И.Менделеев, У.Рамзай и бельгийский химик Э. Эррера пришли к выводу о необходимости включения

в периодическую систему элементов особой нулевой группы благородных газов. И в периодической системе, вошедшей в восьмое (последнее, вышедшее при жизни Менделеева) издание его знаменитых «Основ химии», эта группа уже заняла свое место.

Менделеев считал, что пустые клетки могут быть не только внутри таблицы, но и за ее пределами. К середине XX в. пустых мест внутри периодической системы не осталось, но поиски новых элементов продолжались.

Вопросы

1. Используя положение элементов в периодической системе, опишите, какими должны быть химические свойства элементов VII периода (в том числе элементов, пока не открытых), начиная с элемента номер 104.
2. Могут ли со временем в периодической системе появиться новые группы элементов?

3.2. Новая металлургия

Как связаны между собой развитие машиностроения и достижения химии?

Активное развитие металлургического производства, в частности выплавки чугуна и переработки медной руды, началось с работ Р. Бунзена по изучению доменных и колошниковых газов. Эти исследования способствовали усовершенствованию газового анализа, особенно в промышленном производстве, что привело к усовершенствованию конструкции печей, а также разработке новых методов выплавки стали, которые впервые сделали возможным ее крупнотоннажное производство.

3.2.1. Развитие черной металлургии

Можно ли считать, что мы продолжаем жить в «железном веке»?

На протяжении почти трех тысячелетий металлургия железа не претерпевала принципиальных изменений. Сначала человек научился восстанавливать железные руды нагреванием с древесным углем, получая так называемое сыродутное железо, почти не содержащее углерода (ковкое и пластичное). Первые

доменные печи для производства чугуна появились в Европе в середине XIV в.

В нашей стране промышленное производство чугуна началось в XVII в., а при Петре I Россия по выпуску чугуна превзошла все европейские страны. Известен был также способ производства литой стали путем тигельной плавки.

Революцию в выплавке стали произвел английский изобретатель Генри Бессемер (1813-1898). В 1856 г. он запатентовал способ передела чугуна в сталь (так называемый бессемеровский процесс). Он предложил использовать конвертер — специальную емкость ретортообразной формы. В конвертер заливали жидкий чугун, через который продували кислород. Главные преимущества бессемеровского процесса — дешевизна и высокое качество получаемой стали.

Для выплавки стали бессемеровским способом нельзя было использовать чугун с большим содержанием фосфора, так как конвертер был выложен изнутри (футерован) огнеупорным материалом с кислотными свойствами. В таком конвертере нельзя было удалить из чугуна фосфор, переведя его в шлак, который состоял из соединений с основными свойствами, так как при этом разрушалась бы футеровка конвертера, состоящая главным образом из силикатов. В 1877 г. английский металлург Сидни Джилкрист Томас (1850-1885) предложил футеровать стенки бессемеровского конвертера обожженным доломитом, а в качестве флюса добавлять известь, которая превращала образующийся при плавке оксид фосфора в фосфат кальция (томасовский процесс). Таким образом, попутно в томасовском процессе получалось фосфорное удобрение. Первое краткое сообщение о своем изобретении Томас сделал в 1878 г. на собрании Английского института железа и стали.

В 1864 г. французский металлург Пьер Мартен (1824-1915) предложил новый способ получения литой стали в «пламенных» (мартеновских) печах. Он применил принцип регенерации для подогрева газовой среды, что дало возможность получить температуру, достаточную для выплавки стали. Со временем был разработан электросталеплавильный метод. Первая такая печь была построена французским инженером Полем Эру (1863-1914) в 1899 г. Метод удобен тем, что позволяет более точно регулировать условия процесса, а также проводить плавку в вакууме или под высоким давлением.

Важным шагом в развитии металлургии стал метод легирования (улучшения) сталей путем добавления точно дозирован-

ных количеств различных металлов или других веществ, что предварительно тщательно изучалось химиками. Например, полученная в 1882 г. сталь, содержащая 12% марганца, была тверже обычной стали. В 1919 г. была получена нержавеющая сталь, которая, помимо железа, содержит хром и никель. Она устойчива к воздействию влаги и кислорода. Для защиты от коррозии изделий из недорогих сплавов часто применяют поверхностное легирование цинком, алюминием, хромом.

Русские металлурги внесли весьма ценный вклад в усовершенствование сталелитейного дела. Больших достижений в этой области добился великий русский металлург Павел Петрович Аносов (1799-1851). Он воссоздал утерянный секрет изготовления булата, который опубликовал в 1841 г. в работе «О булатах», а также усовершенствовал способ производства высококачественных марок сталей. В 1851 г. Павел Матвеевич Обухов (1820-1869) получил привилегию на изобретенный им способ получения однородной тигельной стали, идущей на изготовление артиллерийских орудий. Он организовал в Петербурге завод, ставший одним из лучших оружейных производств мира (Обуховский завод). Огромные достижения в металлургии связаны с именем русского металлурга и металловеда Дмитрия Константиновича Чернова (1839-1921). Он усовершенствовал процесс выплавки чугуна и стали и обработки стальных изделий. Чернов является основоположником нового научного направления, изучающего металлы и сплавы, — металловедения.

Вопросы

1. Почему многотоннажное производство стали оказалось возможным лишь в XIX в.?
2. Каково значение стали для современного человека?

3.2.2. Развитие цветной металлургии

Почему железо на долгое время потеснило цветные металлы?

Возникновение цветной металлургии относится к глубокой древности. Вначале человек познакомился с самородными металлами — золотом, серебром, медью, затем научился получать металлы из руд. Первым металлом, выплавленным из руд, была медь. Во II тысячелетии до н. э. медь стала вытесняться

бронзой (сплавом меди с оловом) — наступил бронзовый век. С приходом железного века главенствующее положение заняли черные металлы (т. е. железо и его сплавы). Однако получение и использование цветных металлов (золота, серебра, меди, олова, свинца и др.) ни в древности, ни в средние века не прекращалось. Постепенно разработка новых легких, прочных и коррозионноустойчивых материалов вновь привлекла внимание к цветной металлургии.

Первое место занял алюминий. Он входит в состав глины, полевого шпата и других минералов и горных пород и является самым распространенным металлом на Земле. В 1856 г. французский химик Анри Этьенн Сент-Клер Де Билль (1818-1881) использовал электрохимический метод для получения довольно больших количеств алюминия. Он выделил металл электролизом расплавленного двойного хлорида алюминия-натрия. Однако стоимость алюминия была так высока, что из этого легкого металла могли изготавливать только дорогие предметы (драгоценные изделия).

Электролитическое получение алюминия в промышленных масштабах стало возможным только с появлением мощных электростанций. Промышленный метод электролитического получения алюминия из раствора оксида алюминия в расплавленном криолите был разработан в 1886 г. французом Полем Луи Туесеном Эру (1863-1914) и американцем Чарлзом Мартином Холлом (1863-1914). В 1884 г. (до открытия этого метода) во всем мире было произведено всего 11 т алюминия, а в 1913 г. — уже более 66 тыс. т.

В первой половине XX в. были обнаружены новые полезные свойства многих металлов, например бериллия, титана, циркония, ванадия. Усовершенствование процессов извлечения этих металлов из руд и их глубокой очистки способствовало развитию электроники, атомной энергетики, космонавтики и других передовых отраслей науки и техники. Так, в авиационной промышленности наряду с алюминием стали использовать магний.

Объемы производства некоторых цветных металлов исчисляются миллионами тонн в год. Больше всего добывают алюминия, за ним следуют медь, цинк, свинец. В то же время такие редкие металлы, как рений, производят не более нескольких тонн в год. Производство алюминия постоянно растет. А вот производство и применение металлов, которые признаны опасными для здоровья, например свинца, постепенно снижается.

Вопросы

1. Почему алюминий, несмотря на то что он более распространен, чем железо, был открыт лишь в первой половине XIX в.?
2. Почему в нашей стране крупные алюминиевые заводы расположены на сибирских реках?

3.2.3. Порошковая металлургия

Как можно получить металл в компактной форме без его расплавления?

Практика изготовления порошков металлов и спеченной металлической губки (крицы) известна с глубокой древности. Порошковое золото применяли для декоративных целей в IV—III тысячелетиях до н. э. Порошкообразные драгоценные металлы найдены в гробницах египетских пирамид и в древних памятниках культуры индейских племен.

Считают, что найденные при раскопках железные орудия времен Древнего Египта и Вавилона были изготовлены без процесса литья. Железные колонны двухтысячелетней давности в Индии были изготовлены спеканием в сочетании с ковкой из железной крицы, восстановленной из богатой железной руды. Аналогичным методом изготавливались стальные изделия в Киевской Руси. Технология спекания иковки железных изделий позволяла избежать трудностей, которые были неминуемы при литье железа, плавящегося при более высокой температуре, чем медь и бронза. Впоследствии, когда были разработаны процессы выплавки чугуна и стали, от спекания железного порошка надолго отказались.

Общепризнанным основоположником современной порошковой металлургии — области науки и техники, связанной с получением металлических изделий без плавления главного компонента, считается русский инженер и металлург Петр Григорьевич Соболевский (1782-1841), разработавший в 1826 г. метод очистки (аффинажа) губчатой платины и превращения ее в ковкий металл. Для этого губчатую платину в специальной форме подвергали поочередному действию высокого давления и температуры. С 1828 г. полученная по способу Соболевского платина шла на чеканку монет, медалей и изготовление химической посуды. К 1834 г. производство ковкой платины достигло 15–20 кг в день.

Спустя несколько десятилетий был разработан метод плавления чистой платины, и порошковая технология переработки



металлов была вновь оставлена. Методы порошковой металлургии опять привлекли к себе внимание в начале XX в., когда возникла потребность в производстве из тугоплавкого вольфрама проволок для электрических ламп. Плавленый вольфрам оказался непригодным для этих целей, так как был хрупким из-за примесей оксидов. В 1912-1914 гг. в США разработали технологию прессования порошков молибдена и вольфрама и их последующего спекания в атмосфере водорода. В нашей стране металлокерамическую технологию производства этих, а затем и других металлов (например, тантала и ниобия) начали использовать с 1922 г.

Современная порошковая металлургия развивается в двух основных направлениях. Первое направление — создание материалов и изделий с такими составом, структурой и свойствами, которые недостижимы методами плавки. Порошковая металлургия позволяет получать изделия с уникальными свойствами, например фильтры или пористые подшипники. Смешивая порошки нужных компонентов, можно получать необычные материалы, состоящие из металлов и оксидов, металлов и полимеров и т. д. Второе направление — создание материалов и изделий с обычными свойствами, но более экономичное, чем при использовании технологии, основанной на плавке. Используя порошковую металлургию, можно, например, в одну стадию получать изделия требуемой формы.

Вопросы

1. Сравните области применения литейных и порошковых технологий в металлургии.
2. Может ли порошковая металлургия вытеснить металлургию литья?

3.3. Прикладная неорганическая химия

Какие достижения неорганической химии используются в повседневной жизни человека?

Несмотря на то, что, начиная с середины XIX в., другие области химии оттеснили неорганическую химию, она продолжала бурно развиваться. Большие успехи были достигнуты в области прикладной неорганической химии.

3.3.1. Связывание азота

Какими способами можно получить соединения азота из простого вещества?

Соединения азота необходимы для производства минеральных удобрений и взрывчатых веществ. Хотя азот составляет почти 4/5 атмосферного воздуха, он долгое время был недоступен человеку. Приходилось довольствоваться природными соединениями: нитратами, солями аммония, а также аммиаком, в небольших количествах содержащимся в природных газах.

Богатейшим источником азота в течение десятилетий была чилийская селитра — природный нитрат натрия — образовавшаяся в результате разложения органических остатков. К разработке ее месторождений приступили в начале XIX в. В 1885 г. запасы чилийской селитры оценивались в 90 млн. т. Казалось, ее хватит на века. Однако в начале XX в. экспорт селитры из Чили исчислялся уже миллионами тонн, и запасы ее стали быстро истощаться.

Уже в XIX в. химики начали искать способы связывания атмосферного азота. Хотя некоторые бактерии усваивают азот в обычных условиях, повторить этот процесс в лабораториях не удавалось. Поэтому пришлось использовать более жесткие условия, в которых можно было разрушить прочную молекулу азота,

В 1903 г. в Германии был построен завод, на котором азот окислялся в пламени электрической дуги при 400 °С. Однако этот процесс оказался экономически невыгодным из-за расхода большого количества электроэнергии.

С 1904 г. немецкий химик-неорганик Фриц Габер (1868-1934), а с 1907 г. он же совместно с немецким химиком-технологом Карлом Бошем (1874-1940) проводили опыты по получению аммиака из азота воздуха и водорода, полученного электролитическим разложением воды. Технологический процесс — прямой синтез аммиака из азотоводородной смеси при высоком давлении на железном катализаторе — был разработан Габером и Бошем в 1913 г. Вскоре после этого в Германии было налажено его производство в промышленном масштабе. После окончания первой мировой войны метод Габера—Боша стали использовать для производства удобрений. Исследования Габера, позволившие из атмосферного азота — сырья, запасы которого практически не ограничены, — получать любые колвоства аммиака, были отмечены в 1918 г. Нобелевской премией.

Недавно было установлено, что молекулярный азот можно активировать соединениями переходных металлов и превратить в водородные соединения (аммиак, ароматические амины) при обычных температуре и давлении в среде органических растворителей. Проведение таких процессов пока возможно лишь в лабораторных условиях из-за дороговизны реагентов.

Вопросы

1. Является ли перспективным биологический метод фиксации азота?
2. В каких направлениях могут проводиться дальнейшие исследования по связыванию азота?

3.3.2. Появление фотографии

Какие химические реакции протекают под действием света?

В первой половине XIX в. было сделано одно из великих открытий в области техники — изобретение фотографии. Датой рождения фотографии считается 7 января 1839 г., когда на заседании Французской академии наук Д.Ф. Араго, секретарь Академии, сделал доклад об изобретении Луи Жака Манде Дагера (1787-1851).

Потемнение некоторых соединений, в том числе солей серебра под действием солнечного света, было известно еще со времен алхимиков. В последующие времена это явление отмечали и специально исследовали многие химики, в том числе И.Р. Глуабер, К. Шееле, К.Л. Бертолле, Г.Дэви. К солям серебра в 1829 г. обратился французский изобретатель Жозеф Нисефор Ньепс (1765-1833), которому к тому времени уже удалось зафиксировать фотоизображение с помощью раствора природного асфальта в лавандовом масле. Вместе с художником-декоратором Дагером они разработали метод получения изображений, названный дагеротипией. На фотографиях физические пластины наносили слой серебра, а затем тщательно очищенную поверхность обрабатывали парами иода, в результате образовывался иодид серебра. Под действием света иодид серебра разлагался с выделением не видимых глазу микроскопических частиц металлического серебра. Далее пластинку проявляли в парах ртути, а оставшийся иодид серебра удаляли обработкой хлоридом натрия (позднее стали использовать тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Для получения первых дагеротипов требовалось 15-30 мин экспозиции.



В 1841 г. английский ученый Уильям Генри Фокс Тальбот (1800-1877) разработал новый способ получения фотографий с использованием бумаги, пропитанной растворами нитрата серебра, иодида калия, галловой и уксусной кислотами. Через два года он впервые осуществил позитивную печать с увеличением.

На основании химических исследований в конце XIX в. был разработан негативно-позитивный процесс с использованием фотопленок, основные принципы которого сохранились до наших дней. В качестве светочувствительного вещества был выбран бромид серебра.

С момента появления дагеротипии фотографии стремились к получению цветного изображения. Сначала пытались просто совместить изображения, снятые через цветные светофильтры, затем мелкие светофильтры стали размещать прямо в слое эмульсии на фотоматериале. Первое цветное изображение появилось в 1861 г., а коммерчески доступной цветная фотография стала в 1907 г. Современные цветные фотоматериалы состоят из трех или более светочувствительных эмульсионных слоев.

Для изготовления любых фотоматериалов требуются соли серебра. Еще в XIX в. предлагалось использовать в фотографии светочувствительность некоторых солей железа, смешанных с солями платины или палладия, однако после первой мировой войны от этого способа отказались, в основном, вследствие высокой стоимости фотоматериалов. Учитывая возможность полного исчерпания запасов серебра и его *растущую* стоимость, многие исследователи пытались найти новые недорогие светочувствительные материалы. Более перспективным оказалось повторное использование серебра после извлечения его из отработанных фотоматериалов. Альтернативой фотографии, основанной на химических процессах, стала цифровая фотография, однако во многих отношениях она пока уступает традиционному способу фотографирования.

Вопросы

1. Почему открытая в первой половине XVIII в. светочувствительность солей серебра получила практическое применение лишь столетие спустя?
2. Сравните возможности «серебряной» и цифровой фотографии и оцените перспективы их использования.

3.3.3. Изобретение спичек

Какими нехимическими способами можно добывать огонь?

Возможность получения огня сыграла огромную роль в развитии шавилизации, и в частности, в развитии химии. Долгое время люди добывали огонь трением сухих деревянных палочек друг о друга. Выделявшегося при трении тепла было достаточно для воспламенения сухого дерева. В Древней Греции огонь сохраняли и переносили с помощью факелов. Несколько сот лет назад для добычи огня стали использовать огниво, состоящее из кремня — горной породы на основе диоксида кремния, природного пирофорного вещества (например, пирита) и легковоспламеняющегося материала (ветоши, трута, огарка). Затем появились свечи, а также специальные фонари, светильники и горелки, позволявшие получать устойчивое пламя.

Первое устройство, которое позволяло легко добывать огонь при комнатной температуре, было изобретено И. В. Дёберейнером, изучавшим каталитические свойства платины. В 1823 г. он сконструировал «огниво», действие которого было основано на воспламенении струи водорода, направленной на губчатую платину.

В 1827 г. появились первые спички — фосфорные, головка которых была покрыта смесью белого фосфора, бертолетовой соли и клея. Однако белый фосфор ядовит, а бертолетова соль легко воспламеняется. Поэтому в 30-х годах XIX в. перешли к производству серных спичек, в состав которых вместо фосфора входила сера. Спички загорались при трении о твердую поверхность. Для воспламенения спичек использовали также хадцентрированную серную кислоту; такие спички стали называть макальными.

Изобретателем современных спичек стал немецкий химик Рудольф Бёттгер, предложивший в 1848 г. наносить горючие составы и на головку спички, и на боковую поверхность спичечного коробка. Зажигательная масса спичек состоит из окислителей, горючего вещества (например, серы), клея и замедлителей горения. В состав намазки на боковой поверхности спичечного коробка входит неядовитый красный фосфор. Первое промышленное производство спичек было осуществлено в Швеции, именно поэтому такие спички стали называть «шведскими». После того как в 1904 г. К. Ауэр фон Вельсбах открыл пирофорный сплав церия и железа, появились кремневые зажигалки.

Вопросы

1. Почему спички появились лишь в XIX в., а зажигалки — в XX в.?
2. Какие устройства для добычи огня в наше время являются наиболее перспективными?

3.3.4. Искусственные неорганические материалы

К каким классам химических соединений можно отнести неорганические соединения, являющиеся основой для создания различных материалов?

Важнейшим достижением неорганической химии можно считать создание новых материалов, не существующих в природе. Неорганические материалы (металлы, керамика, стекло, строительные материалы) известны с древних времен и широко применяются в быту.

Многие неорганические вещества используются как конструкционные материалы в строительстве и для изготовления машин и механизмов. В XX в. были созданы неорганические материалы с особыми оптическими, акустическими, электрическими (проводники, сверхпроводники, диэлектрики), магнитными и теплофизическими свойствами. В отдельную группу иногда выделяют неорганические материалы с сенсорными свойствами, применяемые в различных датчиках.

В 1929 г. были разработаны составы и способы получения некоторых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. В СССР такой сплав назвали «победит». Такие материалы стали применять для изготовления металлорежущих инструментов.

В 1953 г. в Швеции впервые были получены синтетические алмазы. В нашей стране они появились в 1960 г. Для получения алмазов из графита и других углеродсодержащих материалов необходима не только высокая температура (до 2000 °C), но и очень высокое давление — до 100 тысяч атмосфер. Превращение графита в алмаз проходит легче в присутствии расплавленных металлов (железа, кобальта, хрома и др.). Ювелирные алмазы таким образом получить не удастся — размеры образующихся кристаллов обычно не превышают миллиметра, однако синтетические кристаллы широко используются в технике. Позднее было предложено наращивать алмазные пленки на



Курнаков Николай Семенович (1860-1941) — русский физикохимик, один из основоположников физико-химического анализа. Развивая теорию сплавов и растворов, сформулировал представления о бертоллидах и дальтонидах. Организатор отечественных металлургических производств платиновых металлов, алюминия, магния.

алмазных затравках в ходе разложения углеродсодержащих веществ при 1000 °С и пониженном давлении.

Были синтезированы и другие сверхтвердые материалы, твердость которых соизмерима с твердостью алмаза. Не встречающийся в природе нитрид бора (боразон), имеющий такую же кристаллическую решетку, как алмаз, лишь немного уступает ему по твердости. Он не разрушается до 1200 °С, в то время как алмаз загорается уже при 700 °С.

Монокристаллы кремния и германия нашли применение в качестве полупроводниковых материалов. Полупроводниковые свойства были найдены и у многих других простых веществ и соединений. Среди полупроводников немало соединений переменного состава, не подчиняющихся закону Пруста. Их существование экспериментально доказал в начале XX в. Н.С. Курнаков. Он назвал их бертоллидами (а соединения постоянного состава — дальтонидами).

Использование сверхнизких температур позволило открыть необычное свойство вещества — сверхпроводимость. В 1911 г. голландский физик Хейке Камерлинг-Оннес (1853-1926) обнаружил, что у ртути при температуре ниже 4,2 К (около -269 °С) полностью исчезает электрическое сопротивление. Позднее сверхпроводящие свойства при сверхнизких температурах были найдены у других металлов и некоторых соединений. В 1974 г. было синтезировано соединение NbGe, которое становится сверхпроводником при 23,2 К.

В 1986 г. в керамическом материале на основе оксидов меди, лантана и бария немецкий физик И. Г. Беднорц и швейцарский физик К. А. Мюллер обнаружили явление сверхпроводимости

при более высокой температуре, равной 30 К. Соединения такого типа были впервые получены в нашей стране еще в 1979 г., однако тогда их сверхпроводящие свойства не были найдены. Это открытие дало толчок поиску новых оксидных высокотемпературных сверхпроводников. В настоящее время известны соединения, которые переходят в сверхпроводящее состояние при температуре около 160 К (-113 °С).

В 1987 г. Беднорц и Мюллер за открытие высокотемпературной сверхпроводимости были удостоены Нобелевской премии по физике. К сожалению, кислородсодержащие сверхпроводники структурно неустойчивы. Кроме того, пока не решены технологические проблемы, мешающие их практическому применению. Однако дальнейшие работы по исследованию сверхпроводимости продолжаются. Новым стимулом к таким исследованиям в нашей стране может стать присуждение в 2003 г. Нобелевской премии по физике за вклад в теорию сверхпроводимости Алексею Алексеевичу Абрикосову и Виталию Лазаревичу Гинзбургу.

Вопросы

1. Почему необычные свойства многих неорганических материалов были обнаружены только в XX в.?
2. Какое влияние оказали на развитие химии и технологии неорганических материалов другие области химии (органическая, аналитическая, физическая)?

3.4. Новые классы неорганических соединений

На какие классы принято делить неорганические соединения?

В XX в. были значительно усовершенствованы способы получения и исследования неорганических соединений. Были разработаны методы с применением высоких и низких давлений и температур, электрических, магнитных и гравитационных полей, ионизирующего излучения. Число химических элементов достигло 114, а число неорганических соединений — сотен тысяч. Были открыты соединения новых классов и типов, о существовании которых в середине XIX в. даже не подозревали.



3.4.1. Комплексные соединения

Для каких классов и типов неорганических соединений неприменимо понятие валентности?

Количественные законы и химический анализ давали возможность довольно точно определять состав химических соединений. Однако даже в конце XIX в. не удавалось определить строение многих неорганических соединений. Попытки использовать учение о валентности, успешно применяемое в органической химии, в отношении неорганических соединений не имели успеха. Особые трудности возникали при изучении соединений, полученных не из элементов, а из более сложных составных частей (оксидов, гидроксидов, солей и т. д.). Такие соединения получили название координационных или комплексных (или просто комплексов).

Историки химии не могут назвать точную дату первого синтеза комплексного соединения. Естествоиспытатели давно обращали внимание на некоторые химические реакции, в которых, как мы теперь знаем, образуются комплексы. В IX в. арабский алхимик Джабир открыл способность смеси азотной и соляной кислот взаимодействовать с золотом. Эта смесь, растворяющая «царя металлов», получила название царской водки. Протеканию реакции способствует образование прочного комплексного соединения $[AuCl_4]^-$, состав которого был установлен лишь через много сотен лет. В 1597 г. немецкий химик и врач А. Либавий отметил появление ярко-синего окрашивания при действии аммиака на раствор сульфата меди. Это результат образования комплексного катиона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, который можно выделить в виде фиолетовых кристаллов состава $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$. С образованием комплексных соединений столкнулся еще один известный немецкий химик той эпохи — И. Р. Глаубер. В 1648 г. он обнаружил, что малорастворимый в воде хлорид серебра можно перевести в раствор действием аммиака. Это на первый взгляд удивительное явление легко объяснить, зная о существовании хорошо растворимого комплекса $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Растворение цианида золота при действии избытка цианида калия, обнаруженное шведским химиком К. Шееле в 1772 г., тоже связано с образованием комплексного соединения $[Au(CN)_2]^-$.

И все же началом изучения комплексных соединений принято считать получение в 1798 г. французским химиком



Вернер Альфред (1866-1919) — швейцарский химик. В 1891-1893 гг. создал координационную теорию. В последующие годы научная деятельность была посвящена экспериментальному доказательству правильности новой теории. Разработал методы синтеза, определения состава и строения комплексных соединений.

Б. М. Тассером соединения состава $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ при пропускании аммиака через водный раствор хлорида кобальта. Химики пытались объяснить строение этого соединения с помощью теории валентности, разработанной в середине XIX в., однако это никак не удавалось. Если принять валентность кобальта и азота равной трем, а водорода и хлора — единице (как в простых соединениях), то при любом взаимном расположении атомов получалась путаница.

Лишь спустя почти столетие после синтеза Тассера швейцарский химик А. Вернер сумел объяснить, как именно образуются комплексы.

В 1891-1893 гг. Вернер создал координационную теорию строения комплексных соединений. В основу представлений о строении соединений высшего порядка (комплексных соединений) были положены свойства металла. Вернер считал, что металл обладает двумя типами валентных сил: главными и побочными. В результате проявления главных валентных сил образуются соединения первого порядка, например оксиды и соли. Побочные валентности металла насыщаются при присоединении молекул, способных существовать самостоятельно, таких как аммиак или вода. В результате образуются комплексные соединения: аммиакаты, гидраты и т. д. Каждый элемент стремится насытить как главную, так и побочную валентность.

Первоначально многим ученым теория Вернера казалась слишком гипотетической и искусственной. Однако постепенно они привыкли к необычному объяснению строения комплексных соединений. Работы Вернера получили всеобщее призна-



Чугаев Лев Александрович (1873-1922) — русский химик. Внес большой вклад в химию комплексных соединений. Открыл реактивы для определения никеля и осмия, впервые синтезировал многие комплексы платины.

ние, и в 1913 г. он стал лауреатом Нобелевской премии, а его теорией строения комплексных соединений мы пользуемся и сейчас.

Одним из первых идеи Вернера поддержал русский химик Л. А. Чугаев. Вместе со своими учениками он выполнил большую серию работ по синтезу и исследованию комплексных соединений и установил закономерности их устойчивости. Чугаев показал, что наиболее устойчивые комплексные соединения содержат во внутренней сфере пяти- или шестичленные циклы.

Изучая реакции с участием комплексов, химики обнаружили, что ход реакции во многом определяется строением этих соединений. Вопрос о направлении реакций был решен русским химиком-неоргаником Ильей Ильичом Черняевым (1893-1966), который открыл закономерности протекания реакций замещения в комплексных соединениях (эффект транс-влияния, или эффект Черняева). Черняев предложил также промышленные методы получения платины, осмия и рутения.

Почти вся современная неорганическая химия — это химия комплексных соединений. На каждое вновь полученное некомплексное соединение приходится сотни комплексных. Современную науку, технологию, медицину невозможно представить без этих сложных веществ. Было установлено, что комплексные соединения играют незаменимую роль в жизни растений и животных. Важнейшие природные вещества хлорофилл и гемоглобин — это комплексы магния и железа со сложными органическими молекулами. Большинство витаминов и ферментов тоже относится к этому классу химических соединений.

Вопросы

1. Предложите возможные графические формулы для перечисленных в тексте комплексных соединений.
2. К какому разделу химии следует относить химию комплексных соединений металлов с органическими веществами — к неорганической или к органической химии?

3.4.2. Соединения благородных газов

Какие степени окисления могут проявлять благородные газы?

Сразу после открытия элементы VIIIA группы периодической системы получили название благородных газов, так как они не вступали ни в какие химические реакции. Причиной отсутствия реакционной способности стали считать устойчивость конфигураций внешних электронных оболочек атомов благородных газов.

Однако в 60-е годы XX в. американский химик-неорганик Нил Вартлетт (р. 1932), сумевший окислить молекулярный кислород с помощью гексафторида платины (он получил соединение состава $0\{[PtFe]^{-}\}$), обратил внимание на близость размеров и других свойств Og и Xe. В 1962 г. он выделил первые химические соединения благородного газа ксенона $Xe[PtFe]_x$ ($1 < x < 2$).

После этого наступил период бурного развития химии благородных газов. В течение нескольких месяцев 1962 г. были синтезированы различные фториды ксенона: XeF_2 , XeF_4 , $XeFe$. В качестве окислителя применяли фтор, используя термическую, фотохимическую или другой вид активации. В зависимости от условий эксперимента образовывался тот или иной фторид (или их смесь). Оказалось, что фториды ксенона вполне устойчивы не только при комнатной температуре, но даже при слабом нагревании.

В 1963 г. удалось получить фторид криптона KrF_2 . Было установлено, что радон также образует ряд фторидов, однако из-за радиоактивности элемента они мало изучены. Химические соединения гелия, неона и аргона синтезировать не удалось. Кислородные соединения — оксиды, кислоты и их соли получены только для ксенона.

Число полученных соединений благородных газов давно перевалило за сотню, причем примерно третья часть из них

была синтезирована в нашей стране. Некоторые соединения ксенона и криптона (например, кислоту $ЩХеО^5$) применяют в качестве очень сильных окислителей.

Вопросы

1. В 1933 г. американский ученый Л. Полинг предсказал принципиальную возможность образования нескольких фторидов ксенона. Почему его идеи в то время не были подтверждены экспериментально?
2. К каким элементам ближе благородные газы: к металлам или неметаллам?

Часть 4

Развитие органической химии

Какой метод исследования является основным в органической химии?

Ежегодно число синтезированных органических соединений возрастает на 250-300 тысяч. Оно превышает число известных неорганических соединений в десятки раз. Многообразие органических соединений определяется уникальной способностью атомов углерода соединяться друг с другом простыми и кратными связями, давать соединения с практически неограниченным числом атомов, связанных в цепи, циклы, каркасы, образовывать прочные связи со многими химическими элементами.

4.1. Первые шаги органической химии

Почему теория строения органических соединений появилась намного раньше, чем неорганических?

Установив, что бесконечное число органических веществ образуется из небольшого числа элементов (углерода, водорода, кислорода, азота), химики были очень удивлены. Они не могли понять, как из одних и тех же элементов могут состоять листья, цветы, кожа, кровь. Предположение о том, что элементы должны присутствовать в органических веществах в различных количествах, привело к созданию элементного анализа. Позднее стал возможным и синтез органических веществ.

4.1.1. Анализ и синтез органических веществ

Какова роль анализа и синтеза в определении строения веществ?

Количественный анализ органических веществ долгое время оставался сложным и длительным. Органические вещества сжигали в присутствии кислорода или других окислителей и измеряли количества образовавшихся диоксида углерода и

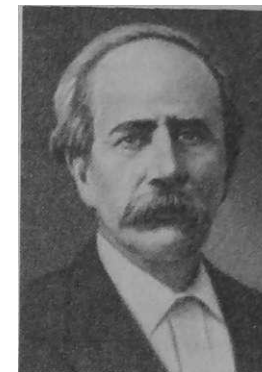


Либих Юстус (1803-1873) — немецкий химик. Основные исследования относятся к области органической химии. В 1823 г. первым обнаружил явление изомерии. Один из создателей теории радикалов и теории многоосновных кислот. Усовершенствовал методику анализа органических веществ и установил точный состав многих соединений. С 1839 г. изучал химизм физиологических процессов; выдвинул химическую теорию брожения и гниения. Один из основателей агрохимии.

воды. Основоположником элементного анализа органических соединений был А.Л. Лавуазье. В 1784 г. он впервые провел анализ винного спирта, оливкового масла и воска. Установки для проведения анализов были весьма несовершенными, поэтому анализы Лавуазье и других исследователей состава органических соединений того времени были неточными. Эта ситуация изменилась после того, как Ю. Либих изобрел аппарат, который стал основным прибором для элементного анализа на последующие 100 лет. Он получил название кали-аппарат (для поглощения диоксида углерода Либих использовал гидроксид калия).

Многочисленные данные, полученные в результате анализа органических соединений, привели ученых к выводу, что состав органических соединений, как и неорганических, можно выразить определенными целочисленными соотношениями.

Однако химики даже не пытались синтезировать органические вещества, хотя уже в XVIII в. назначались государственные премии за получение заменителей таких заморских редкостей, как кофе или какао. В соответствии с теорией витализма предполагалось, что органические вещества могут образовываться только в растительных или животных организмах. Синтез мочевины, осуществленный Ф. Вёлером в 1828 г., несколько поколебал уверенность в том, что органические вещества невозможно получить из неорганических. Вёлер и Либих сделали вывод, что «получение всех органических материй больше не должно принадлежать исключительно организму, и в наших лабораториях окажется не только возможным, но и неминуемым».



Бертло Пьер Эжен Марселей (1827-1907) — французский химик. Считал синтез основным методом органической химии. Синтезировал органические соединения различных классов. В 1865 г. начал исследования в области термохимии. Исследовал действие взрывчатых веществ.

Спустя несколько лет после синтеза мочевины химикам удалось искусственно получить многие органические вещества. Одним из создателей химического синтеза считают величайшего французского химика М. Бертло, который, по его собственным словам, «объединил в одно научное целое методы и основные результаты химического синтеза применительно к материалам, тесно связанным с организованными существами». Экспериментальные исследования Бертло были связаны, в частности, с синтезом углеводов и спиртов. Он получил из неорганических веществ муравьиную кислоту, ацетилен, бензол. В 1860 г. Бертло опубликовал двухтомник «Органическая химия, основанная на синтезе», а несколько позднее — сочинения «Лекции по общим методам органического синтеза» и «Химический синтез».

С середины XIX в. число синтезов органических соединений постоянно и стремительно росло. Синтетические способы получения веществ гораздо в большей степени давали возможность выяснить строение органических веществ, чем аналитические методы. Кроме того, синтетическим путем было получено большое число красящих, душистых и лекарственных веществ, и многие из этих синтезов стали использоваться в промышленных масштабах.

Вопросы

1. Какими способами можно измерить количество диоксида углерода и воды, выделившихся при сжигании органического вещества?
2. Каким образом синтез органических веществ мог способствовать установлению их строения?

4.1.2. Первые теории в органической химии

В чем основные отличия строения и химического поведения органических и неорганических веществ?

В 1817 г. Й. Я. Берцелиус попытался распространить на органические вещества электрохимическую теорию, созданную им для неорганических соединений. Он предположил, что органические соединения, как и неорганические, имеют двойственный состав, но органические вместо элементов («простых радикалов») содержат сложные радикалы, состоящие из трех компонентов (углерод, водород, кислород) или, реже, из двух (углерод и водород). Важнейшим элементом в органической химии Берцелиус считал кислород.

В 20-е годы XIX в. был поставлен под сомнение один из главных постулатов химии: вещества с одинаковым качественным и количественным составом обладают одинаковыми свойствами. Первыми получили два разных вещества, имеющих одинаковый состав (по одному атому серебра, кислорода, углерода и азота), Ф. Вёлер и Ю. Либих, что привело к спору между ними по поводу правильности результатов анализа. Было получено еще несколько пар подобных соединений. Ж. Л. Гей-Люссак первым среди химиков признал все эти результаты правильными и высказал предположение, что если различные вещества имеют один и тот же элементный состав, то взаимное расположение атомов у них должно быть различным. Этому явлению Берцелиус в 1830 г. дал название изомерия. С 1831 г. он рассматривал полимерию и метамерию как специальные случаи изомерии. Термин «полимерия» относился к соединениям, которые имеют одинаковый состав, но различные по величине молекулы. Термин «метамерия» относился к соединениям одинакового химического состава и одинаковой массы, которые обладают различиями в химических свойствах. Берцелиус считал, что атомы в них группируются разными способами.

С возникновением представления об изомерии спор между Вёлером и Либихом был улажен. В 1832 г. они начали совместную работу по исследованию бензойной кислоты и масла горького миндаля (бензойного альдегида). Исследователи установили, что различные производные бензойной кислоты всегда содержат группу атомов C_6H_5CO , которая была названа бензоилом. По своему поведению эта группа напоминала элемент, входя как единое целое в ряд органических

Дюма Жан Батист Андре (1800-1884) — французский химик. Основные исследования посвящены органической химии. Предложил способ определения азота в органических соединениях. Исследовал спирты, сложные эфиры и другие органические вещества.

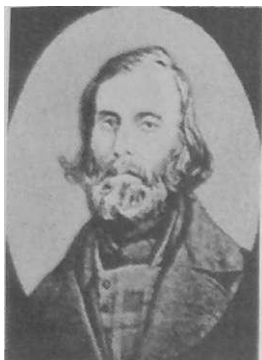


соединений. Берцелиус увидел в этом подтверждение своей теории радикалов, согласно которой органические соединения состоят из положительно заряженного радикала и отрицательно заряженного атома кислорода или другого элемента. Вскоре был обнаружен еще один радикал, сохраняющийся без изменений в различных соединениях, — этил, а затем и другие радикалы.

Некоторое время органическая химия считалась химией радикалов. Однако вскоре Ж. Б. Дюма обнаружил, что в некоторых соединениях электроположительный водород может быть замещен на электроотрицательные элементы, например галогены или кислород. Дюма назвал группы атомов, которые при замене водорода на другие элементы мало изменяют свой характер, типами. Например, он относил к одному типу уксусную и хлоруксусную кислоты. На смену теории радикалов пришла теория типов.

Теперь органические соединения стали рассматривать не как сумму положительной и отрицательной частей, а как единое целое. Эти представления были подтверждены новыми данными об образовании и свойствах кислот. Либих сделал вывод, что кислоты представляют собой водородсодержащие соединения, в которых водород может быть замещен на металл.

Одним из сторонников теории Дюма был О. Лоран. Он дал ей экспериментальное подтверждение и принимал участие в ее разработке. В 1836 г. Лоран сформулировал теорию ядер. Он различал основные ядра, состоящие из углерода и водорода (соответствовавшие первоначальному понятию радикала), и производные ядра, которые можно получить из основных

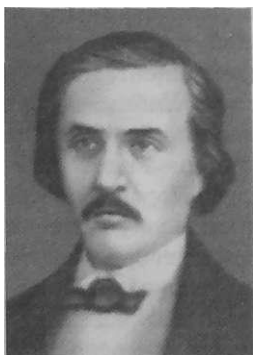


Лоран Огюст (1807-1853) — французский химик-органик. Открыл несколько новых органических соединений. Создал теорию ядер. Сформулировал правило четности. В своих работах проводил важное для того времени разграничение понятий о молекуле, атоме и эквиваленте.

заменой атомов водорода на другие атомы или группы атомов. Эти представления сделали возможной классификацию органических веществ.

В 1852 г. Ш. Жерар сформулировал новую теорию типов, согласно которой все органические вещества можно сопоставить с одним из четырех типов молекул: H^2 , $HC1$, H^2O и NH^3 . Из этих типов путем замещения атомов водорода радикалами Жерар выводил формулы других химических соединений.

Теории ядер и типов завоевали большую популярность у химиков. В 1880 г. русский химик-органик Федор Федорович Бейльштейн (1838-1906) опубликовал обширный справочник по органическим соединениям, в котором использовал представления Лорана для размещения этих соединений в рациональном порядке.



Жерар Шарль Фредерик (1816-1856) — французский химик. В своих работах разграничил понятие молекула и атом, чем способствовал утверждению закона Авогадро. Рассматривал химические соединения как единую систему, образовавшуюся в результате взаимодействия атомов. Разработал теорию типов.

Вопросы

1. Насколько согласуются первые теории органической химии с современными представлениями о строении органических соединений?
2. Почему теория Лорана оказалась наиболее удобной для классификации органических соединений?

4.1.3. Представления о валентности

Почему представления о валентности в органической химии, в отличие от неорганической, сохранились до настоящего времени?

Первое представление о валентности было изложено в законе эквивалентов, согласно которому одна весовая часть элемента в соединении может быть заменена строго определенным весовым количеством другого элемента. В 50-е годы XIX в. У. Одлинг (одновременно с другими химиками) установил, что представления об эквивалентности применимы не только к элементам, но и к органическим радикалам. Он показал, что углеводороды «содержат столько сложных радикалов, сколько в них имеется атомов водорода». Так, CN^4 содержит одноосновный радикал метил, двухосновный радикал метилен и т. д.

В 1849 г. английский химик-органик Эдуард Франкленд (1825—1899), пытаясь выделить в свободном виде органические радикалы, обнаружил образование металлоорганических соединений, содержащих цинк или олово. Он установил, что атомы разных металлов присоединяют неодинаковое число органических радикалов. Отсюда он сделал вывод о существовании некоей соединительной силы. Эту величину, различную у разных металлов, он охарактеризовал целыми числами. Исследуя органические соединения азота, фосфора, мышьяка и сурьмы, Франкленд обнаружил, что в них число атомов, приходящихся на атом любого из элементов, равно трем или пяти.

Развивая теорию типов Жерара, немецкий ученый А. Кекуле в 1856-1858 гг. пришел к выводу о существовании еще одного типа химических соединений — СЩ, Он сделал вывод о наличии четырех групп химических элементов, которые он назвал одноосновными, или одноатомными (H, Cl, Br, K); двухосновными, или двухатомными (O, S); трехосновными, или трехатомными (N, P, As) и четырехосновными, или четырехатомными (C). Кекуле исходил из того, что в простейших соединениях атом углерода всегда связан с четырьмя атомами



Кекуле Фридрих Август (1829-1896) — немецкий химик. Основные работы посвящены теоретической химии. Одним из первых указал на способность атомов углерода соединяться друг с другом, разработал теорию многоатомных радикалов. В 1858 г. высказал предположение о том, что строение соединения обуславливается «основностью», то есть валентностью элемента, при этом углерод является четырехвалентным. В 1865 г. предложил циклическую формулу, объясняющую строение бензола.

одноатомного элемента или двумя атомами двухатомного элемента. Таким образом, сумма единиц сродства элементов, связанных с четырехосновным углеродом, тоже равна четырем. Через десять лет термин «атомность» был заменен термином «валентность».

Таким образом, под валентностью стали понимать число атомов водорода или других атомов, эквивалентных водороду, способных вступать в соединение с одним атомом данного элемента или заместить этот атом. Теория валентности сделала возможным моделирование молекул в виде структурных формул. Большим успехом теории Кекуле стало описание строения молекулы бензола в виде шестичленного кольца с чередующимися двойными и одинарными связями. Теория валентности не только хорошо описывала уже существующие органические вещества. С ее помощью можно было предвидеть еще никем не полученные соединения, а значит, в какой-то мере планировать их синтез.

Одновременно с Кекуле теоретическими проблемами органической химии занимался шотландский химик Арчибальд Скотт Купер (1831-1892). В 1858 г. он опубликовал статью «О новой химической теории», в которой отвергал теорию типов Жерара, указывая, что все многообразие органической химии может быть объяснено способностью углерода присоединять эквивалентные количества различных элементов и способностью его атомов соединяться друг с другом. Купер пытался строить «конституционные» формулы органических веществ, однако он не обуславливал порядок соединения атомов химическими свойствами.

Вопросы

1. Согласно правилу Лорана, сумма атомов элементов с нечетной валентностью в органических соединениях должна быть четным числом. Как это можно объяснить с точки зрения современной теории химической связи?
2. Как изменялось понятие валентности во 2-й половине XIX в. и в XX в.?

4.1.4. Теория строения органических соединений

Каким образом взаимное расположение атомов может оказывать влияние на химическую активность органического соединения?

Первые теории, рассматривающие строение органических соединений, не могли объяснить, почему разные соединения имеют разную химическую активность. Считалось, что активность соединений зависит от природы составляющих их атомов, однако так нельзя было объяснить различия реакционной способности изомеров.

Еще в конце 50-х годов XIX в. выдающийся русский химик А.М.Бутлеров обратил внимание на то, что в органических соединениях особенно сильно проявляется различие химической активности атомов водорода, входящих в состав разных фрагментов молекулы. Он предположил, что это обусловлено различной прочностью связи в группах **СН₄**, **СН₃**, **СН₂** и **СН**. Бутлеров считал, что «от количества сродства (т. е. валентности) необходимо отличать его напряжение — большую или меньшую энергию, с которой они связывают вещества между собой». Проведя множество экспериментов, Бутлеров и его ученики установили, что при переходе от **СН₄** к **СН** прочность связи С—Н убывает, а значит, активность атома водорода увеличивается.

Свою теорию химического строения Бутлеров изложил 16 сентября 1861 г. на 36-м съезде немецких врачей и естествоиспытателей в Шпейере. Он рассматривал молекулу как единое целое, состоящее из отдельных атомов, каждый из которых принимает определенное участие в ее построении и «действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы». Бутлеров продолжал: «Я называю химическим строением распределение действия этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно или непосредственно



Бутлеров Александр Михайлович (1828-1886), русский химик. Создал теорию химического строения органических веществ, в которой обосновал идею о взаимном влиянии атомов в молекуле, предсказал и объяснил изомерию многих органических соединений. Впервые осуществил синтез третичных спиртов, что подтвердило выдвинутую им теорию, изложенную в книге «Введение к полному изучению органической химии». Указал на существование и дал объяснение явлению таутомерии.

влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу». Дополняя правило, согласно которому характер сложной частицы определяется природой, количеством и расположением элементарных составных частей, Бутлеров утверждал: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». Он обратил также внимание на взаимное влияние атомов в молекуле.

Теория химического строения не только объясняет причину различной реакционной способности веществ, она служит действенным руководством для практики органического синтеза. В отличие от схем Кекуле, теория Бутлерова учитывала не только формальную возможность изменения состава молекулы, но и активность замещаемых атомов.

Большое значение для утверждения теории химического строения имел синтез третичного спирта, существование которого было предсказано теорией Бутлерова. После этого появилась возможность не только показать различия в строении изомеров, но и объяснить особенности их химического поведения и пути их получения из других веществ.

Однако некоторые случаи изомерии оказались необъяснимыми с точки зрения теории химического строения. В первой половине XIX в. было обнаружено, что некоторые органические соединения, например винная и молочная кислота, состоят из двух форм, которые по-разному вращают плоскость поляризованного света. Чтобы объяснить это явление, нужно было принять, что атомы в таких молекулах могут иметь разное пространственное расположение. В 1874 г. Я.Х. Вант-Гофф

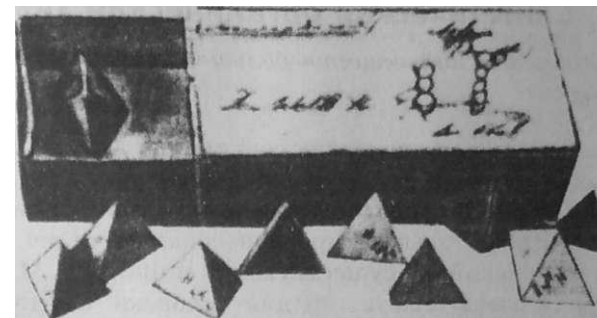


Рис. 4.1. Для иллюстрации идеи асимметрического атома углерода, расположенного в центре тетраэдра, Вант-Гофф изготовил модели тетраэдрического атома углерода.

предложил изображать формулы, отражающие строение органических веществ, не на плоскости, а в пространстве (рис. 4.1). Основой стереохимии Вант-Гоффа стало учение о тетраэдрическом строении молекулы метана. Если в органическом соединении атом углерода связан с четырьмя разными группами, он становится асимметрическим, и соединение оказывается оптически активным.

Одновременно с Вант-Гоффом и независимо от него представления о пространственном расположении атомов в молекулах были высказаны французским химиком-органиком Жозефом Ашилем Ле Белем (1847-1930). В истории науки не единичны случаи, когда при одновременном появлении одних и тех же идей или открытий между учеными возникали споры о приоритете. Однако в данном случае никаких проблем не было — авторами теории считаются оба исследователя.

Вопросы

1. Одним из аргументов против теории химического строения было то обстоятельство, что эта «игра для химических детей» слишком легко отвечает на трудные вопросы. Что можно возразить против такой критики?
2. Почему для объяснения причин существования оптических изомеров пришлось предположить, что атом углерода в органических соединениях располагается в центре тетраэдра, а не какой-либо другой геометрической фигуры (плоский четырехугольник, неправильная тригональная пирамида)?

4.2. Синтетическая органическая химия

Каких органических веществ больше: природных или синтетических?

Теория строения органических соединений дала ключ к синтезу новых соединений. Перестраивая углеродный скелет, вводя или заменяя функциональные группы, органики-синтетики смогли получить не только природные соединения, но и огромное число соединений, не существующих в природе. Многие из них оказались очень полезными для человека. Синтезы этих соединений стали основой новых отраслей промышленности.

4.2.1. Синтетические красители

Какие природные и синтетические вещества использовались в качестве пигментов и красителей до середины XIX в.?

Красильное искусство возникло в глубокой древности, но совершенствовалось в течение веков очень медленно. Применявшиеся для окраски тканей красители получали, главным образом, из растений и продуктов животного происхождения. Таких красителей было не более трех десятков. В XIX в. в текстильной промышленности стали применять некоторые искусственные красящие вещества, например берлинскую лазурь (комплексное соединение железа), открытую еще в 1704 г.

Развитие органической химии, исследование строения и разработка методов получения природных и синтетических соединений привели к синтезу органических красителей. Для



Зинин Николай Николаевич (1812-1880) — русский химик-органик. Открыл реакцию восстановления ароматических нитросоединений, послужившую основой новой отрасли промышленности — производства анилиновых красителей. Показал, что амины являются основаниями. Первый президент Русского химического общества.



Гофман Август Вильгельм (1818-1892) — немецкий химик-органик. Основные научные исследования посвящены ароматическим соединениям, в частности красителям. В 1850 г. предложил способ синтеза алифатических аминов действием аммиака на галогеналканы (реакция Гофмана). Предложил способ получения аминов из амидов кислот (перегруппировка Гофмана).

становления промышленности органических красителей огромное значение имели работы выдающегося химика Н.Н. Зинина, проведенные в химической лаборатории Казанского университета.

В начале XIX в. несколько химиков разными способами выделили из каменноугольной смолы и продуктов разложения индиго одно и то же вещество — анилин. В 1842 г. Зинин сумел синтезировать анилин, восстановив вполне доступное вещество — нитробензол — сульфидом аммония (позднее был разработан способ восстановления нитробензола в анилин водородом в момент выделения). Это было первое крупное достижение органической химии в России. Реакция Зинина открыла новые широкие возможности для органического синтеза.

Немецкий химик А.В.Гофман, ознакомившись в 1843 г. с разработанным Зининым способом получения анилина, посвятил свои исследования синтезам красителей на его основе. В 1858 г. он синтезировал анилиновый краситель фуксин, а через три года установил его состав. В 1863 г. Гофман выяснил состав розанилиновых красителей и нашел путь синтеза розанилина.

Внимание многих исследователей привлекла способность анилина давать при окислении ярко окрашенные соединения. В 1856 г., пытаясь синтезировать хинин, необходимый для борьбы с малярией, английский химик-органик Уильям Генри Перкин (1838-1907) обработал неочищенный анилин серной кислотой и дихроматом калия. Из реакционной смеси ему удалось выделить ярко окрашенное вещество — «анилиновый пурпурный», который позже получил название мовеин (за



Байер Адольф Иоганн Фридрих Вильгельм, фон (1835-1917) — немецкий химик-органик. Работы относятся к синтетической органической химии и стереохимии. В 1905 г. за работы по органическим красителям и гидроароматическим соединениям стал лауреатом Нобелевской премии.

сходство с окраской цветка мальвы). Оставив учебу, восемнадцатилетний юноша при поддержке семьи создал предприятие по производству анилинового красителя. Это был первый случай, когда промышленное производство химических веществ было начато после выполнения лабораторных исследований. Вслед за Перкином многие химики стали изучать производные анилина и возможности их использования в качестве красителей. Были открыты красный, фиолетовый, зеленый, голубой и другие анилиновые красители.

Вскоре к анилиновым красителям присоединились ярко окрашенные производные других веществ. Наряду с экспериментами по получению новых соединений были проведены исследования по изучению строения органических веществ природного происхождения, использовавшихся для крашения.

В 1868 г. было установлено строение красного красителя ализарина, который со времен Древнего Египта выделяли из корней марены. Спустя год было основано промышленное производство синтетического ализарина. Вскоре огромные плантации марены стали не нужны — они были вытеснены дешевой краской, получаемой из продуктов каменноугольной смолы.

Для установления молекулярного строения и синтеза другого красителя, также известного еще в Древнем мире, — индиго немецкий химик А. фон Байер потратил почти два десятилетия. Он разработал метод синтеза этого красителя из производных бензола. Однако, несмотря на полный успех лабораторного синтеза, для организации промышленного производства понадобилось еще 15 лет. Оно было налажено лишь в 90-е годы XIX в.

К началу XX в. синтетические красители почти полностью вытеснили природные. Появлялись все новые соединения: в 1903 г. было создано производство полиметиновых красителей, а в 1936 г. — фталоцианиновых. После второй мировой войны начался выпуск так называемых активных красителей, которые реагируют с активными группами целлюлозных, белковых, синтетических полиамидных материалов, образуя прочные ковалентные связи. Помимо водорастворимых красителей, все больше используются дисперсные красители (в виде водных суспензий), которые образуют твердые растворы с ацетатами целлюлозы и полиэфирными материалами. К концу XX в. число известных синтетических красителей превысило 6500, из которых около 1500 производятся в промышленных масштабах.

Вопросы

1. Почему синтетические красители практически вытеснили природные?
2. Какую роль сыграло возникновение производства анилиновых красителей в развитии химической технологии?

4.2.2. Синтез биологически важных соединений

Что объединяет химика-синтетика и архитектора?

Первые работы по синтезу природных органических соединений были нацелены не столько на создание промышленных методов их получения, сколько на изучение строения и функций этих соединений. В 1861 г. А.М. Бутлеров обнаружил, что при действии известковой воды на формальдегид образуется сиропообразное сахаристое вещество. Позднее немецкий химик Э.Г. Фишер показал, что этот продукт представляет собой смесь нескольких моносахаридов.

Изучая моносахариды, Фишер поставил перед собой задачу синтезировать все изомеры этих соединений, предсказанные теорией. Ему удалось получить девятнадцать из 24 возможных моносахаридов, содержащих 6 атомов углерода, и установить их строение и взаимные превращения. Большинство из них не встречается в природе. Эти и дальнейшие исследования структуры простых Сахаров не стали основой промышленного синтеза данных соединений, однако привели к важнейшим научным результатам. Было установлено, что моносахариды



Фишер Эмиль Герман (1852-1919) — немецкий химик-органик и биохимик. Наиболее важные работы относятся к исследованию Сахаров, аминокислот, белков. В 1902 г. за работы по синтезу Сахаров и пуринов был удостоен Нобелевской премии.

являются структурными компонентами более сложных углеводов— полисахаридов, а также широко распространенных в растениях гликозидов.

Одним из наиболее интересных и важных объектов химических исследований стали белки. Главным методом их изучения было гидролитическое расщепление при нагревании в кислотных или щелочных растворах. Так были обнаружены аминокислоты, число которых в конце XIX в. достигло 14.

В 1902 г. Фишер экспериментально доказал, что аминокислоты связываются между собой посредством карбоксильных групп и аминогрупп, образуя соединения, названные им полипептидами, а через пять лет получил полипептид из 18 молекул аминокислот. Так как некоторые из синтезированных полипептидов оказались тождественными соединениям, полученным при неполном расщеплении белков, был сделан вывод, что они являются фрагментами белковых молекул.

Первым белковым соединением, для которого химики смогли установить последовательность всех аминокислот, стал инсулин. Молекула этого гормона состоит из двух полипептидных цепочек, соединенных друг с другом дисульфидным мостиком. В 1949 г. английскому химику Ф. Сенгеру удалось определить строение обеих цепочек, состоящих из 21 и 30 аминокислотных остатков, а в 1954 г. — расшифровать полную структуру инсулина. Сенгер установил также химическое строение гена, кодирующего синтез инсулина. Это стало основой для синтеза инсулина, который был выполнен в 1964 г. Для синтеза потребовалось провести в строго определенном порядке около



Сенгер (Сангер) Фредерик (р. 1918) — английский биохимик. Основные работы посвящены химии белка. С 1945 г. изучал структуру инсулина. В 1965 г. предложил метить радиоактивным изотопом фосфора РНК и ДНК, предназначенные для структурных исследований.

220 реакций. В 1967 г. Сенгер расшифровал структуру одной из ДНК, включающей 120 оснований, а в 1977 г. — одну из РНК (5375 оснований). За работы по определению структур белков, особенно инсулина, в 1958 г. Сенгер стал лауреатом Нобелевской премии. Вторая Нобелевская премия была присуждена ему в 1980 г. за вклад в установление первичной структуры ДНК. В дальнейшем были найдены структурные формулы и других белков.

Важным направлением синтетической органической химии стал также поиск заменителей природных соединений, необходимых человеку, в первую очередь, лекарственных средств. В 1838 г. из ивовой коры, жаропонижающие свойства которой известны с давних времен, была выделена салициловая кислота (орто-гидроксibenзойная). В 1860 г. ее удалось синтезировать действием диоксида углерода на фенол или фенолат натрия. Вскоре началось промышленное производство этого лекарственного вещества. Для того чтобы ослабить раздражающее действие салициловой кислоты на желудок, химики попытались модифицировать ее структуру. В 1897 г. было получено производное салициловой кислоты — ацетилсалициловая кислота (к гидроксигруппе салициловой кислоты присоединен остаток уксусной кислоты), широко известная под названием аспирина.

В первой половине XX в. было синтезировано еще несколько веществ, оказавшихся хорошими лекарственными средствами. В частности, в 1944 г. искусственно получен хинин. В последующие два десятилетия американский ученый Р. Б. Вудворд расшифровал строение пенициллина, стрептомицина и



Вудворд Роберт Берне (1917-1979) — американский химик-органик. Исследования посвящены изучению и синтезу сложных и биологически важных органических соединений. За выдающийся вклад в искусство органического синтеза в 1965 г. был удостоен Нобелевской премии по химии.

других биологически активных соединений, что стало основой для последующего синтеза разнообразных антибиотиков.

Вопросы

1. В какой степени синтетическая органическая химия может конкурировать с природой в получении биологически важных соединений?
2. Каковы перспективы органического синтеза биологически важных соединений?

4.2.3. Синтетические высокомолекулярные соединения

Какие высокомолекулярные соединения встречаются в природе?

В XX в. среди искусственных химических материалов на первое место стали выходить органические полимеры. Синтетические полимеры были обнаружены случайно в начале XIX в. при попытке синтеза некоторых органических веществ. Но тогда их рассматривали как нежелательные побочные продукты химических реакций. Первые упоминания о синтетических высокомолекулярных соединениях (поливинилхлорид и полистирол) относятся к 1838-1839 гг.

Во второй половине XIX в. химики заинтересовались составом каучука, появившегося в Европе сразу после открытия Америки в конце XV в. После открытия вулканизации каучука резиновые изделия приобрели большую популярность. Огромный подъем каучуковой индустрии и химических исследований в этой области был вызван растущей потребностью в шинах для велосипедов и автомобилей.



Ипатьев Владимир Николаевич (1867-1952) — русский химик-органик. Основное направление исследований — катализ при высоких температурах и давлениях. Одним из первых установил принципиальную возможность получения бутадиена из этилового спирта. В 1913 г. впервые осуществил полимеризацию этилена.

Было установлено, что при сухой перегонке каучука образуется изопрен, который на воздухе или под действием некоторых химических веществ вновь превращается в каучук. Позднее изопрен был получен из скипидара. В 1896 г. В. Н. Ипатьев осуществил синтез изопрена из ацетилена и ацетона.

Каучукоподобные продукты получали также и из других диеновых соединений, в частности из бутадиена и диметилбутадиена. Накануне Первой мировой войны было выпущено небольшое количество диметилбутадиенового каучука. Однако на Западе для производства резины использовался в основном натуральный каучук.

В конце 1920-х годов Высший совет народного хозяйства нашей страны объявил международный конкурс на разработку промышленного способа синтеза каучука. Лучшим был признан метод С. В. Лебедева, основанный на получении бутадиена из этилового спирта с последующей его полимеризацией под действием натрия. В 1931 г. на опытном заводе в Ленинграде был получен первый 260-килограммовый блок синтетического каучука. В дальнейшем было получено более 100 различных типов синтетических каучуков. Многие из них по различным показателям значительно превосходят натуральный каучук.

Первым пластиком, получившим широкое применение, стал целлулоид (смесь нитроцеллюлозы с камфорой, спиртом и растительным маслом), появившийся в 70-е годы XIX в. Его существенным недостатком была легкая воспламеняемость, и в 1907 г. нитроцеллюлоза была заменена ацетилцеллюлозой. Во второй половине XIX в. был также изобретен способ получения нитей искусственного шелка из нитроцеллюлозы. Позднее



Лебедев Сергей Васильевич (1874-1934) — советский химик. Основные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных соединений. В 1925 г. в Петербургском университете организовал и возглавил лабораторию нефти, преобразованную в 1928 г. в лабораторию синтетического каучука, где разработал способ получения бутадиенового каучука из этанола.

для производства искусственного волокна стали использовать негорючие производные целлюлозы.

В 1872 г. А. Байер обнаружил, что при взаимодействии альдегидов с фенолами образуются смолистые вещества. В начале XX в. началось производство пластмасс на основе этих смол (бакелит, карболит). Они оказались ценными материалами для быстро развивающейся электротехнической промышленности. В 1920-е годы было разработано еще несколько типов синтетических смол и пластмасс на их основе.

Перед второй мировой войной для получения пластиков стали применять полимеризацию непредельных соединений, в частности винилхлорида и стирола. Были подобраны условия полимеризации этилена. Начался выпуск тефлона — продукта полимеризации тетрафторэтилена. Одновременно велся поиск новых синтетических материалов, пригодных для изготовления волокон. Оказалось, что очень прочные волокна можно получить из полиамидов. Наиболее известными волокнами этого типа являются нейлон и капрон.

Химия высокомолекулярных соединений в качестве самостоятельного направления в химии возникла в 20-е годы XX в. В начале века господствовали представления о смолах, каучуках и подобных соединениях как веществах, состоящих из небольших молекул, образующих в растворах большие агрегаты. Немецкий химик Герман Штаудингер (1881-1965) в 1922 г. пришел к выводу, что полимеры образованы многоатомными молекулами, названными им макромолекулами, и выдвинул теорию цепного строения макромолекул. Позднее он дополнил теорию представлениями о разветвленной макромолекуле и трехмерной полимерной сетке. Показав зависимость между молекулярной массой полимера и вязкостью его раствора, Штаудингер разработал вискозиметрический метод определения

молекулярной массы. За исследования в области химии высокомолекулярных веществ в 1953 г. он был удостоен Нобелевской премии, I

Благодаря своим уникальным свойствам синтетические органические полимеры постепенно вытесняют многие другие материалы. Мировое производство пластмасс растет невиданными темпами (к середине 80-х годов XX в. его объем превысил объем производства металлов).

Вопросы

1. В чем состоят преимущества и недостатки органических полимерных материалов по сравнению с неорганическими материалами?
2. Смогут ли органические полимеры полностью вытеснить неорганические материалы?

4.2.4. Нефтепереработка

Какова роль нефти в современном мире?

Нефть была известна еще в античные времена и использовалась, прежде всего, для освещения, а также как топливо. Техника освещения существенно улучшилась после того, как в 1854 г. путем несложной перегонки и очистки нефти стали получать горючее для керосиновых ламп. Самые низкокипящие фракции нефти считались бесполезными и их отбрасывали, а из высококипящих фракций получали керосин.

С появлением двигателей внутреннего сгорания (в первую очередь, в автомобилях) низкокипящие фракции (бензин) приобрели чрезвычайно большое значение. Сначала бензин для автомобилей выделяли только путем прямой перегонки нефти. В 1885 г. было обнаружено, что при нагревании до 300 °С тяжелые нефтяные фракции частично превращаются в более легкие продукты, а в смоле, остающейся после пиролиза нефти, содержатся бензол, толуол и другие ароматические углеводороды (крекинг нефти). В 1913 г. в США начали использовать крекинг-процесс. Вскоре он был так усовершенствован, что в бензиновые фракции стали переводить почти половину добываемой нефти.

В России в лаборатории Н. Д. Зелинского пиролиз нефти изучали с точки зрения получения ароматических углеводородов. После Октябрьской революции там был разработан метод каталитической дегидрогенизации циклоалканов, входящих в состав нефтей.



Зелинский Николай Дмитриевич (1861-1953) — химик-органик. Исследовал явления изомерии, работал в области стереохимии, синтезировал нафтены, занимался проблемами каталитических превращений органических соединений, в том числе содержащихся в нефти.

В определенных условиях крекинг нефти приводит к образованию, помимо бензинов, низших газообразных углеводородов, в частности алкенов. Эти углеводороды, наряду с ароматическими соединениями, стали сырьем для промышленного получения полимеров, красителей, лекарств.

В середине XX в. произошел массовый переход промышленного органического синтеза с угольного сырья на нефтегазовое. Развитие нефтехимического синтеза, начавшееся в 20-е гг. XX в., сделало огромный рывок. Хотя в последние годы мировая добыча нефти практически не растет, объемы производства нефтехимических продуктов постоянно увеличиваются. До четверти всей добываемой нефти сейчас идет на химическую переработку. Считается, что в обозримом будущем нефтегазовое сырье сохранит приоритетное значение в органическом синтезе.

Вопросы

1. Какое влияние оказали успехи нефтепереработки на развитие других областей науки и техники?
2. Какие заменители нефти перспективны для использования в качестве топлива и в качестве сырья для промышленного химического синтеза?

4.2.5. Элементоорганические соединения

Какие элементы могут образовывать ковалентные связи с углеродом?

Элементоорганические и особенно металлоорганические соединения относятся к числу распространенных в природе органических веществ. Они входят в состав большинства расти-

тельных и животных организмов. Однако соединения, содержащие связи углерода с другими элементами, помимо водорода, кислорода и азота, сначала были получены синтетически. Более того, многие из синтезированных элементоорганических соединений вообще не встречаются в природе.

К числу таких веществ относятся кремнийорганические соединения. Некоторые из них были известны еще в XIX в. Соединения, в которых кремний образует связи одновременно с углеводородным радикалом и атомом кислорода, получили название силиконы. Позднее силиконами стали называть любые кремнийорганические полимеры. До 30-х годов XX в. исследования кремнийорганических соединений носили лишь академический характер. Переворот в этой области совершил в 1937 г. советский химик, академик Кузьма Андрианович Андрианов (1904-1978), разработавший простой способ получения силиконовых смол. Оказалось, что они обладают многими ценными в практическом отношении свойствами. В годы второй мировой войны в США, а затем и в других странах началось промышленное производство кремнийорганических соединений различного назначения. Силиконовый каучук обладает высокой химической и термической стойкостью, силиконовые смолы используют в качестве электроизоляционных материалов и для защитных антикоррозионных покрытий, алкилхлорсиланы и их производные обладают отличными водоотталкивающими свойствами.

Еще в первой половине XIX в. были получены первые фторорганические соединения, однако до 40-х годов XX в. они не находили практического применения. Стимулом для развития химии фторорганических соединений послужила потребность атомной промышленности в материалах, стойких к фторирующему действию UF_6 , используемого для разделения изотопов урана. Это привело к синтезу полностью фторированных жидких и твердых углеводородов. Оказалось, что новые материалы по устойчивости к действию агрессивных сред превосходят благородные металлы, поэтому они стали широко применяться в современной технике. Смазочные масла, гидравлические жидкости, пластмассы, каучуки на основе фторорганических соединений могут длительное время работать в чрезвычайно жестких условиях. Эти соединения применяют для изготовления искусственных кровеносных сосудов и клапанов сердца в медицине, в качестве хладоносителей (фреоны) и как материалы для электронного оборудования.



Несмеянов Александр Николаевич (1899-1980) — советский химик. Исследования относятся к химии металлоорганических соединений. Получил различные органические производные ртути, олова, свинца, сурьмы. Выявил закономерности между положением металла в периодической системе и его способностью к образованию органических соединений. Изучал «сэндвичевые» соединения. Исследовал пути создания синтетических пищевых продуктов.

Первые металлоорганические соединения были получены в первой половине XIX в. К ним относятся диметил- и диэтилцинк, выделенные в 1849 г. Э. Франклендом. Вскоре выяснилось, что они с успехом могут примеряться в органическом синтезе. Так, для получения третичного бутилового спирта А.М.Бутлеров использовал диметилцинк. Радикальным усовершенствованием такого способа синтеза новых органических соединений стала замена цинка на магний. В 1900 г. французский химик-органик Франсуа Огюст Виктор Гриньяр (1871-1935) действием хлоралкана на магний в эфире получил соединение RMgCl . Впоследствии соединения такого типа были названы реактивом Гриньяра. Работы Гриньяра положили начало магнийорганическому синтезу углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов и других органических соединений. За открытие реакции, названной его именем, Гриньяр был удостоен Нобелевской премии в 1912 г. С помощью реактива Гриньяра можно получать органические вещества, относящиеся к самым разнообразным классам, в том числе и элементоорганические. До сих пор магнийорганический синтез остается одним из важнейших методов препаративной органической химии. Среди других металлоорганических соединений широкое применение нашли производные алюминия, используемые в качестве катализаторов полимеризации, и свинца (тетраэтилсвинец является антидетонационной добавкой к бензинам).

В 50-е годы XX в. начался резкий подъем в химии органических соединений, содержащих переходные металлы. Сразу несколькими группами исследователей были открыты так называемые «сэндвичевые» соединения, первым представителем

которых стал ферроцен (дициклопентадиен железа). В таких соединениях атом металла расположен между двумя параллельными анионами циклопентадиена и связан с сопряженными системами 7 π -связей этих колец. За работы по химии металлоорганических соединений «сэндвичевой» структуры лауреатами Нобелевской премии 1973 г. стали химики-органики Эрнст Отто Фишер из Германии и Джефри Уилкинсон из Англии.

В нашей стране исследования ферроцена и аналогичных соединений других металлов активно проводились группой ученых под руководством А.Н. Несмеянова.

Вопросы

1. Как можно объяснить образование элементоорганических соединений с точки зрения современных представлений о химической связи?
2. Какое применение находят элементоорганические соединения в современной технике и повседневной жизни человека?

4.3. Физическая органическая химия

Какими методами можно установить природу химической связи, структуру молекул, механизмы химических превращений?

Огромные успехи в области органического синтеза привели к быстрому накоплению фактического материала, требовавшего осмысления. Развитие органической химии в XX в. характеризуется большими достижениями в теоретической области, особенно в установлении природы химической связи, структуры молекул и механизма химических превращений. Теория строения органических соединений и стереохимическая теория были дополнены последними достижениями физики.

4.3.1. Химическая связь в органических соединениях

Почему химические связи в органических соединениях являются преимущественно ковалентными?

Представления Й.Я. Берцелиуса об электрической природе химической связи между атомами нашли подтверждение через 100 лет. После открытия электрона и разработки электронной

теории строения атома были сделаны первые шаги в понимании природы химической связи. В 1907 г. русский ученый и деятель революционного движения Николай Александрович Морозов (1854-1946) предположил, что химическая связь может образоваться за счет формирования общих пар электронов. Морозов почти 30 лет провел в царских тюрьмах. В одиночной камере Шлиссельбургской крепости он написал почти все свои научные труды, посвященные, в частности, строению атома, периодическому закону, теории растворов.

Идею Морозова подтвердил в 1916 г. своими расчетами американский физикохимик Гилберт Ньютон Льюис (1875-1946). По расчетам Льюиса получалось, что молекула будет наиболее энергетически устойчивой, если вокруг каждого составляющего ее атома образуется 8-электронная оболочка (электронный октет). Химическая связь возникает не только за счет передачи электронов от одних атомов к другим, но и при спаривании валентных электронов. Таким образом, химическую связь образуют пары электронов, принадлежащие одновременно октетам двух соседних атомов. Связь между двумя атомами может осуществляться посредством одной, двух или трех пар электронов. Такую связь стали называть ковалентной. Разработанная Льюисом концепция обобщенной электронной пары оказалась очень плодотворной для органической химии.

В органических соединениях большинство связей — ковалентные. При этом различные атомы по-разному удерживают общую электронную пару. Способность атомов в молекулах притягивать к себе электроны выразил количественно американский ученый Л. Полинг, разработав в 1932 г. шкалу электроотрицательности. Полинг считал, что чем больше разность значений электроотрицательности, тем прочнее образуемая между ними связь.

Несмотря на то, что представления Льюиса и Полинга были, в некоторой степени, формальными, они хорошо объясняли не только строение, но и реакционную способность органических молекул. Особое значение при этом придавалось смещению электронной пары при образовании связи между атомами элементов с разной электроотрицательностью.

Более точное описание химической связи было дано методами квантовой механики. Для органической химии очень полезной оказалась теория резонанса, сформулированная на основе квантовохимического описания химической связи. С 1930 г. Полинг широко применял теорию резонанса для качественного

Полинг Лайнус Карл (1901-1994) — американский физик и химик. Автор первых фундаментальных исследований, в которых положения квантовой механики использованы для объяснения природы химической связи. Исследовал строение полипептидной цепи в белках и первым высказал предположение о ее спиральной структуре. За исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры сложных соединений в 1954 г. был удостоен Нобелевской премии по химии. В 1962 г. он стал лауреатом Нобелевской премии мира.



описания молекул. Если для одной молекулы можно предложить две или несколько структурных формул с различным распределением электронной плотности, то она непрерывно изменяет свое строение от одного состояния к другому с высокой частотой. Таким способом описывается строение молекул, реальное электронное и геометрическое строение которых не соответствует ни одной из возможных структур. Сама молекула должна обладать свойствами (в том числе химическими) всех возможных электронных структур.

Параллельно с теорией резонанса развивались представления о мезомерии (электронных смещениях), согласно которым реальная структура молекулы рассматривается как промежуточная между двумя или несколькими возможными структурами. Теория электронных смещений была разработана английским химиком Кристофером Ингольдом (1893-1970), который исследовал зависимость физических свойств и реакционной способности соединений от их электронного строения. Ингольд связывал реакционную способность органических соединений с появлением зон повышенной и пониженной электронной плотности и образованием активных центров.

Вопросы

1. Какое влияние оказала электронная теория химической связи на теорию строения органических соединений?
2. Приведите примеры органических соединений, реакционную способность которых можно объяснить на основе современной теории химической связи.

4.3.2. Свободные радикалы

Чем отличаются свободные радикалы от других химических частиц?

Теория радикалов, появившаяся в XIX в., предполагала, что органические вещества содержат группы атомов, способные существовать в свободном состоянии. Однако химикам никак не удавалось их выделить. Возникшие позже представления о четырехвалентном атоме углерода и теория химического строения отвергли возможность существования свободных радикалов— органические радикалы могли находиться только в составе молекул. Поэтому в 1900 г. научное сообщество с недоверием встретило сообщение американского химика Мозеса Гомберга (1866-1947) о получении им свободного радикала трифенилметила, хотя интенсивная окраска раствора и высокая реакционная способность нового вещества говорили о его необычных свойствах.

Лишь спустя несколько лет коллеги оценили открытие Гомберга. Важным оказался не только сам факт существования свободных радикалов, но и влияние на их устойчивость заместителей у атома углерода. В 1929 г. в Германии из соединений свинца были выделены и охарактеризованы свободные метил- и этил-радикалы, продолжительность жизни которых около 0,01 с. В том же году А. Е. Арбузов совместно с Б. А. Арбузовым открыл способ получения химически чистых относительно устойчивых свободных радикалов триарилметилового ряда, используя фосфорорганические соединения.

В 30-е годы XX в. советский химик-органик Григорий Алексеевич Разуваев (1895—1989) открыл способ генерирования свободных алифатических радикалов разложением металло-



Арбузов Александр Ермингельдович (1877-1968) — один из виднейших представителей Казанской школы химиков, основатель химии фосфорорганических соединений. Установил физиологическую активность ряда открытых им соединений. Открыл способы получения свободных радикалов и исследовал их свойства.

органических соединений. Он также исследовал механизм их образования, реакционную способность и возможность использования для синтеза новых металлоорганических соединений.

Благодаря наличию свободной валентности радикалы легко вступают в реакции радикального замещения, присоединения, распада, изомеризации. Короткоживущие свободные радикалы — промежуточные частицы во многих органических реакциях. Образованием в живых организмах активных свободных радикалов объясняют процессы старения. В последние годы получены долгоживущие радикалы, представляющие собой устойчивые на воздухе при комнатной температуре ярко окрашенные твердые вещества. Некоторые из них могут храниться годами. Их используют, в частности, для предотвращения процессов полимеризации и окисления органических веществ.

Вопросы

1. Почему более устойчивыми являются органические радикалы с ароматическими заместителями?
2. Существуют ли неорганические свободные радикалы?

4.3.3. Механизмы химических реакций

Какими методами можно изучать механизмы химических реакций?

Накопленный экспериментальный материал по органическому синтезу позволил установить особенности протекания химических процессов в различных условиях. Сначала большая часть этих особенностей нашла отражение в эмпирических правилах, используемых при практическом осуществлении синтезов. В 1869 г. русский химик Владимир Васильевич Марковников (1837-1904) сформулировал правила о направлении реакций замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации в зависимости от природы заместителей при двойной связи и химического строения соединений. Правила Марковникова получили теоретическое объяснение с развитием учения о химической связи, а также об энергетике и кинетике химических реакций. Учет закономерностей протекания химических реакций позволяет сознательно управлять течением химических процессов и осуществлять направленные синтезы.

Доказательство существования свободных радикалов подтвердило возможность замещения, обмена и перегруппировки

радикалов, предсказанные еще в XIX в. Были детально изучены многие процессы с участием короткоживущих радикалов и показано, что по свободно-радикальному механизму протекают реакции галогенирования предельных соединений, полимеризации непредельных соединений, изомеризации.

Основываясь на мезомерных представлениях, английские химики Кристофер Ингольд и Роберт Робинсон (1886—1975) разделили используемые реагенты на два типа в зависимости от того, являются ли они донорами или акцепторами электронной пары при образовании нового соединения. Реагенты, предоставляющие электронную пару, Ингольд предложил называть нуклеофильными, а реагенты, акцептирующие электронную пару, — электрофильными. Нуклеофильные реагенты взаимодействуют с центрами пониженной электронной плотности в молекуле органического соединения, а электрофильные реагенты — с центрами повышенной электронной плотности. Под действием атакующего реагента происходит смещение электронной плотности во всей молекуле органического соединения. Для описания смещения электронной плотности были предложены индуктивный и мезомерный эффекты. В первом случае происходит перераспределение электронной плотности вдоль линии связи, во втором перераспределение электронной плотности происходит в системе сопряженных связей и(или) при наличии атомов с неподеленными парами электронов.

Знание механизмов химических реакций помогает предсказывать пути их протекания. Так, Робинсон, основываясь на эффектах смещения электронной плотности, обосновал ориентирующее действие заместителей на вступающие в бензольное кольцо функциональные группы. Робинсон — один из создателей химии антибиотиков. В 1947 г. он был удостоен Нобелевской премии за исследование известных растительных продуктов большой биологической важности, особенно алкалоидов.

Вопросы

1. Предложите механизм химической реакции, объясняющий правило Марковникова.
2. Чем определяется выбор механизма протекания той или иной реакции с участием органических соединений?

Развитие аналитической химии

Почему количественный анализ возник намного позднее качественного?

Установление состава химических веществ всегда было одной из основных задач химии. На раннем этапе химии пытались, глазным образом, обнаружить отдельные составные части вещества. Методы обнаружения составляют область качественного анализа. В конце ХУШ в. начинается активное изучение количественного состава веществ и развиваются методы количественного анализа.

5.1. Качественный анализ

Какова роль качественного анализа в открытии новых химических элементов?

Сущность качественного анализа очень четко сформулировал И. Я. Берцелиус: «При качественном исследовании следует искать в пробе все вещества, которые в ней можно предполагать, и одновременно следует доказать, что никакие другие вещества в ней не содержатся».

5.1.1. Возникновение систематического качественного анализа

Какое оборудование требуется для проведения качественного химического анализа?

Первые методы качественного анализа появились одновременно с началом исследований химических веществ. Свойства вещества проверяли в пламени, при нагревании в отсутствие или при доступе воздуха, сплавляли с другими веществами. Таким образом получали сведения о природе составных частей вещества. Затем научились переводить исследуемое вещество в растворимое состояние и осаждать отдельные его составляющие различными реагентами.

Со временем стали появляться труды аптекарей, химиков* и естествоиспытателей, в которых сообщалось об исследованиях и о новых созданных авторами приборах, установках и методах исследования. Так, многие химики, включая К. Шееле, определяли некоторые элементы по окраске пламени. Для исследования веществ стали использовать микроскоп, с помощью которого, в частности, было установлено, что кристаллы сахара из тростника и сахарной свеклы имеют одинаковую форму. Появились некоторые реагенты для определения состава растворов, в том числе и природных (минеральных вод).

Большой объем несистематизированных аналитических данных требовал обобщений. Они были сделаны в 1780 г. шведским химиком и минералогом Торнберном Улафом Бергманом (1735-1784). Овладев всеми существующими в то время методами анализа, Бергман пришел к выводу, что наиболее надежным является анализ «мокрым» путем, то есть в растворе. Для этого надо было сначала перевести исследуемое вещество в растворенное состояние. Сначала мелко измельченный образец обрабатывали водой, а затем кислотами, растворами щелочей, аммиака, различных солей. Бергман составил таблицы действия растворителей на различные минералы. Он хорошо знал и применял большое число аналитических реагентов, **то есть** веществ, «которые при прибавлении к какому-нибудь раствору сразу же или через некоторое время изменяют его цвет или прозрачность, указывая на присутствие в растворе определенных веществ».

Бергман разработал методы определения многих металлов, а также сероводорода, серной, угольной и щавелевой кислот. Для определения кислот и оснований Бергман применял индикаторы (лакмус, сок листьев фиалки). Тщательно изучив действие кислот на различные индикаторы, он составил шкалу, благодаря которой можно было определять силу кислоты по изменению цвета одного или нескольких индикаторов.

Многие из разработанных Бергманом методов использовались почти без изменений в течение сотни лет. Методы, заключающиеся в разделении веществ на отдельные компоненты путем перевода их в нерастворимые соединения, в последующие десятилетия были усовершенствованы другими химиками-аналитиками, в том числе немецким химиком Мартином Генрихом Клапротом (1743—1817). Клапрот открыл уран и цирконий, независимо от других исследователей получил соединения стронция, титана, хрома, церия. Он установил,

что в железных метеоритах постоянным спутником железа является никель, первым показал наличие калия в некоторых минералах. Русский химик Товий Егорович (Иоганн Тобиас) Ловиц (1757-1804) предложил при анализе солей использовать индивидуальные кристаллические модификации. Для этого он изготовил 288 моделей различных веществ и классифицировал их по химическому признаку. Для изучения кристаллических осадков он широко использовал микроскоп. Особое внимание аналитической химии уделял в своих работах Й.Я. Берцелиус и другие видные химики XIX в.

Вопросы

1. Можно ли получить представление о составе твердого вещества, используя только его химическое растворение?
2. Почему тщательное проведение качественного анализа неизбежно должно было привести химиков к использованию элементов количественного анализа?

5.1.2. Система группового анализа

Соответствуют ли аналитические группы элементов группам элементов в периодической системе?

На рубеже XVIII-XIX веков были известны уже 34 химических элемента и аналитические реакции, позволявшие их обнаружить. Появлялись все новые методы качественного анализа. В начале XIX в. стали применять такие аналитические реагенты, как сероводород, сульфид аммония, хлорная вода, иод.

В 1829 г. было опубликовано «Руководство по аналитической химии» немецкого химика Генриха Розе (1795-1864), в котором он описал групповой метод качественного анализа. Розе предложил выделять элементы из раствора не поодиночке, как это делалось раньше, а целыми группами, используя их одинаковое отношение к определенному реактиву (групповому реагенту). Например, соляная кислота осаждала из раствора одновременно серебро, ртуть(1) и свинец. Другим групповым реагентом, предложенным Розе, был сероводород. После осаждения сульфидов нескольких элементов их последовательно растворяли в растворе сульфида аммония и т. д. Применение групповых реагентов позволило Розе разделять сложные смеси элементов на более простые, анализировать которые было уже

легче. Используя такую схему, в одном растворе можно было достоверно обнаружить 23 элемента.

Сероводородный метод получил дальнейшее развитие в 1841 г. в «Руководстве по качественному анализу» немецкого химика Карла Ремигия Фрезениуса (1818-1897). Он впервые разделил элементы на аналитические группы по их способности образовывать сульфиды и по свойствам осажденных сульфидов. Фрезениус неоднократно подчеркивал важную роль аналитической химии. Он считал, что «все крупные достижения химии в большей или меньшей степени связаны с новыми или усовершенствованными аналитическими методами».

Благодаря своей простоте и наглядности система анализа Фрезениуса просуществовала более 150 лет. Возможности ее применения практически неограниченны — от анализа простых соединений до анализа минералов и сплавов. Лишь в последние десятилетия эту методику стали вытеснять современные физические методы химического анализа, не требующие использования токсичного сероводорода и его соединений.

Вопросы

1. По словам Фрезениуса, «развитие аналитической химии! всегда предшествует развитию химической науки в целом, ибо подобно тому, как новый проложенный путь ведет к новым целям, так и улучшенные аналитические методы ведут к новым химическим достижениям». Приведите примеры, иллюстрирующие эти слова.
2. Почему некоторые малорастворимые сульфиды могут растворяться в растворах кислот и сульфида аммония?

5.1.3. Оптический спектральный анализ

Как и почему возникает спектр электромагнитного излучения? Какая область спектра соответствует видимому излучению?

Начиная с работ И. Ньютона, который во второй половине XVII в. впервые получил и описал солнечный спектр, многие ученые вели исследования видимого света. В начале XIX в. было обнаружено, что солнечный спектр содержит несколько сотен темных линий. Но лишь в 1859 г. Г. Кирхгоф связал наличие тех или иных линий в спектре светящегося объекта с присутствием в нем конкретных химических элементов.

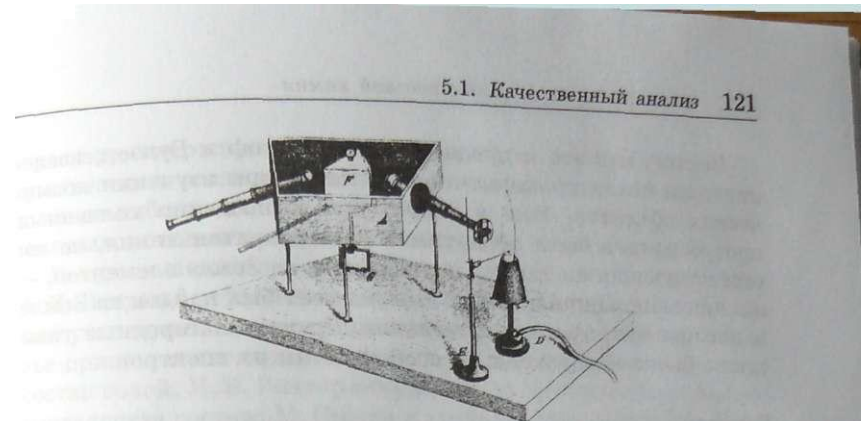


Рис. 5.1. Первый спектроскоп Р. Бунзена и Г. Кирхгофа имел довольно простую конструкцию, основным элементом которой была стеклянная призма.

В совместных работах с Р. Бунзеном Кирхгоф нашел взаимосвязь между спектрами излучения и поглощения. Исследователи обнаружили, что темные линии в солнечном спектре совпадают с линиями в спектрах излучения различных веществ. Бунзен и Кирхгоф считали, что с помощью спектрального метода «можно будет узнать вещественный состав Солнца и неподвижных звезд с такой же определенностью, с какой мы можем обнаруживать нашими реактивами присутствие серной кислоты, хлора и т. д. Вещества на Земле могут быть определены этим методом так же легко, как и на Солнце».

Таким образом, Кирхгоф и Бунзен разработали метод химического анализа «посредством наблюдения спектров». Они подробно описали методики определения некоторых элементов и показали возможности использования нового метода для поиска неизвестных ранее элементов. В 1860-1861 гг. они обнаружили в спектрах линии двух новых химических элементов. Элемент, обнаруженный в одной из минеральных вод, по двум ярким голубым линиям спектра был назван цезием. Второй элемент, содержащийся в одном из минералов, давал две линии ярко-красного цвета и получил название рубидий. После обнаружения спектральными методами эти элементы были выделены и исследованы химически.

Повторить спектроскоп Кирхгофа и Бунзена (рис. 5.1) оказалось несложно, поэтому вскоре он появился в лабораториях других химиков. В том же 1861 г. спектральным методом был открыт таллий (по линии зеленого цвета), а через два года в 1863 г. — индий (две линии синего цвета).

Вскоре, как это и предполагали Кирхгоф и Бунзен, исследователи стали применять новый метод при изучении космических объектов. Уже в 1868 г. при наблюдении солнечных протуберанцев была обнаружена яркая желтая линия, не соответствующая ни одному из открытых на Земле элементов, — линия гелия. Лишь в 1895 г. этот элемент был найден на Земле и опознан спектральным методом. Другие благородные газы также были обнаружены по особенностям их спектров.

Вопросы

1. Можно ли считать, что первые шаги к спектральному анализу были сделаны еще в средние века, когда была обнаружена способность некоторых металлов окрашивать пламя?
2. Можно ли считать случайностью, что независимые сообщения французского астронома П. Жансена и английского физика Дж. Н. Локьера об открытии гелия были одновременно получены и зачитаны на заседании Французской академии наук в один день 26 октября 1868 г.?

5.2. Количественный анализ

Какова роль количественного анализа химических соединений в развитии неорганической и органической химии?

Анализ весовых отношений всегда играл важную роль в химии. Сначала элементы количественного анализа применялись, в основном, в практических целях. Например, чтобы определить количество металла в минерале или сплаве, ремесленники старались выделить этот металл в чистом виде и взвесить его. Лишь в XVIII в. количественный анализ стал использоваться для исследования веществ и установления законов их превращений.

5.2.1. Весовой анализ

Почему весовой анализ возник раньше других методов количественного анализа?

Весы были первым инструментом, который химики стали использовать для определения количественных параметров химических веществ и реакций. Начав с выделения и взвешивания чистых металлов, в конце XVIII в. исследователи перешли

к расчету содержания металла в неизвестном соединении по весу известного соединения. Переводить анализируемое вещество в какое-либо известное соединение и определять его состав весовым методом предлагал, в частности, Т.Бергман,

Весовым анализом занимались Р.Бойль, М.В.Ломоносов, А. Л. Лавуазье и другие химики. Используя точное взвешивание участвующих в реакции и образующихся веществ, Лавуазье пришел к кислородной теории. Определив количественный состав солей, И. В. Рихтер открыл закон эквивалентов. Законы постоянства состава М. Пруста и кратных отношений Дж. Дальтона также основаны на количественном анализе химических веществ.

Попытки Дж. Дальтона, Й.Я. Берцелиуса и других ученых правильно определить атомные веса привели к быстрому развитию весового анализа. Очень большое значение имела точность взвешивания. Сначала весы изготавливали механики-кустари, а в 1823 г. возникло специальное производство аналитических весов, чувствительность которых доходила до 0,5 мг.

Для отделения осаждаемых соединений от раствора необходимо было фильтрование. Алхимики и ятрохимики фильтровали жидкости через войлок, а в XVIII в. стали применять непроклеенную бумагу. Часто отфильтрованное вещество сжигали вместе с фильтром, а продукты сгорания взвешивали, чтобы вычислить содержание того или иного компонента в исходном соединении. Чтобы зола, оставшаяся от фильтра, не мешала анализу, Берцелиус использовал особую бумагу с зольностью всего несколько десятых долей процента.

В 1845 г. было опубликовано руководство К. Фрезениуса по количественному анализу. Он предлагал использовать весы с ошибкой взвешивания не более 0,1 мг, высушивать вещества в сосудах с двойными стенками, между которыми пропускался водяной пар, и учитывать вес золы, оставшейся после сжигания фильтровальной бумаги. Фрезениус приводил данные о том, в какой форме определялся элемент, а также процентный состав и эквивалентные массы соединений, рассчитанные из значений, определенных Берцелиусом. При этом состав многих веществ был определен довольно точно — до десятых долей процента.

Методика Фрезениуса, заключающаяся в высушивании вещества, его растворении, осаждении, фильтровании и промывании осадка, использовалась вплоть до начала XX в. Было введено лишь несколько новшеств. В конце XIX в. появилась

беззольная фильтровальная бумага. Вошли в употребление специальные тигли с фильтрующим дном из асбеста, а позднее из стекла и керамики. Для высушивания веществ стали использовать специальные сушильные шкафы. Была существенно усовершенствована методика математической обработки результатов анализа, в частности метод вычисления вероятностных погрешностей. Современные весовые методы анализа имеют очень высокую точность. Однако недостатком весового анализа является его длительность. Поэтому для быстрого проведения количественного анализа стараются использовать другие методы.

Вопросы

1. Каким образом можно определять газообразные вещества весовым методом?
2. Каковы перспективы весового анализа?

5.2.2. Объемный анализ

Что ограничивает точность объемного анализа?

Развитие промышленности стимулировало развитие новых методов анализа. В 1729 г. появилось описание метода определения уксусной кислоты по расходу сухого поташа, необходимого для нейтрализации. Хотя при этом сравнивались массы реагирующих веществ, методика эксперимента уже была близка к объемному анализу. Постепенно химики перешли к измерению не масс веществ, а объемов растворов взаимодействующих соединений. На рубеже ХУШ и ХІХ вв. появился метод титрования (слово «титр» в средневековой Франции означало пробу металлов) для определения отбеливающих свойств «жавелевой воды» (т. е. раствор гипохлорита калия КСЮ). Испытуемый раствор помещали в мерный цилиндр, и к нему пипеткой добавляли раствор индиго в кислоте. Титрование прекращали, когда индикатор изменял окраску. Позднее приборы для титрования были усовершенствованы.

В первой половине ХІХ в. Ж. Л. Гей-Люссак ввел понятие «титрование» и тем самым выделил объемный анализ в отдельную область аналитической химии. Он предложил использовать мерную пипетку и новые реагенты. Гей-Люссак первым предложил метод осадительного титрования. В 1832 г. он разработал метод определения серебра с помощью раствора

хлорида натрия (до прекращения выделения осадка хлорида серебра). Если ему случалось прилить избыток раствора хлорида натрия, то он применял метод обратного титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра известной концентрации. Гей-Люссак показал, что определение серебра титрованием дает более точные результаты, чем использование старого весового метода, который давал заниженные результаты, в результате чего Франция несла большие финансовые потери при изготовлении серебряных монет.

Тем не менее объемный анализ долго не получал признания. Й. Я. Берцелиус отрицал его как метод научного исследования. К. Фрезениус также отдавал предпочтение весовому анализу. Однако благодаря легкости и простоте освоения методы объемного анализа стали все чаще использоваться в промышленности и в исследовательских лабораториях. Особенно широко их стали применять с середины ХІХ в., так как развитие промышленности требовало простых и быстрых методов анализа.

В 1855 г. появилась книга немецкого химика и фармацевта Карла Фридриха Мора (1806-1879) «Учебник химико-аналитических методов титрования», которая на несколько десятилетий стала основным пособием по объемному анализу. После тщательной проверки Мор отверг ряд методов объемного анализа, многие методы усовершенствовал и разработал новые. Он описал технику приготовления стандартных растворов, в частности, для приготовления растворов железа(II) он предложил использовать наиболее устойчивую на воздухе соль этого металла, получившую название соли Мора, — $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В своей книге Мор привел многочисленные описания усовершенствований используемого в то время лабораторного оборудования, а также сконструированных им новых приборов (рис. 5.2). Он развил теоретические представления в области титрования, в частно-

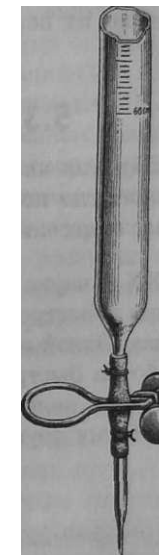


Рис. 5.2. Для объемного анализа К. Мор сконструировал прямую градуированную бюретку со стеклянным краном или пружинным зажимом («зажим Мора»).

сти рекомендовал применять растворы в эквивалентных («нормальных») концентрациях. Преимуществами объемного метода Мор считал экономию времени и труда химиков, а также точность.

Вопросы

1. Какие методы можно использовать для определения окончания титрования?
2. В настоящее время титриметрические методы являются одними из самых распространенных в аналитической химии. Каковы их перспективы?

5.3. Новые методы анализа

Измерения каких физических величин, кроме массы и объема, можно использовать для определения состава химических веществ?

В XX в. наука и производство стали предъявлять новые требования к скорости, точности и чувствительности химического анализа. Одной из основных задач аналитической химии стала разработка быстрых и точных методов открытия и определения любых количеств элементов и соединений независимо от присутствия других элементов.

5.3.1. Микроанализ

Чем определяется минимальная масса образца при проведении химического анализа?

Для анализа очень малых количеств химических веществ химики использовали обычные приемы работы в небольшой по объему посуде, однако они оказались недостаточными и ненадежными. Стало ясно, что для повышения точности анализа необходима специальная аппаратура и методика эксперимента.

Микроанализ появился в XVIII в., но активно разрабатываться стал в конце XIX в., когда для определения состава веществ начали применять микроскоп, а стеклянные сосуды были заменены предметными стеклами. Исследователи получали кристаллы веществ и сравнивали их по форме с кристаллами известных веществ. Для анализа было достаточно всего

1 мг вещества. В этом случае было невозможно использовать принцип систематического хода анализа, так как кристаллы различных веществ почти невозможно разделить под микроскопом. Поэтому необходимо было найти реакции, с помощью которых можно определять компоненты смеси без их предварительного выделения. Кроме реакций образования кристаллов стали использовать аналитические реагенты, образующие ярко окрашенные соединения. Так как для анализа было достаточно одной капли раствора, этот метод стали называть капельным анализом.

Создателем современного микроанализа органических веществ является австрийский химик-аналитик и физиолог Фриц Прегль (1869-1930). Он применил классические методы элементного органического анализа, разработанные Ю.Либихом и Ж.Б.Дюма, для исследования очень малых количеств веществ и создал необходимую для этого аппаратуру. В 1911 г. Прегль разработал методы микроанализа органических веществ, обеспечивающих достаточную точность определения углерода, азота, серы и галогенов в навеске вещества менее 10 мг. Через два года ему удалось уменьшить количество анализируемого вещества до 1-3 мг. За разработку методов микроанализа органических соединений Прегль был удостоен в 1923 г. Нобелевской премии по химии.

Для микроаналитических методов были созданы микровесы с чувствительностью до миллионных долей грамма. Взвешивание проводят в специальных микроаппаратах или сосудах, размеры которых должны соответствовать размерам анализируемого образца. От уровня техники микрохимического эксперимента зависит минимально определяемое количество элемента. Оно достигает Ю⁻⁸ г.

Преимуществами микроанализа являются не только быстрота выполнения, малый расход реагентов и портативность оборудования. Часто встречаются случаи, когда количество исследуемого вещества настолько мало, что оно может быть проанализировано только при использовании техники микроанализа. Примерами являются включения в минералах и сплавах, ценные объекты, небольшие детали, объекты судебно-химических, биологических и клинических исследований, вновь синтезируемые вещества. Техника микрохимического эксперимента используется при исследовании свойств радиоактивных веществ, в том числе и соединений вновь получаемых трансурановых элементов.

Вопросы

1. Почему возможность анализа малых количеств вещества способствовала быстрому развитию тонкого органического синтеза, в том числе синтеза гормонов и витаминов?
2. Каковы возможные направления развития микроанализа?

5.3.2. Физико-химические методы разделения смесей

Какими методами можно разделять сложные смеси при проведении химического анализа?

В XX в. появились новые способы разделения смесей химических веществ, основанные на их различной адсорбционной способности, растворимости и других свойствах.

Изучая в начале века пигменты растений, русский ботаник-физиолог и биохимик Михаил Семенович Цвет (1872—1919) предложил использовать для их анализа адсорбцию. При пропускании анализируемой смеси через слой адсорбирующего вещества происходит ее разделение, после чего каждое вещество можно определить аналитически. Метод получил название хроматографии (от греческих слов «хрома» — окраска, цвет и «графо» — пишу).

С помощью своего метода Цвет показал, что зеленый лист растения содержит не один (как считалась ранее), а два вида хлорофилла, доказал сложную природу желтого пигмента. Он считал, что метод хроматографического анализа можно использовать для исследования не только окрашенных, но и неокрашенных веществ. Однако этот метод встретили с недоверием. Лишь в 30-е годы XX в. он получил широкое распространение в химии и биохимии.

Методом хроматографического анализа можно исследовать различные газы и жидкости (в том числе растворы, часто в органических растворителях). Газ или жидкость пропускают через колонку с адсорбентом (активированный уголь, силикагель, оксид алюминия). Вещества, адсорбированные в разных частях колонки, затем последовательно удаляют, используя инертный газ или растворитель, и анализируют.

Для аналитических целей часто используют бумажную хроматографию; небольшое количество раствора исследуемой смеси наносят в виде пятна на полоску специальной бумаги, которую затем опускают в растворитель. В методе тонкослойной хроматографии тонкий слой оксида алюминия, карбоната

кальция, целлюлозы или другого адсорбента наносят на стеклянную или металлическую пластинку.

Еще одним из основных методов разделения смесей веществ, а также отделения и концентрирования микропримесей, стала экстракция. Этот метод заключается в переводе одного или нескольких веществ из одной жидкой фазы, например водного раствора, в другую (обычно органическую), не смешивающуюся с первой. При этом основное вещество концентрируется в одной жидкости, примеси — в другой. Законы распределения веществ между двумя растворителями были установлены в 1890 г. Степень разделения можно изменять, применяя различные растворители и лиганды для комплексообразования, меняя кислотность среды и степень окисления элементов, входящих в состав анализируемых соединений.

Вопросы

1. Какова роль физико-химических методов разделения смесей в повышении точности и избирательности химического анализа?
2. Сравните возможности методов хроматографии и экстракции для разделения смесей неорганических и органических веществ.

5.3.3. Инструментальные методы химического анализа

Почему одним из главных требований к современному химическому анализу стала быстрота его проведения?

Традиционные методы химического анализа, несмотря на совершенствование техники работы, стали отставать от современных требований. В начале XX в. считалось достаточным определение десятых долей процента и нормальным проведение анализа в течение нескольких дней. Однако в настоящее время необходимо определять тысячные доли процента в течение нескольких минут. Применимость классических методов анализа ограничивается точностью взвешивания, интервалом перехода окраски индикатора, эффективностью методов разделения и т. д.

Современная аналитическая химия постепенно переходит от химических методов анализа к физико-химическим методам. В настоящее время большинство количественных методов анализа основано на определении различных физических свойств

соединений или простых веществ с использованием соответ-

ств методов анализа тесно связано с созданием новых измерительных приборов. В принципе, почти все физические свойства элемента могут быть использованы для его определения. Но на практике редко непосредственно определяют какое-либо физическое свойство вещества. Обычно определяют изменение физической величины относительно известного стандарта и таким образом находят неизвестное количество вещества. Современные физические методы анализа основаны на измерении плотности, вязкости, температуры кипения или замерзания и других свойств веществ.

Многие методы основаны на определении эффекта, вызванного взаимодействием излучения (играющего роль своеобразного реагента) с веществом. Обычно этот эффект связан с концентрацией или массой определяемых компонентов.

Одним из наиболее важных инструментальных методов анализа является спектральный анализ, который используют не только для качественного, но и для количественного определения состава вещества. Для этого измеряют интенсивность свечения (спектральных линий), которая зависит от концентрации химического элемента. Содержание элемента можно определять и по поглощению света его атомами.

В количественном анализе широко применяются электрохимические методы. Самый первый из них был предложен в 1864 г.: определяемый металл выделяли под действием тока в твердом виде и взвешивали. Другие методы основаны на измерении количества электричества, разности потенциалов, силы тока или электропроводности, которые зависят от содержания определяемого компонента в растворе. В титровании электрохимические методы постепенно вытесняют традиционные методы определения конечной точки титрования по изменению окраски индикатора.

Исследование радиоактивности привело к появлению актиметрического анализа. Вещество облучают потоком элементарных частиц (например, нейтронов), а затем измеряют интенсивность радиоактивного излучения образовавшихся радиоактивных изотопов. Ее сравнивают с интенсивностью излучения тех же элементов в образце, в котором их содержание известно.

Масс-спектрометрия позволяет различать частицы с одной атомной или молекулярной массой. Образец переводят в газообразное состояние и воздействуют на него ионизирующей

пучком электронов. Образующиеся ионы разделяются под действием постоянного магнитного или переменного электромагнитного поля в зависимости от отношения их массы к заряду и регистрируются прибором.

Физические методы анализа незаменимы для определения микроколичеств веществ. Их главное достоинство — простота подготовки и качественного анализа проб, широкий диапазон определяемых концентраций, высокая чувствительность, позволяющая проводить анализ даже без разрушения образца. Физические методы анализа удобны для автоматизации. Однако для их выполнения обычно требуются эталоны, в которых содержание элементов установлено химическими методами. В настоящее время ведутся поиски взаимосвязи между содержанием определяемого компонента и его воздействием на физические приборы, что может открыть путь к созданию абсолютных методов анализа, не требующих образцов сравнения.

Вопросы

1. Какое место занимают инструментальные методы анализа в неорганической, органической и физической химии?
2. Могут ли инструментальные методы анализа полностью вытеснить химические методы?

Развитие физической химии

Какое влияние оказывают друг на друга физика и химия?

Физическая химия объясняет химические явления и устанавливает их закономерности на основе общих принципов физики. Выделению физической химии в самостоятельную науку способствовал рост химических производств и создание химической промышленности. Для успешного разрешения возникших в связи с этим проблем недостаточно было эмпирических правил и знания качественных соотношений.

6.1. Химическая термодинамика

Как можно обнаружить, что химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами?

Слово «термодинамика» происходит от греческих слов «термо» — теплота и «динамис» — сила. Химическая термодинамика — это наука, изучающая переходы энергии из одной формы в другую в химических процессах.

6.1.1. Возникновение термохимии

Как можно измерить количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся в ходе химической реакции? Какие условия необходимо при этом соблюдать?

Одним из первых химиков, обратившим внимание на тепловые эффекты химических реакций, был А. Л. Лавуазье. Он придерживался теории теплорода и причислял его к элементам. Вместе с французским астрономом, математиком и физиком Пьером Симоном Лапласом (1749-1827) Лавуазье сконструировал первый калориметр для того, чтобы определить количество теплорода, принимающего участие в реакциях. В 1790 г. они высказали предположение, что для разложения соединения на составные части требуется столько же теплоты, сколько ее

выделяется при образовании соединения из составных частей. Однако современники не оценили полученные Лавуазье и Лапласом термохимические данные.

В 30-е годы XIX в. выдающийся русский химик Г.И. Гесс впервые провел систематические исследования тепловых эффектов реакций. В 1840 г. он установил, что количество теплоты, выделяющейся в химическом процессе, не зависит от пути протекания реакции, и сформулировал основной закон термохимии — закон постоянства количества теплоты. Эта работа также поначалу не привлекала внимания ученых.

В 1852 г. работы по термохимии начал датский термохимик Юлиус Томсен (1826-1909). Результаты многочисленных и точных работ в этой области были обобщены им в четырех томах под заглавием «Термохимические исследования». Обнаружив, что различные химические реакции, например образование солей или процессы восстановления, сопровождаются тепловыми эффектами, Томсен избрал мерой химического сродства количество теплоты, выделяющейся при химических реакциях. Он предположил, что в системе взаимодействующих веществ наиболее вероятным будет тот процесс, который протекает с выделением наибольшего количества теплоты.

Одним из основоположников термохимии является французский ученый-энциклопедист Марселей Бертло. Термохимические исследования он начал в 1865 г. Бертло разработал метод точного определения теплот сгорания с использованием калориметрической бомбы, ввел общепринятое понятие об экзотермических и эндотермических реакциях. Бертло предполагал, что работа сродства измеряется количеством теплоты, которое выделяется в результате химического превращения. Он выдвинул принцип наибольшей работы, согласно которому все самопроизвольные процессы идут в сторону наибольшего выделения тепла. Этот принцип получил название «принцип Бертло—Томсена». Принцип Бертло—Томсена применим лишь при температурах вблизи абсолютного нуля, он не действует при более высоких температурах. Тем не менее этот принцип сыграл определенную роль в развитии химии.

Сотрудником и другом Бертло был русский термохимик Владимир Федорович Лугинин (1834-1911). Ученые провели ряд совместных калориметрических исследований. Разработав оригинальные приборы и методы, Лугинин довел точность измерений температуры до 0,002 °С. На личные средства он

в 1892 г. организовал первую в России термохимическую лабораторию при Московском университете. Лугинин определил теплоты реакций гидратации, нейтрализации, сгорания многих органических соединений. Он разработал оборудование для измерения теплоемкостей твердых и жидких тел. Предложенные Лугининым методы калориметрии используются до сих пор.

Вопросы

1. Является ли закон постоянства количества теплоты Гесса тождественным закону сохранения энергии?
2. Приведите примеры химических реакций, к которым не применим принцип Бертелло—Томсена.

6.1.2. Становление термодинамики

Почему невозможно создание вечного двигателя?

Возникновение термодинамики связано с усовершенствованием конструкции тепловых двигателей в эпоху промышленных революций и, в частности, с попытками изобрести так называемый вечный двигатель. Существование вечного двигателя, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника, невозможно согласно закону сохранения энергии. Закон сохранения материи и ее движения был впервые сформулирован в 1748 г. М.В.Ломоносовым. Он считал, что причиной теплоты является движение частиц вещества.

В XIX в. немецкий физик и врач Юлиус Роберт Майер (1814-1878) обратился к идее взаимных превращений энергии. Он заметил, что в жарком климате на процессы окисления в организме расходуется меньше продуктов питания. Майер пришел к выводу, что один вид энергии, заключенный в продуктах питания, превращается в другой — теплоту человеческого тела. В 1842 г. он сформулировал закон сохранения энергии и теоретически рассчитал механический эквивалент теплоты. Однако опубликованная им статья с разъяснениями энергетических превращений вызвала резкую критику. Работы Майера получили признание лишь в год его смерти. Спустя несколько лет закон сохранения энергии стал первым законом (или началом) термодинамики.

В 1843-1850 годах английский физик Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889) экспериментально показал, что теплота

может возникнуть в результате механической работы, и определил механический эквивалент теплоты. Он пришел к выводу, что теплота и работа могут измеряться в одних единицах, так как они превращаются друг в друга только в эквивалентных количествах. До этого теплоту измеряли в калориях, а энергию в килограммометрах.

Попытки создать вечный двигатель, в котором работа совершалась бы только за счет охлаждения теплового резервуара (например, за счет охлаждения вод Мирового океана), не привели к успеху, хотя существование такого двигателя и не противоречило бы первому началу термодинамики (закону сохранения энергии). В 1824 г. французский инженер Никола Леонар Сади Карно (1796-1832) установил, что тепловая энергия может превращаться в работу только при переходе теплоты от более горячего тела к более холодному. В его черновиках, опубликованных в 1878 г., содержатся записи, в которых он признавал возможность взаимного превращения теплоты и механической работы, приблизительно определил механический эквивалент теплоты и высказал в общей форме закон сохранения энергии. Карно написал единственное произведение «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», вышедшее в свет в 1824 г.

В течение 10 лет работа Карно оставалась незамеченной. Только в 1834 г. она была по достоинству оценена французским физиком Б. Клапейроном, повторившим рассуждения Карно и облечшим его идеи в доступную математическую форму.

Идеи Карно стали основой второго закона (начала) термодинамики. В 1850 г. немецкий физик Рудольф Клаузиус (1822-1888) дал следующую формулировку этого закона: теплота не может самопроизвольно перейти от холодного тела к более теплему. Для объяснения второго начала термодинамики он использовал понятие энтропии и пришел к выводу, что в изолированных системах возможны лишь процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии. В состоянии равновесия, когда энтропия системы достигает максимума, процесс останавливается.

Законы термодинамики, сформулированные физиками, были успешно применены к химическим процессам. В этом отношении наибольший вклад был сделан американским ученым Дж. Гиббсом, который в 1875-1878 гг. разработал теорию термодинамических потенциалов. Изучая химическое равновесие,



Гиббс Джозайя Уиллард (1839-1903) — американский физик, один из основателей химической термодинамики и статистической механики. Впервые применил в термодинамике графические методы, с помощью которых представлял все термодинамические свойства вещества. Для изображения равновесий в тройных системах предложил треугольную диаграмму.

он сформулировал правило фаз, впоследствии получившее его имя.

Метод термодинамических потенциалов Гиббса очень медленно проникал в науку. Его работы, которые были опубликованы в «Трудах Коннектикутской лаборатории», долгое время оставались неизвестными другим исследователям. Работы Гиббса стали известны в Европе лишь в 1892 г. благодаря Оствальду, который опубликовал статьи Гиббса под заглавием «Термодинамические очерки». После этого работы американского ученого нашли широкое применение для теоретического и экспериментального изучения равновесных процессов. Правило фаз и графические методы Гиббса были, в частности, использованы в работах Н.С. Курнакова.

В 1906 г. немецкий исследователь В. Нернст установил тепловой закон, часто именуемый третьим законом термодинамики, из которого следует утверждение о принципиальной недо-



Нернст Вальтер Герман (1864—1941) — немецкий физик и физикохимик. Наибольшее значение имеют его работы в области низких температур. В 1906 г. установил третье начало термодинамики. Основные работы в области химии посвящены теории растворов и химической кинетике. Изучал зависимость электродного потенциала от состава раствора. В 1920 г. стал лауреатом Нобелевской премии по химии.



Пригожий Илья Романович (1917-2003) — бельгийский физик и физикохимик. Работы посвящены термодинамике и статистической механике необратимых процессов. Применил методы теории необратимых процессов в биологии. За работы по термодинамике необратимых процессов и особенно за теорию диссипативных структур был в 1977 г. удостоен Нобелевской премии.

стижимости абсолютного нуля в каком-либо реальном процессе с конечным числом операций.

Вопросы термодинамики получили дальнейшее развитие в середине XX в. в работах бельгийского ученого И.Р. Пригожина. В 1947 г. он сформулировал одну из основных теорем теории необратимых процессов. Пригожий развил представления об устойчивости систем, далеких от равновесия. Он выдвинул теорию, согласно которой наряду с равновесными структурами в природе имеют место диссипативные структуры, возникающие в системах, далеких от равновесия и существующих только благодаря обмену энергией и веществом с внешней средой.

Вопросы

1. Почему работы многих ученых по термохимии и термодинамике не находили признания у современников?
2. Как можно использовать первое и второе начала термодинамики при изучении химических процессов?

6.1.3. Учение о химическом равновесии

Почему не все химические реакции протекают до конца?

В самом начале XIX в. К. Бертолле в книгах «Исследования законов сродства» и «Опыт химической статистики» изложил принципиально новый для того времени взгляд на химическую реакцию как на равновесный обратимый процесс, складывающийся из двух реакций, идущих одновременно в противоположных направлениях. Он указал, что направление

химических реакции зависит не только от природы реагирующих и образующихся веществ, но и от их массы, а также условий протекания реакции, таких как температура. При этом Бертолле утверждал, что весовой состав химических соединений не постоянен, а зависит от количеств реагирующих друг с другом веществ. В течение полувека представления Бертолле не находили поддержки, поскольку все это время изучались относительно простые химические соединения, подчинявшиеся закону постоянства состава Пруста.

К 50-м годам XIX в. Г. Розе, Р. Бунзен и другие ученые, исследовавшие реакции двойного обмена, установили, что можно изменять направления некоторых реакций в ту или иную сторону, изменяя условия их протекания. Изучая в 1860-е годы реакцию этерификации и обратную ей реакцию гидролиза сложного эфира с образованием спирта и кислоты, М. Бертолле и другие химики пришли к заключению, что обе эти реакции никогда не протекают до конца, следовательно, они идут одновременно вне зависимости от условий. Повысив или понизив концентрацию того или иного участника реакции, можно сместить процесс в сторону получения нужного вещества.

В эти же годы норвежские физикохимики Като Максимилиан Гульдберг (1836-1902) и Петер Вааге (1833-1900) провели многочисленные измерения концентраций веществ в обратимых реакциях. Они вывели аналитическое выражение для «сил сродства» или «действующих масс». В полученной ими математической формуле отношение произведений концентраций продуктов к произведению концентраций реагентов в состоянии равновесия является постоянной величиной (при этом следует учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции). Это значит, что для реакции, которая описывается уравнением: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$

$$\frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} = K_c \quad (\text{постоянная величина}),$$

где [A]; [B]; [D]; [E] — равновесные концентрации реагентов и продуктов.

Гульдберг и Вааге обозначили свою цель так; «показать, во-первых, что наша теория объясняет химические явления в общем, и, во-вторых, что формулы, основанные на этой теории, согласуются достаточно хорошо с количественными опытами». Однако труды этих исследователей сначала печатались только в норвежских журналах и стали достоянием научной и

общественности лишь в 1877 г., после того как установленной ими закономерностью воспользовался в своих экспериментах В. Оствальд.

В 1870-е годы Гульдберг, Дж. Гиббс, Я. Х. Вант-Гофф и французский физикохимик Анри Луи Ле Шателье (1850-1936) почти одновременно сформулировали принцип подвижного равновесия. Было показано, что смещение равновесия может происходить не только при изменении концентраций реагирующих веществ, но и при изменении температуры. Вант-Гофф в 1884 г. опубликовал книгу «Очерки по химической динамике», в которой определил химическое равновесие как результат двух обратимых процессов. Он показал, что влияние температуры на равновесие зависит от теплового эффекта реакции. В этом же году Ле Шателье сформулировал принцип (названный его именем), на основании которого можно предсказать направление смещения химического равновесия.

Вопросы

1. Какое значение имело учение о химическом равновесии для расчетов режимов химико-технологических процессов?
2. Как можно вывести положения принципа Ле Шателье из закона действующих масс?

6.2. Химическая кинетика

Чем отличаются предмет и методы кинетики в физике и в химии?

Название этой науки происходит от греческого слова «кинетикос» — движущийся. Химическая кинетика изучает скорости химических реакций и рассматривает химическую реакцию как процесс, протекающий во времени.

6.2.1. Учение о скорости химической реакции

Какими способами можно измерить скорость химической реакции?

То, что реакции протекают с различными скоростями, было известно с давних времен. Однако количественные исследования в этой области начались лишь в середине XIX в. Первая фундаментальная работа в этой области принадлежит

немецкому физику и химику Людвигу Фердинанду Вильгельми (1812-1864). В 1850 г. он опубликовал статью, посвященную действию кислот на тростниковый сахар, где описывал количественное изучение скорости реакции. Вильгельми показал, что количество сахара, гидролизующегося в единицу времени, пропорционально его концентрации.

Из данных эксперимента Вильгельми вывел первое кинетическое уравнение химической реакции. В своей работе он впервые в истории химии использовал высшую математику. Вильгельми предположил, что выведенный им закон можно применять и к другим химическим процессам. Однако работа физика Вильгельми не сразу привлекла внимание химиков и получила должную оценку лишь с началом бурного развития химической кинетики, когда в 1891 г. В. Оствальд опубликовал ее в издании «Классики точных наук». Оствальд писал: «После того как эта отрасль знания была настолько уже развита, что стали подумывать и об истории ее, всплыла на свет эта основная работа Вильгельми».

Более широкую известность получили исследования по определению скорости химической реакции, выполненные М. Берглю с учениками в 1862 г. при изучении взаимодействия кислот и спиртов. Было установлено, что чем больше воды в смеси, тем интенсивнее идет обратная реакция омыления сложного эфира. В последующие годы были выполнены многочисленные эксперименты по измерению скоростей разнообразных реакций с участием неорганических и органических веществ. Позднее, в 1867 г. К. Гульдберг и П. Вааге на основе сотен экспериментов нашли, что скорость реакции до установления равновесия пропорциональна «действующим массам» (т. е. концентрациям) реагирующих веществ.

Предметом интенсивных исследований стало влияние растворителей на скорость реакции. Большое значение имели работы русского химика Николая Александровича Меншуткина (1842-1907), выполненные в последней четверти XIX в. Он изучал влияние среды и природы реагентов на скорость этерификации и других химических процессов. Его работы по определению скоростей химических реакций легли в основу классической химической кинетики. Именно Меншуткин в 1888 г. ввел в отечественную научную литературу термин «химическая кинетика».

Основываясь на представлениях о скоростях молекул газа, химики пришли к выводу, что реакция может осуществляться



Аррениус Сванте Август (1859-1927), шведский физикохимик, один из основателей физической химии. Основные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций. Изучая электрическую проводимость сильно разбавленных растворов, создал теорию электролитической диссоциации. Лауреат Нобелевской премии (1903 г.).

лишь в результате столкновения молекул, скорость которых выше некоторой критической величины. Число таких молекул возрастает с повышением температуры. На основе этих воззрений Гульдберг и Вааге усовершенствовали формулировку закона действующих масс.

Поначалу этот закон использовали лишь при изучении химических равновесий. Он стал широко применяться в химической кинетике после того, как в 1884 г. Я. Х. Вант-Гофф опубликовал книгу «Очерки по химической динамике», в которой обосновал важнейшие положения теории химической кинетики. Вант-Гофф дал классификацию реакций по числу принимающих участие в элементарном акте реакции молекул взаимодействующих веществ. Он рассматривал мономолекулярные реакции, которые могут протекать при разложении молекулы или превращениях изомеров, бимолекулярные и тримолекулярные реакции, для протекания которых необходимо соударение соответственно двух или трех разнородных молекул. Изучая влияние температуры на ход реакции, Вант-Гофф установил, что при повышении температуры на 10 °С скорость реакции увеличивается в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа).

В 1889 г. шведский химик С. А. Аррениус дал объяснение роли в химической реакции активных молекул, обладающих избыточной энергией и способных вступать в химическое взаимодействие. Он ввел понятие энергии активации и сформулировал закон температурной зависимости для константы скорости простых реакций. Выведенное им уравнение (уравнение Аррениуса) стало одним из основных в химической кинетике.

Вопросы

1. Почему до середины XIX в. количественное определение скоростей реакций не являлось предметом химических исследований?
2. Почему невозможно протекание химических реакций, в элементарном акте которых происходит столкновение четырех и более частиц («тетрамолекулярные» реакции и т. д.)?

6.2.2. Катализ

Как можно обнаружить вещества-катализаторы?

С самого начала XIX в. химики стали обращать внимание на необычные химические реакции, для протекания которых были необходимы вещества, в самой реакции участия не принимавшие.

Французские химики Никола Клеман (1779-1841) и Шарль Дезорм (1777-1862), разрабатывая процесс получения серной кислоты при сжигании серы, обнаружили, что образующийся диоксид серы окисляется лишь в присутствии селитры, при нагревании которой выделяются оксиды азота. При этом оксиды азота не расходуются в химических реакциях. Свои результаты Клеман и Дезорм опубликовали в 1806 г.

В 1811 г. К.С.Кирхгоф обнаружил способность разбавленной серной кислоты вызывать превращение крахмала в сахарозу и, далее, в глюкозу. Через три года он установил, что эта реакция может протекать и в присутствии ячменного солода. Кирхгоф детально изучил влияние концентрации кислоты и температуры на скорость гидролиза крахмала, определил оптимальные параметры реакции.

В 1813 г. Л. Тенар осуществил серию экспериментов по разложению аммиака в присутствии различных металлов. Открыв в 1818 г. пероксид водорода, он в течение нескольких лет изучал свойства этого соединения. Тенар обнаружил, что многие твердые вещества вызывают разложение пероксида водорода.

В 1817 г. англичанин Эдмунд Дэви (брат Г. Дэви) приготовил мелкоизмельченную платину—«платиновую чернь», и установил, что в ее присутствии пары спирта и эфира способны окисляться кислородом. Позднее опыт Дэви по окислению спирта до уксусной кислоты в присутствии платины повторил И. В. Дёберейнер. В 1823 г. он обнаружил еще одно своеоб-

разное свойство платины — в ее присутствии самопроизвольно загорался водород.

На открытие Дёберейнера обратили внимание многие химики. Й. Я. Берцелиус, который был тогда секретарем Королевской шведской академии наук, определил его как самое блестящее открытие года. В последующие годы были найдены и другие примеры резкого ускорения химических реакций в присутствии некоторых веществ.

В 1835 г. все известные к тому времени результаты каталитических исследований обобщил Берцелиус. Именно он в 1835 г. предложил термин «катализ» (от греческого «каталисис» — разрушение) для обозначения явлений нестехиометрического вмешательства «третьих тел» — катализаторов — в химические реакции. Влияние небольшой добавки, не участвующей в реакции, на ход этой реакции было непонятно химикам девятнадцатого века. Берцелиус ввел термин «каталитическая сила», аналогичное современному определению каталитической активности.

Первая теория катализа, предложенная в 1839 г. Ю. Либихом, основывалась на предположении, что катализатор находится в состоянии неустойчивости — разложения или гниения — и вызывает такие же изменения в средстве между составными частями соединения, разрушая его.

Открытия в области катализа были сделаны и в России. Развитие теории строения органических соединений, созданной А. М. Бутлеровым, привело к успешному применению катализа в органической химии. В семидесятые годы XIX в. Бутлеров сумел превратить олефины в спирты путем присоединения воды с участием серной кислоты. Еще одна каталитическая реакция, открытая Бутлеровым, — полимеризация олефинов в присутствии серной кислоты, ортофосфорной кислоты, трифторида бора и других веществ.

Ученик Бутлерова русский химик-органик Михаил Михайлович Зайцев (1845-1904) в эти же годы изучал восстановление органических соединений в присутствии палладиевой и платиновой черни. Он применил каталитическое присоединение водорода при восстановлении нитросоединений в амины. На основе его работ в 1909 г. в России впервые была осуществлена промышленная гидрогенизация масел.

В 1881 г. русский химик-органик Михаил Григорьевич Кучеров (1850-1911) открыл реакцию присоединения воды к ацетиленовым углеводородам с образованием альдегидов и кето-

нов в присутствии солей ртути. Он объяснил каталитическое действие солей ртути образованием нестойких промежуточных металлоорганических комплексов. Открытая им каталитическая реакция превращения ацетилена в уксусный альдегид (реакция Кучерова) легла в основу промышленного получения уксусного альдегида и уксусной кислоты.

До появления химической кинетики подлинное изучение каталитических явлений оставалось невозможным. Основатель первой в мире кафедры физической химии (в Лейпцигском университете) В. Оствальд увидел суть катализа «в изменении скорости химических реакций вследствие присутствия веществ, отсутствующих в конечных продуктах реакций». В 1901 г. Оствальд дал современные определения катализа и катализатора, ввел понятие скорости превращения в качестве меры каталитического действия.

Появление современных теорий катализа относится к 20-м годам XX в. Первой из них стала мультиплетная теория Алексея Александровича Баландина (1898-1967). Его теория базировалась на принципах структурного и энергетического соответствия реагирующих веществ и катализаторов и перераспределения связей в переходном мультиплетном комплексе. Работы Баландина по органическому катализу позволили предсказать множество реакций дегидрогенизации, которые привели к синтезу мономеров для синтетических каучуков.

Вопросы

1. Почему до начала XX в. не было общей концепции катализа?
2. Какую роль сыграли каталитические реакции в развитии различных областей химии?

6.3. Электрохимия

*Какова роль электричества в химических процессах?*¹

В 1799 г. итальянский физик А. Вольта создал первый химический источник постоянного тока («вольтов столб»). Первые эксперименты по применению электричества в химии относятся уже к 1800 г., когда сразу несколько исследователей сумели с помощью вольтова столба разложить воду на водород и кислород. Вскоре были выполнены крупные эксперименталь-



Вольта Алессандро (1745-1827) — итальянский физик и физиолог. Установил горючесть болотного газа. В 1799 г. изобрел так называемый вольтов столб — первый химический источник постоянного тока, отвергнув гипотезу о происхождении «животного электричества». Расположил металлы в ряд напряжений.

ные исследования по электролизу растворов. На основе этих работ возникли электрохимические теории, которые в течение нескольких десятилетий господствовали в химии.

6.3.1. Электрохимические теории

На чем могло основываться применение количественных методов в электрохимии?

С самого начала XIX в. исследователи стали активно применять электрический ток для разложения различных веществ. Особенно успешные работы в этом направлении были выполнены Г. Дэви, который, используя электролиз, выделил в чистом виде щелочные и щелочноземельные металлы.

В 1807 г. Дэви выдвинул первую электрохимическую теорию, которая объясняла химическое сродство исключительно электрическим взаимодействием. В то время она сыграла положительную роль: во-первых, эта теория стимулировала изучение химических реакций, протекающих под действием электрического тока, во-вторых, указала на глубокую взаимосвязь между физическими и химическими явлениями.

В 1818 г. Й.Я. Берцелиус в статье «Исследования в области теории химических пропорций и химического действия электричества» изложил свою электрохимическую теорию. В отличие от Дэви, который допускал, что атомы соединений электризуются при контакте, Берцелиус исходил из предположения, что электрические заряды уже присутствуют в атомах до контакта, и поэтому можно провести различие между электроотрицательными и электроположительными элементами. Считая кислород самым электроотрицательным элементом, Берцелиус

предположил, что те элементы, которые при контакте с ним образуют соединения со свойствами оснований, электроположительны, а те, которые образуют с ним кислотные оксиды, — электроотрицательны. Располагая элементы по их электрической полярности, Берцелиус получил шкалу элементов от кислорода, серы, азота и фосфора через водород к натрию, калию и другим металлам. Берцелиус считал, что атомы металлов заряжены положительно, а атомы металлоидов (то есть неметаллов) — отрицательно. Начинаясь ряд с абсолютно электроотрицательного кислорода и заканчивался щелочными металлами, имевшими наибольшие положительные заряды:

O, S, N, Cl, F, P, Se, As, Mo, Cr, W, B, C, Sb, Tl, Ti, Si, Os, H, Au, Ir, Pt, Pd, Hg, Ag, Cu, Ni, Co, Bi, Sn, Zr, Pb, Ge, U, Fe, Cd, Zn, Mn, Al, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K.

На основе своей теории Берцелиус разработал дуалистическую систему, которая предполагала, что каждое соединение состоит из двух частей, имеющих различную электрическую полярность. Берцелиус приписывал кислотам положительный, а основаниям — отрицательный заряд. Все химические реакции он сводил к взаимодействию электрических зарядов, которыми обладают атомы или более сложные частицы. Однако здесь возникло некоторое противоречие, поскольку часто наблюдалось объединение двух электроотрицательных атомов, например кислорода и серы. Для объяснения этого явления Берцелиус предположил, что каждый атом обладает двумя противоположно заряженными полюсами с преобладанием одного из зарядов.

Берцелиус считал, что при нагревании химическое сродство возрастает, а в растворе взаимодействие электрически заряженных частиц облегчается благодаря возможности их свободного движения. Явления электролиза он объяснял тем, что при прохождении электрического тока атомы восстанавливают полярность, которой они обладали до вступления в соединение.

Представления Берцелиуса хорошо подходили для неорганических соединений. Однако в применении к органическим веществам появилось много трудностей. Например, они противоречили возможности замещения атомов водорода на атомы хлора в углеводородах. Развитие органической химии, которая в короткий срок стала одним из самых важных направлений в химии, привело к тому, что около 1840 г. теория Берцелиуса

была отвергнута, чему способствовало, в частности, появление теории типов Ш. Жерара и О. Лорана.

Вопросы

1. Сравните электрохимический ряд Берцелиуса с современной шкалой электроотрицательности элементов и электрохимическим рядом напряжений металлов.
2. Какие аналогии можно найти между представлениями Г. Дэви и И.Я. Берцелиуса и современными теориями химической связи?

6.3.2. Законы электролиза и термодинамика электрохимических реакций

Какие физические величины можно использовать для характеристики процесса электролиза?

Основы количественной электрохимии были заложены английским ученым М. Фарадеем, продолжившим исследования Г. Дэви и И.Я. Берцелиуса.

В 1834 г. Фарадей сформулировал открытый им закон: масса вещества, разложившегося на электродах во время электролиза, прямо пропорциональна количеству электричества, протекшего через электролит. В том же году Фарадей нашел, что при пропускании одного и того же количества электричества через растворы различных химических соединений массы разлагаемых веществ пропорциональны их эквивалентным массам. Этот закон мог бы облегчить задачу определения эквивалентных масс. Однако из-за противодействия Берцелиуса, отстаивавшего свою дуалистическую концепцию, эти исследования в то время проведены не были.

Одним из важнейших направлений развития электрохимии было изучение причин и механизмов возникновения, а также природы электродвижущих сил гальванических элементов. Изобретатель первого такого элемента А. Вольта и его ученики считали причиной возникновения электродвижущей силы контакт разнородных металлов. Однако это делало гальванический элемент «вечным двигателем», что вступало в противоречие с законом сохранения энергии.

Основываясь на этом законе, в середине XIX в. Джеймс Прескотт Джоуль, немецкий естествоиспытатель Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821-1894) и другие исследователи

6.4. Учение о растворах

Почему большинство химических реакций протекает в растворах?

Фарадей Майкл (1791-1867) — английский физик, ученик Г. Дэви. Его первые самостоятельные химические исследования привели к получению бензола. Провел ряд работ по сжиганию газов. Изучал электричество, в том числе электролиз. Открыл законы электролиза. Дал определения важнейших понятий, таких как «ион», «катион», «анион», «электролиз», «электролит», «электрод», «катод», «анод», которые используются до сих пор.

установили, что электродвижущая сила гальванического элемента прямо пропорциональна тепловому эффекту химической реакции, проходящей в нем. В 70-е годы Гельмгольц нашел зависимость электродвижущей силы от концентрации электролита, а Дне. Гиббс вывел общее уравнение, связывающее изменение внутренней энергии гальванического элемента с тепловыми эффектами токообразующих реакций.

В 1888 г. В. Нернст сформулировал теорию электролитического растворения металлов и электродных потенциалов. Он высказал предположение о возникновении скачка потенциалов на одном электроде и вывел формулу, которая связывала изменение потенциала электрода с изменением концентрации ионов. В 1910 г, русский физикохимик Владимир Александрович Кистяковский (1865-1952) составил первую теоретически обоснованную таблицу электродных потенциалов.

Представления о зависимости электродного потенциала от состава раствора остаются в силе и в наше время, хотя взгляды на электрохимические процессы, лежащие в основе теории электродных потенциалов, существенно изменились. Было установлено, что скачок потенциала связан не *только* с переходом ионов, как считал Нернст, но и с другими процессами на поверхности электрода.

Вопросы

1. Почему на *основе* гальванического элемента нельзя создать вечный двигатель?
2. Какое влияние оказала электрохимия на развитие неорганической, органической и аналитической химии?

Использовать растворы для проведения химических реакций исследователи стали давно. Еще алхимики пытались отыскать универсальный растворитель. В XIX в. перед учеными встала другая задача — понять, как устроены растворы, в каком виде находятся растворенные вещества, попытаться объяснить их свойства.

6.4.1. Теория электролитической диссоциации

Возможен ли электролиз веществ, не диссоциирующих на ионы?

После открытия «вольтова столба» и установления законов электролиза стала медленно укрепляться идея, что многие вещества в растворе диссоциированы на ионы. Вначале считалось, что молекулы электролита должны разлагаться под действием тока и что для этого необходимы затраты энергии. Однако оказалось, что электролит может проводить и очень слабые токи. Пытаясь найти объяснение этим наблюдениям, Р.Ю. Клаузиус в 1857 г. предположил, что ток не разлагает молекулу; при пропускании тока усиливается движение молекул. При этом они чаще сталкиваются и распадаются на ионы, которые проводят электрический ток. Однако этот вывод противоречил наблюдениям, согласно которым при разбавлении растворов электропроводность не уменьшалась, а увеличивалась.

В 1883 г. С Аррениус высказал предположение, что электролитическая диссоциация вызывается растворителем в момент растворения вещества. Он считал, что сильные кислоты, основания и соли в растворах всегда диссоциированы. Аррениус принял, что диссоциация усиливается с разбавлением, чем и объясняется большая электропроводность разбавленных растворов. Кроме того, Аррениус отождествлял химическую активность со степенью диссоциации на ионы, утверждая, что соединение тем более активно, чем больше оно диссоциировано. При этом Аррениус считал раствор подобным смеси газов, в которой *молекулы* распределены беспорядочно и находятся в тепловом движении.





Дебай Петер Йозеф Вильгельм (1884-1966) — голландский физик и физикохимик. Основные исследования относятся к физике и химии конденсированных состояний и структурной химии. Исследовал дипольные моменты молекул в растворах полярных и неполярных растворителей; создал теорию дипольных моментов. Разработал теорию сильных электролитов.



Онсагер Ларе (1903-1976) — американский физик-теоретик и физикохимик. Основные работы посвящены термодинамике необратимых процессов, теории фазовых переходов, теории электролитов. За открытие соотношений взаимности в необратимых процессах (названных его именем), которые имеют принципиально важное значение для термодинамики необратимых процессов, удостоен в 1968 г. Нобелевской премии.

В Швеции идеи Аррениуса не нашли отклика. П. Клеве, учитель Аррениуса, считал фантастическим предположение, что в водном растворе хлорида натрия существуют диссоциированные ионы хлора и натрия, не обнаруживая свойства соответствующих простых веществ. Однако исследования проводимости электролитов привлекли внимание В. Оствальда и Я.Х. Вант-Гоффа.

Теория Аррениуса получила экспериментальное подтверждение. Она помогла, в частности, объяснить, почему температура замерзания растворов солей кислот и оснований уменьшается сильнее, чем для растворов веществ, не диссоциирующих на ионы.

Одним из противников теории Аррениуса был Д. И. Менделеев, полагавший, что в основу объяснения свойств растворов следует ставить химические отношения между растворителем и растворенным веществом. Идеи Д. И. Менделеева были развиты Дмитрием Петровичем Коноваловым (1856-1929). Он показал, что между химическими соединениями и их растворами нет резкой границы и что растворы представляют собой лишь особое состояние химических соединений.

Аррениус считал химическую теорию растворов ошибочной. Главным союзником Аррениуса в этом был Оствальд. В 1888 г. Оствальд сформулировал закон разбавления, который применил для большого числа электролитов. Однако закономерности, установленные Аррениусом и Оствальдом, выполнялись только для разбавленных растворов слабых электролитов. Сильные электролиты, даже в разбавленных растворах, им не подчинялись.



Идею объединения химической теории растворов Менделеева и физической теории электролитической диссоциации Аррениуса выдвинул в 1888 г. В.А. Кистяковский. Одновременно с русским физикохимиком Иваном Алексеевичем Каблуковым (1857-1942) и независимо от него Кистяковский ввел в науку представление о сольватации ионов. Тем самым был сделан первый шаг к сближению физической и химической теории растворов.

Над созданием новой теории, учитывающей взаимодействие частиц в растворе, работали многие ученые. В 1923 г. была опубликована теория сильных электролитов, разработанная учеными Петером Дебаем из Голландии и Эрихом Хюккелем (1896-1980) из Германии.

Одним из основных положений новой теории было допущение, что ионы в растворах находятся в электрическом взаимодействии и распределены в объеме в определенном порядке. Поэтому позади движущегося иона всегда остается «рой» ионов противоположного заряда, оказывающий на него тормозящее действие. На этот ион будут также оказывать тормозящее действие противоионы, движущиеся в обратном направлении. Исходя из этого, Дебай и Хюккель вывели уравнение, выражающее зависимость электропроводности от концентрации раствора и учитывающее диэлектрическую проницаемость и вязкость растворителя.

Позднее американский ученый Л. Онсагер установил, что теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля применима лишь к разбавленным растворам. В 1926 г. он предложил свои уравнения, выражающие зависимость электрической проводимости и некоторых других параметров раствора электролита от

его концентрации, которые стали основой теории проводимости разбавленных растворов электролитов. Он рассмотрел влияние межмолекулярных сил на вязкость раствора и определил истинную степень диссоциации сильных электролитов. Таким образом, современная теория сильных электролитов учитывает, в отличие от первоначальной теории электролитической диссоциации Аррениуса и Оствальда, как физические, так и химические факторы.

Вопросы

1. Почему раствор хлорида натрия не проявлял свойств, присущих индивидуальным веществам натрия и хлору?
2. Почему теорию Аррениуса до настоящего времени используют для объяснения свойств разбавленных растворов слабых электролитов?

6.4.2. Теории кислот и оснований *

По каким признакам можно различить кислоты и основания?

Основываясь на результатах электролиза, Г. Дэви в 1815 г. высказал предположение, что необходимой составной частью кислот является атом водорода. Ю. Либих в 1833 г. уточнил «водородную теорию» кислот, показав, что кислотные свойства обусловлены не любым атомом водорода, а лишь тем, который способен замещаться металлом.

После появления теории электролитической диссоциации сформировалась ионная теория кислот и оснований. К концу XIX в., главным образом под влиянием взглядов С. Аррениуса и В. Оствальда, сложилось представление, что носителями кислотных свойств являются ионы водорода, а основных — гидроксид-ионы. Нейтрализация кислоты основанием сводится к взаимодействию этих ионов с образованием молекул воды.

Однако вскоре вновь возник вопрос о точном определении понятий «кислота» и «основание». Причиной тому послужили новые экспериментальные данные. Так, было установлено, что некоторые соли в водном растворе ведут себя подобно кислотам и основаниям. Появилось несколько новых теорий. А. Вернер в 1907 г. предложил свою теорию кислот и оснований, в которой учитывалось участие воды в кислотно-основном взаимодействии. В 1923 г. были предложены еще две теории кислот и оснований: протонная теория и электронная теория. ^

Согласно протонной теории, разработанной английским химиком Томасом Мартином Лоури (1874-1936) и датским физикохимиком Йоханнесом Николаусом Брэнстедом (1879-1947), кислоты являются донорами протонов, а основания — акцепторами протонов.

Такое определение кислот и оснований шире, чем определение Аррениуса, данное им с точки зрения электролитической диссоциации, так как его можно применить к реакциям в любом протонном растворителе. Если в теории электролитической диссоциации реакцию нейтрализации между кислотой и основанием можно было рассматривать протекающей только в воде, то, согласно протонной теории, такая реакция может происходить и в неводной среде, например в жидком аммиаке. Кислотно-основные реакции протекают между кислотой и основанием и идут в направлении образования более слабых кислоты и основания. Таким образом, в основе этой теории лежит признание конкуренции за связывание протона между двумя кислотами и основаниями. Поэтому одно и то же соединение может в одних условиях выступать в роли кислоты, а в других — в роли основания.

Электронная теория кислот и оснований была создана американским физикохимиком Гилбертом Ньютоном Льюисом (1875—1946). Эта теория учитывает возможность образования донорно-акцепторной ковалентной связи при взаимодействии кислот и оснований. Льюис считал, что основание является донором свободной пары электронов. К кислотам он относил соединения, которые могут присоединяться к такой свободной паре. При этом любое основание может вступать во взаимодействие с любой кислотой. Одно и то же соединение в зависимости от партнера может выступать как основание или как кислота.

Понятия кислот и оснований в теориях Льюиса и Брэнстеда—Лоури в целом совпадают, однако электронная теория охватывает и те вещества, в реакциях которых не участвуют ионы водорода. Протонная теория Брэнстеда—Лоури и электронная теория Льюиса на сегодняшний день используются наиболее широко.

Вопросы

1. Рассмотрите взаимодействие между конкретными кислотой и основанием в рамках теорий Аррениуса, Брэнстеда—Лоури и Льюиса.
2. Насколько перспективно создание единой теории кислот и оснований?

6.4.3. Коллоидная химия

Каковы особенности коллоидных систем?

Коллоидные растворы были известны еще в средние века. Восстанавливая золото из соединений, растворенных в воде, алхимики готовили коллоидные растворы этого металла (Парацельс называл их «золотым напитком»). В зависимости от содержания золота такие растворы имеют окраску от зеленой до рубиново-красной. М.В. Ломоносов описал метод получения коллоидного раствора металлического золота в воде. Он также различал кристаллизацию и свертывание — «перевод жидкости тонкой в густую или густой жидкости в мягкое тело, произведенный без заметного выпаривания».

Начиная с середины XIX в. стали появляться систематические исследования различных коллоидных систем. В отличие от истинных растворов, в таких системах имеются границы раздела фаз между частицами вещества и окружающей их средой. Основная заслуга в становлении коллоидной химии принадлежит английскому химику Томасу Грэмму (1805–1869), который изучал проникновение различных жидкостей через полупроницаемую мембрану из пергаментной бумаги. В 1861 г. он предложил назвать вещества, не проходящие через мембрану, «коллоидами» (клееподобными телами). Грэм также применил термины «золь» — для коллоидных растворов и «гель» — для студнеобразных коллоидных систем. Он разработал метод очистки зольей.

До конца XIX в. происходило накопление фактического материала и установление качественных закономерностей, которым подчиняются коллоидные системы. В XX в. появились первые теоретические обобщения. Основываясь на способности коллоидных частиц двигаться в электрическом поле, химики предположили, что они ведут себя подобно ионам. Однако, в отличие от ионов, коллоидные частицы можно было наблюдать в ультрамикроскоп, сконструированный в 1903 г. австрийским физикохимиком Рихардом Адольфом Зигмонди (1865—1929). С помощью ультрамикроскопа и других методов он исследовал свойства коллоидных растворов и их коагуляцию. За фундаментальные исследования в области коллоидных систем он был удостоен в 1925 г. Нобелевской премии.

Работы Зигмонди и проведенные французским физикохимиком Жаном Батистом Перреном (1870–1942) в 1908–1913 гг.

Лэнгмюр Ирвинг (1881–1957) — американский физик и физикохимик. Основные исследования посвящены изучению химических реакций при высоких температурах и низких давлениях, термических эффектов в газах, химических взаимодействий в твердых телах, жидкостях и поверхностных пленках. В 1932 г. был удостоен Нобелевской премии по химии за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений.



экспериментальные исследования коллоидных систем и броуновского движения подтвердили реальность существования молекул и правильность молекулярно-кинетической теории. Исходя из полученных результатов, Перрен определил значение числа Авогадро, которое хорошо согласовывалось со значениями, полученными другими методами. В 1926 г. он стал лауреатом Нобелевской премии по физике.

Броуновское движение коллоидных частиц изучал также шведский физикохимик Теодор Сведберг (1884–1971). Для исследования коллоидных систем он решил использовать центрифугу. В 1923 г. Сведберг построил первую ультрацентрифугу, с помощью которой стало возможным выделение коллоидных частиц из раствора и определение молярных масс соединений, образующих коллоидные системы. Таким способом он определил молярные массы гемоглобулина и различных белков. За работы в области дисперсных систем он был удостоен Нобелевской премии по химии в 1926 г.

Одним из тех, кто разрабатывал теоретические вопросы устойчивости коллоидных систем, был американский исследователь И. Лэнгмюр. Исследуя поверхностное натяжение жидкостей, он в 1916 г. установил, что его изменение при добавлении в воду посторонних веществ связано с изменением структуры поверхностного слоя на границе вода—воздух. Лэнгмюр изучил свойства мономолекулярных слоев поверхностноактивных веществ, стабилизирующих коллоидные системы, и пришел к выводу, что поверхностная активность молекул карбоновых кислот связана с тем, что их карбоксильная группа обращена в воду, а углеводородный «хвост» — в противоположную сторону

(в воздух). За исследования в области химии поверхностных явлений Лэнтмюру присудили Нобелевскую премию в 1932 г.

Присуждение в течение короткого периода времени (1925-1932 гг.) трех Нобелевских премий за исследования в области коллоидной химии явилось признанием большого значения этой науки. Коллоидная химия продолжает успешно развиваться и в настоящее время, что обусловлено большим разнообразием ее объектов — от сырой нефти и строительных материалов до пищевых продуктов и косметических средств.

Вопросы

1. Почему исследования коллоидных систем выделились в отдельную науку?
2. Почему химию высокомолекулярных соединений считают пограничной между органической и коллоидной химией?

6.5. Строение вещества

Какое представления о строении вещества сложились к концу XIX в.?

Долгие годы химики разрабатывали представления о том, что сложные вещества состоят из элементов, а мельчайшая неделимая часть элемента — это атом. Но когда, наконец, атомистическая теория восторжествовала, стали открывать такие свойства вещества, которые, казалось, противоречили основным понятиям химии. Оказалось, что атом является более сложной частицей, чем считали в течение тысячелетий.

6.5.1. Открытие радиоактивности

Какими способами человек может обнаружить радиоактивное излучение?

Большинство химиков XIX в., в том числе Д. И. Менделеев, полагали, что химические элементы не изменяются во времени. Они лишь переходят из одной формы существования в другую, входят в состав то одних, то других веществ. Однако некоторые ученые сомневались в такой постановке вопроса. А. М. Бутлеров считал, что «предположение о сложности наших нынешних элементов далеко не невероятно, и алхимики, стремясь превращать одни металлы в другие, быть может, преследовали цели не столь химерные, как это часто думают».

Склодовская-Кюри Мария (1867-1934) — физик и химик, одна из основоположников учения о радиоактивности. Единственная женщина, дважды ставшая лауреатом Нобелевской премии. Премия по физике присуждена в 1903 г.; в 1911 г. — премия по химии за открытие и изучение радия и полония.



И это предположение подтвердилось на рубеже XIX и XX веков. В 1896 г. французский физик Антуан Анри Беккерель (1852-1908) обнаружил, что уран и его соли испускают лучи, способные проникать через черную бумагу и затемнять фотографическую эмульсию. Узнав об открытии Беккереля, выдающаяся исследовательница М. Склодовская-Кюри вместе со своим мужем П. Кюри приступила к изучению минералов и РУД> содержащих уран, и выяснению природы невидимых лучей, воздействующих на фотографическую пластинку. В 1898 г. было обнаружено, что подобные лучи испускают соли тория. Это явление Склодовская-Кюри предложила назвать радиоактивностью. За открытие самопроизвольной радиоактивности в 1903 г. супруги Кюри и Беккерель были удостоены Нобелевской премии по физике.

М, Склодовская-Кюри и П. Кюри сумели понять природу радиоактивности. Они пришли к выводу, что радиоактивность урана и тория — это свойство их атомов, а значит, радиоактивное излучение имеет материальный характер.

Заметив, что смоляная обманка (урановая руда) из рудника в Чехии обладает большей радиоактивностью, чем сам уран, Склодовская-Кюри пришла к выводу: в этом минерале присутствует какой-то пока неизвестный элемент с высокой радиоактивностью. В 1898 г. супругам Кюри удалось обнаружить даже не один, а два элемента, которые они назвали радием и полонием. Лишь в 1902 г., вручную переработав одиннадцать тонн руды, проведя несколько тысяч циклов кристаллизации, супруги Кюри смогли выделить несколько миллиграммов ра-





Содди Фредерик (1877-1956) — английский радиохимик. Основные работы посвящены исследованию радиоактивности. В 1902 г. совместно с Э. Резерфордом разработал основы теории радиоактивного распада, а в 1903 г. сформулировал закон радиоактивных превращений. В 1913 г. ввел понятие об изотопах.

дня. Радиоактивное излучение этого металла оказалось в три миллиона раз сильнее, чем урана.

Вскоре было обнаружено еще несколько радиоактивных элементов, что привело к возникновению новой науки — радиохимии. Теория радиоактивного распада была разработана в 1902 г. Э. Резерфордом совместно с Ф. Содди. В 1908 г. за исследования в области распада элементов и химии радиоактивных веществ Резерфорд был удостоен Нобелевской премии по химии.

Вопросы

1. Почему радиоактивность соединений урана и тория была открыта лишь в самом конце XIX в., хотя сами эти элементы были известны химикам задолго до этого?
2. Почему открытие радиоактивности привело к выводу о делимости атома?

6.5.2. Развитие представлений о строении атома

Какими методами можно обнаружить составные части атома?

Физики, изучавшие электричество, первыми начали *подозревать* о существовании частиц более мелких, чем атом. В 1881 г. Г. Гельмгольц утверждал: «Если мы примем гипотезу, что простые вещества состоят из атомов, мы не можем избежать заключения, что и электричество, как положительное, так и отрицательное, разделяется на определенные порции, которые ведут себя подобно атомам электричества».

Эту идею необходимо было подтвердить экспериментально, что попытались сделать при изучении явления проводимости газов. Было известно, что под действием постоянного электрического тока высокой мощности газы начинают проводить ток. Ученые обнаружили, что если в трубке, в которую впаяны катод (отрицательный электрод) и анод (положительный электрод), создать глубокий вакуум, в ней появляются катодные лучи, представляющие собой поток быстрых отрицательных частиц, размер которых значительно меньше атома.

В 1897-1898 гг. английскому физiku Джозефу Джону Томсону (1856-1940) удалось определить заряд, массу и размеры «атома электричества», который к тому времени уже получил название «электрон». В 1903 г. он предложил одну из первых моделей атома, представлявшую собой сферу, заполненную неким положительным зарядом и отрицательно заряженными электронами («пудинг с изюмом»). А в 1906 г. Томсон стал лауреатом Нобелевской премии по физике.

В 1899 г. Э. Резерфорд показал, что уран испускает два вида лучей, и назвал их α - и β -лучами. Совместно с немецким физиком Г. Гейгером в 1908 г. он доказал, что α -частицы являются дважды ионизированными атомами гелия. В 1911 г. Резерфорд провел опыты по рассеянию α -частиц тонкой металлической фольгой. Оказалось, что примерно одна из каждых 20 тыс. α -частиц возвращается назад. По словам Резерфорда, «это было почти столь же неправдоподобно, как если бы вы произвели выстрел по обрывку папиросной бумаги 15-дюймовым снарядом, а он бы вернулся назад и угодил в вас». Такое явление можно было объяснить лишь тем, «что атом содержит центральный заряд, сосредоточенный в очень малом объеме». Резерфорд рассчитал, что ядро атома должно быть в 10 тысяч раз меньше всего атома.

Вскоре было доказано, что каждый химический элемент характеризуется определенным зарядом ядра атома. При этом заряд ядра атома элемента совпадает с его номером в периодической системе.

Как только выяснилось, что атом не является мельчайшей частицей вещества, а состоит из ядра и электронов, встал вопрос: а из чего же построено ядро атома? Наиболее простое ядро имеет атом водорода — у него самые маленькие заряд и масса. В 1920 г. Резерфорд предложил называть ядро атома водорода протоном и высказал предположение, что существует ядерная частица, имеющая такую же массу, как протон, но без заряда. Эта частица — нейтрон — была открыта лишь в



1932 г. английским физиком Дж. Чедвиком (1891—1974), который исследовал эффекты, возникающие при облучении бериллия α -частицами. По словам самого Чедвика, «нескольких дней напряженной работы оказалось достаточно, чтобы показать, что эти странные эффекты обязаны своим происхождением нейтральной частице». Чедвик сумел также оценить ее массу. За это открытие в 1935 г. он был удостоен Нобелевской премии по физике.

Сразу после открытия нейтрона Дмитрием Дмитриевичем Иваненко (1904–1994) и Евгением Никитичем Талоном (1904–1950) в нашей стране и Берне ром Гейзенбергом (1901–1976) в Германии была выдвинута гипотеза, согласно которой атомное ядро состоит из протонов и нейтронов. При этом число протонов равно заряду ядра, а суммарное число протонов и нейтронов определяет его относительную массу.

Вопросы

1. Почему исследования строения ядра проводились параллельно с исследованием радиоактивности?
2. Предположения о планетарном строении атома выдвигались неоднократно, начиная с 1901 г. Почему автором планетарной модели тем не менее считают Резерфорда?

6.5.3. Появление квантовой химии

Какие экспериментальные данные можно использовать для подтверждения или опровержения гипотез о строении электронной оболочки атома?

После того как было установлено, что атом состоит из ядра и электронов, стало окончательно ясно, что индивидуальность элемента определяется зарядом ядра его атома, или количеством протонов в ядре. Однако в химических превращениях ядра не участвуют. Поэтому началось более внимательное изучение строения электронных оболочек атомов.

Первые ядерные модели атома были похожи на Солнечную систему. Однако описать движение электрона так же, как описывается движение планет, оказалось невозможным, так как заряженная частица, движущаяся по кругу, должна излучать электромагнитные волны, терять энергию и падать на ядро.

В 1912 г. датский физик Нильс Хендрик Давид Бор (1885–1962) предложил решить эту проблему, выделив для электронов так называемые стационарные орбиты, двигаясь по

которым, электроны не излучают энергию. Излучение может происходить лишь при переходе электрона с одной орбиты на **другую**. Начав с квантовой теории атома водорода, Бор построил модели атомов других химических элементов, разработав **схему** формирования электронных конфигураций атомов по **мере** роста заряда ядра. В 1921 г. он заложил теоретические основы периодической системы элементов, в которой связал периодичность свойств элементов с последовательностью заполнения электронных оболочек атомов. В 1922 г. Бор стал лауреатом Нобелевской премии по физике.

Со временем были сформулированы новые гипотезы, позволившие более точно представить движение электронов. В 1925 г. появилась матричная механика В. Гейзенберга, математический аппарат которой позволил вычислить интенсивность спектральных линий элементов. В 1927 г. Гейзенберг сформулировал принцип неопределенности, который ограничил применение макромеханики к явлениям микромира.

Почти одновременно с Гейзенбергом свою теорию движения электронов разработал австрийский физик-теоретик Эрвин Шрёдингер (1887–1961), который рассматривал электрон как волну. Он вывел уравнение (уравнение Шрёдингера), которое описывало поведение электрона в атоме водорода. Это уравнение играет в квантовой физике такую же фундаментальную роль, как законы движения Ньютона в классической физике. В 1933 г. Шрёдингер стал лауреатом Нобелевской премии по физике (совместно с П. Дираком).

Шрёдингер установил связь разработанной им волновой механики с матричной механикой Гейзенберга и теорией Бора и показал их физическую тождественность. Эти теории были объединены в квантовой механике, которая в применении к химическим объектам получила развитие в квантовой химии. Наиболее удобным методом описания электронного строения атома оказалось решение волнового уравнения Шрёдингера. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В настоящее время благодаря методам квантовой механики известно электронное строение всех существующих видов атомов. Атом элемента описывается определенной электронной конфигурацией (электронной формулой), зная которую, можно сделать предположения о химических свойствах этого элемента.



Вопросы

1. Какие свойства веществ помогает понять и предсказать квантовая теория?
2. Достаточно ли знания законов классической и квантовой механики для описания живого организма?

6.5.4. Учение о химической связи

Как развивались представления о силах, соединяющих атомы, с древности до конца XIX в.?

Первые шаги в понимании природы химической связи удалось сделать только после открытия электрона и разработки электронной теории строения атома. Уже в 1899 г. была высказана идея о сродстве атомов к электрону. На основании этой идеи немецкий химик Рихард Абегг (1869-1910) развил представление о полярности или электровалентности. Такой валентностью обладают ионы, причем она определяется зарядом иона. Максимальная положительная или отрицательная валентность ионов элементов зависит от положения элемента в периодической системе. Для каждого элемента сумма противоположных по знаку валентностей (по абсолютной величине) равна 8.

В начале XX в. многие ученые выступали с попытками объяснения механизма химической связи. В 1916 г. немецкий физик Вальтер Косеель (1888-1956) предположил, что все молекулы состоят из заряженных ионов, взаимодействующих по закону Кулона. Он заметил, что атомы благородных газов обладают особо устойчивой 8-электронной внешней оболочкой (октет), кроме атома гелия, который обладает 2-электронной оболочкой, а атомы других элементов имеют во внешней электронной оболочке меньше восьми электронов — неполный октет. Косеель предположил, что такие атомы стараются приобрести 8-электронную оболочку, отдавая лишние электроны и превращаясь в катионы или дополняя свою оболочку электронами до октета, становясь анионами. Для этого атомы передают друг другу свои электроны. Полученные разноименные ионы электростатически притягиваются, и возникает химическая связь. Гипотеза Косееля легла в основу теории ионной связи.

Теорию образования ковалентной химической связи развил в 1916 г. Г.Н.Льюис, который основывался на возможности

Малликен Роберт Сандерсон (1896-1986) — американский физикохимик. Работы посвящены преимущественно квантовой химии. Один из создателей метода молекулярных орбиталей. При его участии разработано несколько поколений компьютерных программ, с помощью которых были проведены неэмпирические расчеты различных систем.



образования химической связи за счет общих электронных пар. Представления Льюиса понятны и удобны, но не дают никакой информации о происхождении сил, вызывающих притяжение нейтральных атомов и образование молекул. Объяснить природу этих сил оказалось возможным только на основе квантово-механических расчетов.

В 1927 г. физики-теоретики объяснили образование молекулы водорода, а затем и более сложных частиц, на основании решения уравнения Шрёдингера для системы из нескольких ядер и электронов. Для количественного описания ковалентной связи было предложено два метода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. В разработке метода валентных связей в 1931-1933 гг. принимал участие Л. Полинг. В настоящее время при проведении расчетов чаще применяют метод молекулярных орбиталей, разработанный в 1932-1935 гг. американским химиком Р. С. Малликеном. За изучение химических связей и электронного строения молекул методом молекулярных орбиталей он в 1966 г. был удостоен Нобелевской премии.

Вопросы

1. Теория ионной связи Косееля и теория ковалентной связи Льюиса появились в один год. Почти одновременно были созданы метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. Как это можно объяснить?
2. Можно ли считать, что развитие квантово-механических методов в химии делает ее чисто теоретической наукой?

6.6. Ядерная химия

В какой мере ядерная химия стала воплощением мечты алхимиков?

Изучение радиоактивности привело к возможности искусственного расщепления атомов элементов. Эти превращения в атомах элементов, названные ядерными реакциями, осуществляются при бомбардировке атомов частицами высокой энергии.

6.6.1. Синтез доурановых элементов

Почему элементы с номерами 43, 61, 85 и 87 не были открыты химическими методами?

Способность α -частиц (ядер атома гелия) вызывать разложение веществ была замечена в 1907 г. У. Рамзаем и другими исследователями, изучавшими действие эманации радия (радона) на воду и различные газы. Однако расщепляющее действие α -частиц по отношению к элементам было открыто Э. Резерфордом в 1919 г. Изучая действие α -излучения на различные газы, он обнаружил, что в герметичной камере из азота каким-то образом образуется кислород. С учетом законов сохранения заряда и массы эту реакцию записывают следующим образом:

Вскоре было проведено большое число реакций, в которых из двух исходных ядер получались два новых ядра. Вначале для бомбардировки ядер применяли лишь α -частицы. Позднее стали использовать нейтроны, протоны, дейтроны, многозарядные (тяжелые) ионы, фотоны. Было обнаружено, что большего эффекта можно добиться, если частицы предварительно ускорить.

В январе 1934 г. французские физики Ирен (1897-1956) и Фредерик (1900-1958) Жолио-Кюри открыли искусственную радиоактивность. Облучая α -частицами алюминий, они получили не существующий в природе радиоактивный изотоп фосфора. За это открытие ученые были удостоены Нобелевской 3 премии по химии за 1935 г.

Вскоре стало ясно, что с помощью ядерных реакций можно не только превращать одни элементы в другие, но и синтезировать новые элементы, не обнаруженные на Земле. В 1937 г. американский физик Э.О. Лоуренс (1901-1958) на циклотроне I

Калифорнийского университета в Беркли подверг длительной бомбардировке дейтронами (ядрами тяжелого изотопа водорода дейтерия) молибденовую пластинку. Химик К. Пьере и физик Э.Дж. Сегре (1905-1989) из Италии обнаружили в облученной пластинке, обладавшей сильной радиоактивностью, около десяти миллиардной доли грамма нового химического элемента. Они назвали его технецием, что в переводе с греческого означает «искусственный». Это был первый элемент, полученный человеком, а не выделенный из природных соединений. Было установлено, что в природе технеций присутствует в ничтожно малых количествах только среди продуктов радиоактивного распада других элементов. Расчеты показывают, что в 20-километровой толще земной коры имеется всего 1,5 кг технеция.

Через два года после получения технеция был открыт элемент номер 87. Изучая радиоактивный распад актиния, французский радиохимик Маргарита Перей (1909-1975) установила, что на каждые сто атомов актиния, которые превращаются в давно известный торий, приходится один, который выбрасывает α -частицу, переходя в атом нового элемента. Вскоре Перей определила, что по своей химической природе этот элемент является предсказанным Д.И. Менделеевым «экапозием». После второй мировой войны выводы Перей были подтверждены, и она предложила назвать новый элемент францием в честь своей родины.

Предсказанный Менделеевым «экаиод» с порядковым номером 85 был получен искусственно в 1940 г. итальянским физиком Сегре вместе с американскими физиками Д. Корсоном и К. Мак-Кензи. Они использовали для получения нового элемента ядерную реакцию, в которой ядра висмута подвергались бомбардировке ядрами гелия. Свое название «астат» этот элемент получил в 1947 г. В переводе с греческого «астатос» означает «неустойчивый». Содержание астата в слое земной коры толщиной 1,6 км оценивается в 70 мг.

Новый элемент номер 61 удалось выделить в 1947 г. американским радиохимикам Дж. Марийскому, Л. Гленденину и Ч. Кориэллу. Его назвали прометием по имени мифического героя Древней Греции Прометей. В земной коре обнаружены лишь следы прометия, образующегося при делении ядер урана.

К середине XX в. пустых мест в периодической системе не осталось. Это стало настоящим триумфом периодического закона.

Вопросы

1. Почему окончательно заполнить пробелы внутри периодической системы удалось только к середине XX в.?
2. Самая большая навеска астата, с которой имели дело исследователи, составила всего 0,002 микрограмма. Какими методами можно изучать химические свойства радиоактивных элементов, получаемых в столь ничтожных количествах?

6.6.2. Синтез трансурановых элементов

Где в периодической системе должны располагаться трансурановые элементы?

Д. И. Менделеев считал, что пустые клетки могут быть не только внутри его таблицы, но и за ее пределами. Уже во втором издании своего знаменитого учебника «Основы химии» (1870 г.) Менделеев поместил таблицу, в которой были предусмотрены места для элементов УП периода.

После получения технеция стало ясно, что трансурановые элементы можно получить только с помощью ядерных реакций. Важно было найти такой путь радиоактивного распада урана, при котором получались бы не более легкие, а более тяжелые элементы.

В 1940 г. американские ученые Э. М. Макмиллан и Ф. Х. Эйблсон (Абельсон) обнаружили неизвестный радиоактивный продукт распада урана с характерным излучением. Его выделили, и он оказался следующим после урана новым элементом. Это был первый химический элемент, оказавшийся за пределами «естественной системы элементов». Его назвали нептуний по имени планеты Нептун, которая в Солнечной системе находится за планетой Уран.

При β -распаде (с испусканием электрона) нептуния возможно образование элемента с номером 94. Впервые он был получен американскими физиками и радиохимиками Гленном Теодором Сиборгом (1912-1999), Э. М. Макмилланом, Дж. Кеннеди и А. Валем в том же 1940 г. Его назвали плутонием по имени последней планеты Солнечной системы Плутона. Через четыре года после получения нептуния и плутония были получены элементы с номерами 95 и 96, названные америцием в честь Америки и кюрием в память о знаменитых исследователях радиоактивности супругах Кюри. Эти элементы были получены

Сиборгом с сотрудниками. Химические свойства нептуния, плутония, америция и кюрия оказались близкими к свойствам урана и совсем не были похожи на свойства платиновых металлов, под которыми им были отведены пустые клетки в периодической системе. Ученые все больше склонялись к мнению, что уран и следующие за ним элементы должны образовывать I особую группу, подобную лантаноидам, и располагаться в одной клетке периодической системы. Еще через несколько лет Сиборг и его сотрудники получили трансурановые элементы берклий (1949 г.) и калифорний (1950 г.). Названия им дали по месту получения этих элементов — город Беркли в штате Калифорния. В 1951 г. Сиборг и Макмиллан за открытие трансурановых элементов стали лауреатами Нобелевской премии. Несмотря на наличие относительно устойчивых изотопов с периодом полураспада около тысячи лет, ученым довелось работать лишь с микрограммовыми количествами берклия и калифорния. Для получения каждого последующего трансуранового элемента нужен предыдущий — поэтому доступное для исследователей количество элемента быстро убывает с ростом его порядкового номера. Если годовое производство нептуния и плутония измеряют в тоннах, то берклия и калифорния — в миллиграммах.

Два следующих трансурановых элемента были открыты совершенно иначе. В 1952 г. американцы провели очередное испытание атомной бомбы на атолле Бикини. На месте взрыва были собраны пробы, из которых были выделены элементы номер 99 — эйнштейний, и номер 100 — фермий, названные так в честь А. Эйнштейна и Э. Ферми.

В 1955 г. из 0,1 мкг эйнштейния был получен элемент, открывший вторую сотню химических элементов и названный в честь автора периодического закона Д. И. Менделеева. Менделевий был впервые зарегистрирован в лаборатории А. Гиорсо и Сиборга в количестве всего 17 атомов.

Элемент номер 102 удалось получить в количестве нескольких десятков атомов, а для того, чтобы доказать его образование, понадобилось несколько лет. Синтез этого элемента был проведен группой шведских ученых из Нобелевского института физики в Стокгольме, позже в лаборатории Сиборга в Беркли и в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне под руководством Георгия Николаевича Флорова (1913-1990). Элементу дали название «нобелий» в честь Альфреда Нобеля. Датой открытия нобелия считается 1958 год.



Современная химия

Приоритет открытия следующего элемента — лоуренсия — принадлежит ученым из Беркли (1961 г.). Исследователям научных центров в Дубне и Беркли принадлежит честь открытия элемента номер 104 (1964 г.), который через три десятка лет получил название резерфордий. Имея в своем распоряжении 12 атомов этого элемента, физики из Дубны сумели доказать его химическое сходство с гафнием.

В 70-е гг. учеными из Дубны и Беркли был открыт сто пятый элемент — дубний, названный в честь ядерного центра в Дубне, где исследователям хватило 18 атомов элемента, чтоб: подтвердить его место в пятой группе периодической системы.

Открытие последующих элементов было еще более трудным — ученым пришлось иметь дело с единичными атомами, распадающимися за миллисекунды. Приведем лишь названия и даты обнаружения этих элементов: номер 106 — сиборгий — открыт в Беркли в 1974 г., 107 — борий — в Дармштадте (Германия) в 1981 г., 108 — хассий — там же в 1984 г., 109 — мейтнерий — там же в 1982 г., 110 — дармштадтий — там же в 1994 г., 111 — рентгений — там же в 1994 г. Уже появилась информация об обнаружении элементов с номерами 112, 114 и 116, но пока их только изучают и названия им еще не присвоены.

Вопросы

1. Почему синтезы последних элементов осуществляются лишь в трех ядерных центрах мира?
2. Будет ли периодическая система когда-нибудь закончена?

Какое место заняла химия в системе наук к концу XX века?

Успехи химии в последние десятилетия XX в. значительно способствовали научному прогрессу. Особенно больших достижений ученые добились в области структурной химии, базирующейся на новых методах исследования вещества, медицинской химии и химии природных соединений, теоретической и компьютерной химии, а также химии окружающей среды.

7.1. Взаимосвязь химии с другими науками

Как развивались отношения между естественными науками в разные периоды истории?

Еще в XIX в. Ю. Либих в своих «Письмах о химии» писал: «Сама природа составляет одно целое, поэтому и все естественные науки находятся между собою в необходимой связи, так что одна не может вполне развиваться без участия всех других». В последние годы стало очевидно, что быстрое развитие одной науки приводит к повышению уровня развития других наук.

7.1.1. Математическая химия

Какова роль математических методов в развитии химии?

Химики и алхимики с древних времен и до XVII в. мало использовали достижения математики в своих исследованиях. Применение математических методов в химии стало результатом взаимодействия химии и физики, которая раньше начала успешно использовать математику.

В 1741 г. М.В. Ломоносов написал работу «Элементы математической химии», которая положила начало использованию математических методов в химии. Он считал, что поскольку «химия — наука об изменениях, происходящих в смешанном теле», а «изменения смешанных тел происходят механически», то «изменения эти могут быть объяснены законами механики».



А.Лавуазье в 1783г. писал: «Быть может, однажды точность имеющихся данных будет доведена до такой степени, что геометр сможет рассчитывать в своем кабинете явления, сопровождающие любое химическое соединение, тем же, так сказать, способом, каким он рассчитывает движение небесных тел».

По мере своего развития химия использует все более сложный математический аппарат. Первоначально при исследовании весовых и объемных характеристик химических явлений было достаточно простых арифметических и алгебраических вычислений. Изучение скоростей химических реакций привело к использованию дифференциальных уравнений для описания химических явлений. Развитие термодинамики требовало использования методов математической статистики. Разработанный Н.С. Курнаковым физико-химический анализ основан на построении диаграмм состав-свойство, где схематически изображаются физико-химические превращения.

Особенно активно математические методы используются в области квантовой химии. К задачам квантовой химии относится не только получение численных значений физико-химических характеристик индивидуальных соединений, но и предсказание механизмов и закономерностей протекающих реакций на основе математических расчетов. Основой квантовой химии являются физический квантовомеханический подход и классические представления химии о строении химических соединений. Однако использование математического аппарата квантовой механики для решения любых задач химической науки невозможно, поскольку точное решение математических уравнений квантовой химии может быть найдено лишь для простейших случаев. Для реальных расчетов разрабатываются приближенные методы, основанные на качественных моделях, построенных на основе экспериментальных данных.

В XX в. в естествознании и, в частности, в химии стал широко использоваться математическое моделирование. В этом методе системой уравнений описывается математическая модель химического объекта, отражающая его реальное поведение. Математическая модель дает возможность прогнозировать это поведение при изменяющихся условиях. Сущностью математического моделирования является вычислительный эксперимент, который проводится, как правило, с использованием компьютера. Для построения математической модели используются экспериментальные данные, полученные для реально протекающих процессов. Компьютеризация науки и развитие численных методов привели к разработке методов шширования

ния эксперимента в химии. При этом достигаются две основные цели: планирование состава и структуры соединений с заданными свойствами и планирование оптимальных путей синтеза сложных соединений. Это направление математической химии экономит время и средства при решении поставленных задач.

Вопросы

1. Какова роль физики в развитии математической химии?
2. Какое влияние оказывает химия на развитие математики в современном мире?

7.1.2. Химическая физика

Чем химическая физика отличается от физической химии?

Появление в начале XX в. новых разделов физики (квантовая механика, электронная теория атомов и молекул) привело к созданию новой науки — химической физики. Сначала эту область называли электронной химией, а в 1930 г. появился термин «химическая физика». Выдающийся русский химик Н. Н. Семенов дал ей такое определение: «Химическая физика — физика химического превращения и строения молекул. Эта новая область химической науки возникла благодаря проникновению в химию теоретической физики и экспериментальных физических методов, она проникла во все области химии и фактически стала играть роль ее теоретической основы».

Химическая физика применяет теоретические и экспериментальные методы физики к вопросам строения и превращения веществ, то есть к химическим проблемам. При этом рассматривается электронная и атомно-молекулярная структура химических частиц и образованных ими соединений и изменение энергетических и структурных характеристик частиц во времени.

Разработка соединений с заданной атомно-молекулярной структурой для обеспечения требуемых свойств и выполнения заданных функций является основой для создания лекарств, полупроводниковых материалов, катализаторов и т. д. Особое место уделяется изучению возбужденных частиц, что необходимо для их аналитического определения, разработки новых лазерных систем, предсказания механизмов реакций.

Механизм реакции и природа элементарного химического превращения стали предметом первых исследований в области



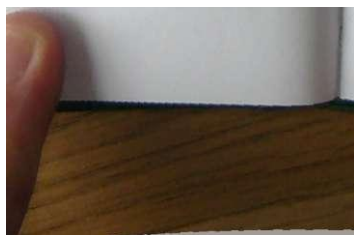
Семенов Николай Николаевич (1896-1986) — советский физик. Один из основоположников химической физики. Исследования относятся к учению о химических процессах. На основе созданной им теории теплового взрыва и горения газовых смесей развил учение о распространении пламени, детонации, горении взрывчатых веществ и пороха. Экспериментально доказал и теоретически обосновал все наиболее важные представления теории цепных реакций. На основе теоретических представлений, развитых основанной им научной школой, впервые осуществлены многие процессы, в том числе строго направленная полимеризация. Нобелевский лауреат (1956 г.).

химической физики. Благодаря работам Семенова и его коллег сложилось представление о цепном механизме реакции как основном типе химических превращений свободных атомов и радикалов.

На основании исследования процесса окисления фосфора при различных давлениях кислорода Семенов высказал предположение, что при этом протекает цепная разветвленная реакция. Затем теория разветвленных цепных реакций была проверена на реакциях окисления других веществ, а также образования некоторых соединений. Хотя она была встречена некоторыми химиками скептически, опыты подтверждали правильность выводов Семенова и его сотрудников. Одновременно экспериментальные исследования подобных процессов проводил С.Н. Хиншелвуд, который установил ряд важных



Хиншелвуд Сирил Норман (1897-1967) — английский физикохимик. Основная область его работ — химическая кинетика. В 1920-1930-е гг. исследовал механизмы различных гомогенных и гетерогенных процессов, разветвленных цепных реакций, установил роль стенок сосудов, в которых протекают реакции, и других факторов в изменении скорости реакции. Нобелевский лауреат (1956 г.).



особенностей цепных разветвленных процессов. В 1956 г. Семенов и Хиншелвуд стали лауреатами Нобелевской премии за исследования механизма химических реакций.

Со временем методы химической физики стали проникать во многие классические разделы физической химии. Электронные представления и квантово-механическая теория строения вещества используются в термодинамике. Все большее внимание уделяется механизмам электрохимических реакций. Одновременно химическая физика оказывает влияние на развитие органической и неорганической химии. В наибольшей степени это касается теорий строения и реакционной способности веществ.

Вопросы

1. Почему приоритетным направлением химической физики стало изучение структуры химических частиц и их «сообществ», а также их поведение в зависимости от времени в ходе химических превращений?
2. Каковы перспективы слияния физической химии и химической физики в одну науку?

7.1.3. Биохимия и молекулярная биология

Какую роль в развитии биологии и химии сыграло отделение органической химии от биологии в XIX в.?

С древнейших времен химиков привлекали проблемы, связанные с биологией, — от поисков эликсира долголетия (алхимия) до приготовления лекарств (агрохимия). В период активного взаимодействия химии и физики проблемы биологии и медицины отошли на второй план. Процесс взаимодействия химии и биологии усилился в начале XIX в., когда образовалась самостоятельная научная дисциплина — органическая химия, изучавшая вещества животного и растительного происхождения.

Изучение таких биологических функций организма, как дыхание, пищеварение и обмен веществ, дало толчок к развитию и химии, и биологии. Были исследованы химические аспекты процессов фотосинтеза и питания растений. На стыке двух наук развивалось учение о биокатализе. Значительную роль в понимании многих биологических процессов сыграла физическая химия, в том числе теория растворов.



Вильштеттер Рихард Мартин (1872-1942) — немецкий химик-органик. Основные работы относятся к химии природных соединений и биохимии. В 1915 г. за исследование красящих веществ растительного происхождения, особенно хлорофилла, был удостоен Нобелевской премии.

В начале XX в. произошло слияние многих направлений, ранее развивавшихся обособленно на границе химии и биологии. Одним из первых химиков, вторгнувшихся в область биологии, был Э.Г.Фишер, исследовавший строение белковых веществ, Сахаров, пуриновых оснований и осуществивший первый синтез полипептида. Он так писал о возрождении биоорганической химии: «В последнее время и у синтетиков намечается склонность к осуществлению превращений соединений углерода с помощью медленных реакций и при тех же условиях, которые сравнимы с условиями в организме».

Структуру многих природных органических веществ, в том числе ряда алкалоидов, расшифровал другой немецкий химик Р.М.Вильштеттер. В 1907-1910 гг. он выделил кристаллический хлорофилл, установил его формулу и структуру отдельных фрагментов. Пытаясь выявить связь между числом сопряженных двойных связей в молекуле и цветом соединения, Вильштеттер изучал различные ненасыщенные соединения. Он выделил и исследовал красный пигмент крови и многие природные красящие вещества, содержащиеся в цветах, плодах.

Пигменты, входящие в состав крови и зеленых листьев растений, изучал также немецкий химик-органик и биохимик Ганс Эйген Фишер (1881-1945). Он окончательно установил строение хлорофилла и гемоглобина. В 1929 г. Фишер показал, что гемоглобин крови состоит из белка глобина и железосодержащего комплекса гемина. За работы по изучению структуры красящих веществ крови и растений, а также за синтез гемина он был в 1930 г. удостоен Нобелевской премии.

Р



Уотсон Джеймс Дьюи (р. 1928) — американский биохимик. Основные работы относятся к молекулярной биологии. В 1953 г. совместно с Ф. Криком построил модель ДНК — двойную спираль. Изучал структуру вирусов и их роль в возникновении злокачественных образований. Исследовал роль РНК в белковом синтезе. Нобелевский лауреат (1962 г.).

В 1920-х годах были выделены в чистом виде некоторые ферменты (биологические катализаторы). После установления их строения была полностью доказана белковая природа этих веществ. В 1960-х годах был выполнен синтез инсулина и других биологически активных веществ, определен не только химический состав, но и молекулярная и пространственная структура белков и ферментов.

Огромным достижением биохимии стала расшифровка структуры ДНК. Впервые чистые образцы дезоксирибонуклеиновых кислот были получены в 1947 г. американским биохимиком Эрвином Чаргаффом (1905-2002). Он показал, что их состав различен у разных организмов, но одинаков в различных органах одного и того же организма. Чаргафф установил, что независимо от источника ДНК количество содержащегося в ней аденина всегда равно количеству тимина, а содержание гуанина всегда равно содержанию цитозина (правила Чаргаффа). Открытия Чаргаффа послужили ключом к разгадке структуры ДНК.

Двойная спираль ДНК была предложена в 1953 г. учеными Дж. Уотсоном из США и Ф. Криком из Англии. Они предположили, что ДНК состоит из пары нитей, связанных водородными мостиками. При этом нити ДНК образованы нуклеотидами, расположенными в определенной последовательности. Каждый нуклеотид одной нити спарен с противоположающим нуклеотидом второй нити по правилу комплементарности. Крик и Уотсон установили механизм копирования молекул ДНК при делении клеток, объяснив его с помощью представлений о матричном синтезе. Их работы составили основу молекулярной генетики и явились одним из важнейших открытий XX в. Вместе с био-

Крик Фрэнсис Харри Комптон (р. 1916) — английский биофизик и биохимик. Основная область исследований — молекулярная биология. Автор (совместно с Дж. Уотсоном) модели ДНК, Нобелевский лауреат (1962 г.). 15

физиком Морисом Хью Фредериком Уилкинсом биохимики Уотсоа и Крик стали в 1962 г. лауреатами Нобелевской премии по физиологии и медицине.

Вопросы

1. Каковы границы возможностей химических исследований в биологии?
2. Каковы перспективы использования химических методов в биологии?

7.1.4. Геохимия

Когда и как началось взаимодействие химии и минералогии?

Первые признаки активного взаимодействия химии и минералогии появились в XIV-XV вв., когда были открыты минеральные кислоты, давшие некоторую информацию о составе минералов, из которых они были получены. В середине ХУШв. М.В.Ломоносов в своих минералогических работах начал сближать химию и минералогию. В работе «О слоях земных» (1763 г.) он изложил свои взгляды на законы взаимного нахождения минералов и возраст рудных месторождений. Ломоносов первым высказал мысль об органической природе нефти, каменного угля и торфа.

Работы химиков в области минералогии в XVIII в. привели к созданию классификации минералов на основе их химического состава и открытию многих новых компонентов минералов. Химическое исследование состава минералов имело большое значение для химии, так как способствовало открытию многих химических элементов. На рубеже XVIII и XIX веков вышел многотомный труд М. Г. Кларота «К химическому познанию

минеральных тел», ставший итогом химического аналитического подхода в минералогии. В это же время началось развитие науки о кристаллах — кристаллографии, связывающей систематику минералов с их кристаллической структурой,

В 1814 г. Й. Я. Берцелиус издал книгу «Опыт обоснования научной системы минералогии посредством применения электрохимической теории и учения о химических пропорциях». Он выдвинул идею, что минералы подчиняются законам химических пропорций и их можно классифицировать на основе химического состава и отношений составных частей.

Успехи химиков в синтезе неорганических веществ дали толчок к исследованию условий образования минералов в природе и воспроизведению этих процессов в лаборатории. С середины XIX в. началось развитие метода синтеза минералов на основании учета природных условий. Так, в 1911 г. были описаны первые эксперименты по синтезу алмазов из углерода, получающегося при термическом разложении углеводородов. Однако лишь в 1953-1954 гг. был осуществлен синтез алмазов в искусственных условиях (в Швеции и США) при давлении 50 ГПа и температуре 2000 °С, то есть в условиях, близких к тем, которые существуют в глубинах земной коры. Сейчас в искусственных условиях получают многие другие минералы, например сапфиры, рубины, гранаты.

В конце XIX в. были подмечены закономерности между распространением и распределением элементов в земной коре и их положением в периодической системе элементов Д.И.Менделеева. С начала XX в. эти закономерности стали широко использоваться в геологических и минералогических исследованиях.

В это же время химик, минералог и кристаллограф Владимир Иванович Вернадский (1863-1945) развил представления о новой науке — геохимии, «как науке об истории земных атомов». Он не разделял точку зрения, что минералы есть нечто неизменное, часть установившейся «системы природы», а считал, что в природе идет постепенное взаимное превращение минералов, изменяющих свой состав и свойства под влиянием окружающей среды.

Вернадский первым отметил роль живого вещества — всех растительных и животных организмов и микроорганизмов на Земле — в истории перемещения, концентрации и рассеяния химических элементов. Он обратил внимание, что некоторые организмы способны накапливать железо, кремний, кальций и другие химические элементы и могут участвовать в образовании их месторождений, что микроорганизмы играют огромную

роль в разрушении горных пород. Вернадский утверждал, что «разгадка жизни не может быть получена только путем изучения живого организма. Для ее разрешения надо обратиться к его первоисточнику — к земной коре». Изучая роль живых организмов в жизни нашей планеты, Вернадский пришел к выводу, что весь атмосферный кислород — это продукт жизнедеятельности зеленых растений. Исследования ученых в области геологической деятельности живых организмов привели к возникновению новой науки — биогеохимии.

Вернадский считал, что биосфера под влиянием достижений науки и развития промышленности постепенно переходит в ноосферу (сферу разума). При этом гармоничное взаимодействие природы и общества возможно лишь при тесной взаимосвязи законов природы с законами мышления и социально-экономическими законами. Вернадский также уделял большое внимание проблемам экологии.

Вопросы

1. Какие научные достижения предшествовали возникновению геохимии?
2. Какие методы определения возраста минералов и горных пород, их химического состава и свойств появились в XX в.?

7.1.5. Космохимия

Почему космохимия как наука сформировалась лишь в XX в?

Наряду с земным веществом внимание естествоиспытателей всегда привлекало вещество космоса, попадавшее на Землю в виде метеоритов. Первые химические анализы метеоритных тел были выполнены в конце XVIII — начале XIX вв. Оказалось, что в состав метеоритов и земных тел входят одни и те же элементы. С открытием спектрального анализа стало возможно изучать состав удаленных космических тел, в первую очередь Солнца. Этим методом было изучено вещество Солнца и звезд, а также внешних слоев атмосферы планет. Именно на Солнце был открыт химический элемент гелий.

Спектральный анализ показал, что Солнце состоит, в основном, из водорода и гелия. Открытие естественной и искусственной радиоактивности и элементарных частиц привело к созданию в конце 30-х годов XX в. теории ядерного горения в звездах, в результате которого выделяется огромное

количество энергии и образуются все химические элементы. Важным шагом к появлению этой теории стало открытие в 1932 г. американским физикохимиком Гарольдом Клейтоном Юри (1893-1981) тяжелого изотопа водорода — дейтерия, являющегося продуктом первой стадии превращения водорода в звездах. Открытие дейтерия было отмечено в 1934 г. Нобелевской премией. Основываясь на данных о содержании различных изотопов кислорода в морских раковинах, Юри показал, как изменялась температура древних океанов. В 1950 г. в его лаборатории был проведен опыт, в котором при пропускании электрического разряда через смесь аммиака с метаном образовывались аминокислоты, что доказывало возможность их синтеза в атмосфере.

В 20-х годах XX в. были впервые сформулированы закономерности распределения элементов в метеоритном веществе, а позже, в 50-х годах Юри показал возможность интерпретации данных по химическому составу планет на основе представлений об их «холодном» происхождении из пылевого облака. В 1956 г. советский геохимик Александр Павлович Виноградов (1895-1975) *сделал* вывод, что в ходе формирования планет Солнечной системы происходило выделение жидких и газообразных веществ, что привело к образованию их наружных оболочек: литосферы, гидросферы и атмосферы.

Виноградов изучал также содержание и роль микроэлементов в живых организмах, а также воздействие микроорганизмов на отдельные минералы. Он развил биогеохимические методы поиска полезных ископаемых. Виноградов создал новое направление — геохимию изотопов. Совместно со своими сотрудниками определил абсолютный возраст Земли.

Развитие космонавтики открыло новые возможности непосредственного изучения внеземного вещества. Так, было установлено широкое распространение базальтовых пород на поверхности Луны, Венеры и Марса, непосредственно определен состав атмосферы Венеры и Марса. Подтвердились высказанные ранее идеи о единстве вещества Солнечной системы, происхождении планет из твердых частиц пылевого облака, роли вулканической деятельности в формировании оболочек планет.

Вопросы

1. Какими методами можно подтвердить правильность теории о возникновении всех химических элементов из водорода?
2. Каковы перспективы развития космохимии?

7.2. Новые направления в химии

Чем обусловлено появление новых направлений в химии?

Еще Леонардо да Винчи отмечал: «Там, где природа перестает творить свои собственные объекты, за дело берется человек, который создает, используя природные материалы и при помощи природы, бесчисленное множество новых объектов». В современной химии, основанной на новейших методах исследования и синтеза веществ, в наибольшей степени проявился творческий характер этой науки.

7.2.1. Физические методы в химии

Какие методы исследования вещества можно отнести к физическим?

Для исследования вещества (особенно его структуры и динамики превращения) сегодня недостаточно лишь качественных и количественных химических методов. В XX в. в химию проникли разнообразные физические методы, связанные с воздействием на химическое вещество электромагнитным излучением разной частоты или пучками ускоренных элементарных частиц. Информация извлекается из характеристик излучения, прошедшего через вещество или отраженного им, или же вторичного излучения, испускаемого образцом.

Спектральные методы в химии появились еще в XIX в. В 1859-1860 гг. Р. Бунзен и Г. Кирхгоф разработали метод спектрального анализа. Сначала для исследований использовались лишь видимая и ультрафиолетовая части электромагнитного спектра, отвечающие квантовым переходам внешних электронов атомов. Затем границы начали расширяться в сторону как более низких, так и более высоких частот.

В 1881 г. в химии был впервые применен метод инфракрасной спектроскопии. Инфракрасная область электромагнитного спектра соответствует колебаниям атомов в молекуле или кристалле. Так как частоты этих колебаний зависят от взаимного расположения атомов, метод позволяет делать выводы о строении вещества.

После открытия В. Рентгеном в 1895 г. новых лучей, получивших его имя, рентгеновское излучение также стало использоваться для исследования химических веществ. В 1912 г. английский физик Уильям Генри Брэгг (1862-1942) сконструировал рентгеновский спектрометр и исследовал кристаллическую структуру многих неорганических веществ. Тем самым он заложил основы рентгеноспектрального и рентгеноструктурного

анализа. Вместе со своим сыном, физиком Уильямом Лоуренсом Брэггом (1890-1971) он исследовал твердые хлориды калия и натрия, флюорит, сульфиды цинка и железа, алмаз, графит, медь. На основании этих работ было показано, что в кристаллах неорганических соединений нет обособленных групп атомов, которые можно было бы считать молекулами. Такой вывод был неожиданным, так как химики до этого считали, что любое сложное тело построено из молекул. Представления У.Г.Брэгга легли в основу создания новых принципов, на которых базируется современная химия твердого тела. За исследование структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей отец и сын Брэгги были удостоены в 1915 г. Нобелевской премии по физике. Первый минерал, открытый в 1932 г. с помощью рентгеновских лучей, в честь У. Г. Брэгга был назван брэггитом. В 1920 г. методом рентгеноструктурного анализа была впервые определена структура органического вещества — целлюлозы. В 1946-1950 гг. У. Л. Брэгг совместно с английским физиком Дж. Д. Берналом и американским физиком и химиком Л. Полингом заложил основы структурного анализа белка.

С 1950 г. для исследования строения веществ наряду с дифракцией рентгеновского излучения стали применять дифракцию электронов. В настоящее время рентгеноструктурный анализ является одним из важнейших методов исследования строения неорганических и органических веществ. Созданы компьютерные программы, позволяющие быстро и надежно обрабатывать экспериментальные данные и получать точные координаты каждого атома в составе кристаллического вещества.

Начало развитию масс-спектрометрии было положено в 1910 г. опытами Дж. Томсона. Он исследовал пучки заряженных частиц, разделение которых по массам и зарядам проводилось с помощью электрического и магнитного полей, а спектр регистрировался на фотопластинке. Первый масс-спектрометр был сконструирован в 1918 г. С помощью этого метода был исследован изотопный состав элементов, изучены свободные радикалы. Первый серийный масс-спектрометр был создан в 1940 г. Соединение масс-спектрометра с хроматографом (1959 г.) и термораспылительным устройством (1983 г.) дало возможность исследовать сложные смеси летучих и нелетучих веществ.

Открытие естественных и искусственных радиоактивных изотопов стало основой для создания метода изотопных индикаторов. В 1923 г. венгерский физикохимик Дьердь (Георг) Хевеизем (1885-1966) впервые применил в качестве радиоактивного индикатора радий для изучения распределения свинца

в растениях. Он разработал метод изотопного разбавления и применил различные радиоактивные изотопы для изучения биохимических процессов. Совместно с венгерским химиком Г. Леви он разработал в 1936 г. метод нейтронного активационного анализа. За работы по использованию изотопов в качестве меченых атомов для изучения химических процессов Хевеши был в 1943 г. удостоен Нобелевской премии. Впоследствии радиоактивные изотопы стали широко применяться для изучения многих биохимических процессов, механизмов реакций с участием органических и неорганических веществ, количественного анализа.

В ходе исследования воздействия магнитных полей на вещество в 40-е годы XX в. были открыты явления электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), ставшие основой новых методов изучения строения химических соединений и скоростей химических реакций. В 80-е годы началось бурное внедрение методов спектроскопии и томографии ЯМР в медицину для диагностики сложных заболеваний.

В 1958 г. немецкий физик Рудольф Мёссбауэр открыл новое физическое явление излучения и поглощения γ -квантов атомными ядрами в твердых телах — эффект Мёссбауэра. Через два года мёссбауэровскую спектроскопию стали применять в химии. Относительная простота эксперимента и хорошо разработанные теоретические основы этого метода сочетаются с высокой степенью информативности. По спектру, в частности, можно судить о различии в характере химических связей.

Вопросы

1. Почему в современных исследованиях заключение о строении вещества делают лишь после сопоставления и взаимной проверки информации, полученной разными методами?
2. Какие новые физические явления могут стать основой методов изучения строения и свойств химических веществ?

7.2.2. Супрамолекулярная химия

Каких успехов добились химики к концу XX в. в целенаправленном синтезе соединений с заданными свойствами?

После осуществления первых химических синтезов, из которых обычно отмечают синтез мочевины Ф. Вёлером в 1828 г., было получено огромное количество новых молекул и новых материалов, не существующих в природе. Они были

созданы путем перегруппировок атомов в новые комбинации и структуры. Основываясь на умении разрывать и создавать определенные ковалентные связи, ученые разработали множество методов для создания все более сложных молекулярных структур. К выдающимся достижениям органического синтеза относится, например, синтез витамина **B12**, осуществленный в начале 70-х годов XX в. Р. Вудвордом при участии около сотни сотрудников.

После того как химики в полной мере научились манипулировать ковалентными связями, они обратились к нековалентным межмолекулярным взаимодействиям, которые имеют большое значение в биологических системах, так как обуславливают высокоспецифические процессы распознавания, взаимодействия, транспорта, регуляции.

В 1894 г. Э. Фишер сформулировал образный принцип «ключ—замок», предполагающий, что в основе молекулярного распознавания лежит пространственное соответствие реагирующих частиц. Селективное связывание между партнерами можно объяснить с точки зрения координационной теории, предложенной в конце XIX в. А. Вернером.

Идею о том, что молекулы не реагируют друг с другом, если не вступают в связь, высказал немецкий врач, бактериолог и биохимик Пауль Эрлих (1854-1915), который в 1906 г. ввел понятие рецептора. Он, в частности, предложил первую химическую интерпретацию иммунологических реакций, что было отмечено в 1908 г. Нобелевской премией по физиологии и медицине, которую Эрлих получил вместе с И.И. Мечниковым.

В середине 1930-х годов для описания ассоциатов координационно-насыщенных молекул (например, димера уксусной кислоты) был предложен термин «сверхмолекула». Новым толчком к исследованию слабых нековалентных взаимодействий послужило развитие современных физических методов исследования структуры и свойств: инфракрасной, ультрафиолетовой и, особенно, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеновской дифракции.

Основными понятиями современной супрамолекулярной химии стали понятия о фиксации (связывании), распознавании и координации. Эта область химии начала развиваться с изучения селективного связывания щелочных металлов природными и синтетическими органическими соединениями. Первые исследования были проведены американским химиком Чарлзом Педерсеном (1904-1989), который в 1962 г. получил макроцик-

лический эфир, способный образовывать комплексы с солями щелочных элементов. Позднее он синтезировал много аналогичных соединений, названных им краун-эфирами, так как по своей форме они напоминают корону. Такие соединения являются «хозяевами», в полостях которых располагаются «гости», удерживаемые силами межмолекулярного взаимодействия.

Термин «супрамолекулярная химия» был введен в 1978 г. французским химиком Жаном-Мари Пьером Леном и определен им как «химия за пределами молекулы, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух (и более) химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами». В 70-е годы XX в. Лен установил наличие геометрической и энергетической комплементарности как важнейшей закономерности образования супрамолекул.

В 1987 г. за определяющий вклад в развитие химии макрогетероциклических соединений, способных избирательно образовывать молекулярные комплексы типа «хозяин—гость», Ч. Педерсен, Д. Крам и Ж.-М. Лен были удостоены Нобелевской премии.

Основой супрамолекулярной химии являются программируемые высокоселективные нековалентные взаимодействия, приводящие к самопроизвольному образованию сложных ансамблей молекул. В настоящее время супрамолекулярная химия изучает разнообразные явления не только химии, но и других наук — от физики (организованные твердые и жидкие фазы) до биологии (природные молекулярные ансамбли).

Вопросы

1. Если атомы и молекулы можно считать «буквами» и «словами» языка химии, то какую роль играют супрамолекулы?
2. Ж.-М. Лен высказал идею о создании в лабораторных условиях жизни, основанной на других принципах, чем жизнь, созданная природой. Какие это могут быть принципы?

7.2.3. Биотехнология

Какие вещества можно получить с помощью живых организмов и в результате биологических процессов?

Целенаправленные превращения веществ можно осуществлять не только при действии химических реагентов, но и с использованием живых организмов. Такие процессы происходят

при хлебопечении, приготовлении вина, пива, уксуса, сыра и молочнокислых продуктов, обработке кожи и растительных волокон.

Процессы брожения, в результате которых из сахара образуется спирт, интересовали многих исследователей. В трактате знаменитого европейского алхимика Василия Валентина (XV в.) брожение описывается как результат действия некоего духа, приводящего ячменный экстракт в «состояние внутреннего жара и движения», и этот дух был назван «ферментум» (в переводе с латинского означает «закваска»). Большинство химиков, в том числе П. Э. М. Берто и Ю. Либих, считали брожение чисто химическим процессом. В отличие от них, французский химик и микробиолог Луи Пастер (1822-1895) утверждал, что этот процесс является биологическим. В 1857 г. он показал, что спиртовое брожение может протекать лишь в присутствии микроорганизмов (дрожжей) и является особой формой обмена веществ живых дрожжевых клеток. В то же время Пастер не отрицал возможности выделения ферментов из организмов и внеклеточного брожения, что было позднее подтверждено экспериментально многими химиками. Оказалось, что процессы брожения могут идти в отсутствие живых дрожжевых клеток, если воспользоваться их экстрактами. Исследования процесса брожения, проведенные Пастером и другими учеными, явились научной основой использования микроорганизмов в производстве уксуса, виноделии и пивоварении. Таким образом Пастер заложил научные основы управления микробиологическими процессами. Он создал в 1865 г. метод предохранения пищевых продуктов от порчи (пастеризация). Пастер знаменит также тем, что ввел систему прививок и вакцинаций.

Термин «биотехнология» был впервые использован в 1917 г. венгерским инженером К. Эреки для описания процесса крупномасштабного выращивания свиней с использованием в качестве корма сахарной свеклы. А с 1961 г. благодаря шведскому микробиологу К. Г. Хедену биотехнология оказалась неразрывно связана с исследованиями в области промышленного производства товаров с использованием живых организмов, биологических систем и процессов, основанных на достижениях микробиологии, биохимии и химической инженерии.

В настоящее время биопромышленность производит кормовые и пищевые белки, пептиды, аминокислоты и многие другие органические соединения. Биологические процессы по-

лучения химических веществ обладают заметными достоинствами по сравнению с чисто химическими. Они протекают в мягких условиях и с меньшим числом стадий. При этом используется возобновляемое сырье, а отходы доступны переработке. Применение биотехнологических процессов особенно выгодно с экономической и технологической точек зрения при малотоннажном производстве относительно дорогих продуктов, например лекарств.

Вопросы

1. Какие химические вещества и процессы являются основой биотехнологических производств?
2. Какие химические промышленные производства могут быть в будущем заменены биологическими?

7.2.4. Нанотехнология

Какое минимальный размер объектов, с которыми могут иметь дело химики?

Термин «нанотехнология» (от греч. «нанос» — карлик) был предложен в 1974 г. для описания процессов, происходящих в пространстве с линейными размерами от 0,1 до 100 нм (1 нм = 10^{-9} м). К нанотехнологии можно отнести методы получения коллоидных и супрамолекулярных систем, порошковой металлургии, нанесения тонких покрытий.

Принципиальное значение малоразмерных покрытий было впервые отмечено в 1959 г. в лекции американского физика Р. Фейнмана «Внизу полным полно места: приглашение войти в новый мир физики», где подчеркивалась актуальность работ в области сжатия информации, создания миниатюрных компьютеров, овладения молекулярной архитектурой. При этом было отмечено, что законы физики не запрещают конструирования на атомно-молекулярном уровне.

В начале 1970-х годов практически одновременно в СССР, Японии и США начались работы по изготовлению полупроводниковых наноструктур. Однако нанотехнологический «взрыв» начался через 10 лет, когда были созданы сканирующие туннельные и атомно-силовые микроскопы, ставшие «глазами» и «пальцами» исследователей. Появились представления о молекулярных робототехнических машинах, основанных на биологических моделях. Одновременно разрабатывались уникальные материалы, структура которых представлена кристаллитами нанометрового размера. Так, размеры полученных в условиях

взрыва кристалликов алмаза лежат в очень узком диапазоне, составляющем 4–5 нм; такие кристаллы сочетают в себе полезные качества сразу нескольких форм углерода: обычного алмаза и графита, сажи и активированного угля.

К нанообъектам относятся открытые в конце XX в. новые формы углерода — фуллерены и нанотрубки. В 1996 г. за открытие фуллерена были удостоены Нобелевской премии английский исследователь Гарольд Крото и американские химики Ричард Смолли и Роберт Кёрл. Название «фуллерен» для уникальной молекулы C_{60} было предложено в 1985 г. по имени архитектора Р. Вакминстера Фуллера, который конструировал купола, состоящие из пяти- и шестиугольников. Такие же фрагменты содержатся и в шарообразной молекуле C_{60} . Позднее были открыты молекулы C_{70} и многие другие. Оказалось, что нанотрубки являются интересным объектом исследований. Было установлено, что прочность углеродных нанотрубок на порядок выше, чем стали, в то время как их плотность в шесть раз меньше. Похожие свойства имеют наноструктурные пленки на основе нитридов и боридов.

В отличие от традиционного подхода к созданию миниатюрных объектов «сверху вниз», то есть путем уменьшения более крупных систем, в нанотехнологии используется преимущественно стратегия «снизу вверх», заключающаяся в поэтапной и помолекулярной сборке. При этом нанотехнология не ограничивается нанoeлектроникой и нанокomпьютерами, хотя именно в этих областях наблюдается максимальный прогресс.

Признание успехов ученых нашей страны в изучении малоразмерных объектов проявилось в присуждении в 2000 г. Нобелевской премии по физике Жоресу Ивановичу Алфёрову за работы в области полупроводниковых гетероструктур.

Несмотря на большие достижения в области нанотехнологии, достигнутые в последние годы, она пока еще находится на начальной стадии развития. Полученные наноструктуры и наноустройства пока в основном довольно примитивны и далеко не исчерпывают возможностей нанонауки.

Вопросы

1. Оцените размер гвоздей, которыми лесковский Левша подковал «агилицкую» блоху. Можно ли считать их объектами нанотехнологии?
2. Какие перспективы открывают успехи нанотехнологии?

Приложения

Нобелевские премии по химии

- 1901 — Я. Х. Вант-Гофф — Открытие законов в области химической кинетики и осмотического давления.
- 1902 — Э. Г. Фишер — Работы по синтезу Сахаров и пуринов.
- 1903 — С. А. Аррениус — Создание теории электролитической диссоциации.
- 1904 — У. Рамзай — Открытие благородных (инертных) газов в воздухе и определение их места в периодической системе элементов.
- 1905 — А. фон Байер — Синтез органических красителей и гидроароматических соединений.
- 1906 — А. Муассан — Получение химически чистого фтора, разработка электродуговой печи.
- 1907 — Э. Бухнер — Открытие спиртового брожения в дрожжевых экстрактах, что доказало возможность ферментативных реакций без участия целостных клеток.
- 1908 — Э. Резерфорд — Исследование радиоактивного распада элементов и химии радиоактивных веществ.
- 1909 — В. Оствальд — Работы по катализу и исследование принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций.
- 1910 — О. Баллах — Вклад в развитие органической химии (алициклические соединения) и химической промышленности.
- 1911 — М. Склодовская-Кюри — Открытие элементов радия и полония, получение чистого радия, исследование его соединений.
- 1912 — В. Гриньяр — Открытие так называемого реактива Гриньяра, применение которого способствовало развитию органической химии.
- 1912 — П. Сабатье — Открытие метода гидрирования органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов в качестве катализаторов.
- 1913 — А. Вернер — основополагающие работы по координационным соединениям.
- 1914 — Т. У. Ричарде — Точное определение атомных масс большого количества химических элементов.
- 1915 — Р. М. Вилыптеттер — Исследование растительных пигментов, установление формулы хлорофилла.
- 1916 — Не присуждалась.
- 1917 — Не присуждалась.
- 1918 — Ф. Габер — Синтез аммиака из составляющих его элементов.
- 1919 — Не присуждалась.
- 1920 — В. Нернст — Работы в области химии.
- 1921 — Ф. Содди — Развитие химии радиоактивных веществ и исследование природы изотопов.
- 1922 — Ф. У. Астон — Изобретение масс-спектрографа и открытие с его помощью изотопов большого числа нерадиоактивных элементов; формулировка правила целых чисел.
- 1923 — Ф. Прегль — Разработка метода микроанализа органических соединений.
- 1924 — Не присуждалась.
- 1925 — Р. Зигмонди — Установление гетерогенной природы коллоидных растворов и разработка в связи с этим методов, имеющих фундаментальное значение в современной коллоидной химии.
- 1926 — Т. Сведберг — Работы в области дисперсных систем,
- 1927 — Г. Виланд — Исследование многих желчных кислот и строения сходных веществ.
- 1928 — А. Виндаус — Изучение строения стероидов и их связи с витаминами.
- 1929 — А. Гарден и Г. фон Эйлер-Хельпин — Исследование ферментации Сахаров и ферментов, участвующих в этом процессе.
- 1930 — Г. Э. Фишер — Изучение строения красящих веществ крови и растений, синтез гемина.
- 1931 — К. Бош, Ф. Бергиус — Разработка и применение в химии методов высокого давления.
- 1932 — И. Лэнгмюр — Открытия и исследования в области химии поверхностных явлений.
- 1933 — Не присуждалась.
- 1934 — Г. К. Юри — Открытие тяжелого водорода (дейтерия).
- 1935 — Ф. Жолио-Кюри, И. Жолио-Кюри — Синтез новых радиоактивных элементов.
- 1936 — П. Дебай — Вклад в науку о структуре молекул благодаря открытию дипольных моментов и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах.
- 1937 — у, н. Хеуорс — Исследования углеводов и витамина С.
- 1937 — П. Каррер — Исследования каротиноидов и флавинов, а также витаминов А и В₆.
- 1938 — Р. Кун — Изучение каротиноидов и витаминов.
- 1939 — А. Ф. Бутенадт — Работы по половым гормонам.
- 1939 — л. Ружичка — Работы по полиметиленам и высшим терпенам.
- 1940 — Не присуждалась.
- 1941 — Не присуждалась.
- 1942 — Не присуждалась.
- 1943 — Д. Хевеши — Применение изотопов в качестве индикаторов для изучения химических реакций.
- 1944 — О. Ган — Открытие деления тяжелых ядер.
- 1945 — А. И. Виртанен — Исследования и разработки в области сельского хозяйства и химии питательных веществ, метод консекации кормов.

- 1946— Дж. Б. Самнер — Первое получение фермента (уреазы) в кристаллическом виде. Открытие явления кристаллизации ферментов.
- 1946 — Дж. Нортроп и У. М. Стэнли — Получение в кристаллическом виде ряда ферментов и вирусных белков.
- 1947 — Р. Робинсон — Исследование известных растительных биологически важных веществ, особенно алкалоидов.
- 1948 — А. Тизелиус — Разработка *электрофоретического* и адсорбционно-хроматографического анализа, открытие, связанное с комплексной природой белков сыворотки.
- 1949— У. Ф. Джиок — Вклад в развитие химической термодинамики, частично *связанный* с поведением веществ при сверхнизких температурах.
- 1950 — О. Дильс и К. Альдер — Открытие и исследование диенового синтеза.
- 1951 — Э. М. Макмиллан и Г. Т. Сиборг — Открытие в области химии трансурановых элементов (плутония).
- 1952 — А. Дж. П. Мартин и Р. Л. М. Синг — Открытие метода распределительной хроматографии.
- 1953— Г. Штаудингер — Работы в области химии высокомолекулярных соединений.
- 1954 — Л. К. Полинг — Исследование природы химической связи и его применение в разъяснении структуры *сложных* соединений.
- 1955 — В. Дю Виньо — Работы по биологически важным соединениям серы, первый синтез полипептидных гормонов.
- 1956 — Н. Н. Семенов, С. Н. Хиншелвуд — Исследования в области механизма химических реакций.
- 1957 — А. Тодд — Работы по януклеотидам и нуклеотидным коферментам.
- 1958 — Ф. Сенгер — Определение структур белков, особенно инсулина.
- 1959 — Я. Гейровский — Разработка и развитие полярографического метода анализа.
- 1960 — У. Ф. Либби — Разработка метода использования углерода-14 для определения возраста в археологии, геологии, геофизике и других областях науки.
- 1961 — М. Калвин — Исследование химических превращений диоксида углерода при фотосинтезе.
- 1962 — Дж. К. Кендрю и М. Ф. Перун, — Исследования строения глобулярных белков.
- 1963 — К. Циглер и Дж. Натта — Вклад в развитие фундаментальных методов синтеза органических макромолекул из простых ненасыщенных углеводородов каталитической полимеризацией.
- 1964 — Д. Кроуфут-Ходжкин — Рентгеноструктурное исследование витамина В12 и других биологически активных веществ.
- 1965 — Р. Б. Вудворд — Исключительный вклад в развитие органического синтеза.
- 1966 — Р. С. Малликен — Изучение химических связей и электронной структуры молекул методом молекулярных орбиталей.
- 1967— М. Эйген, Р. Дж. Р. Норриш и Дж. Портер — Исследование сверхбыстрых химических реакций с помощью смещения молекулярного равновесия очень коротким импульсом.
- 1968 — Л. Онсагер — Открытие соотношений взаимности в необратимых процессах, названных его именем, которые имеют принципиально важное значение для термодинамики необратимых процессов.
- 1969 — Д. Г. Р. Бартон и О. Хассель — Развитие конформационного анализа и его применение в химии.
- 1970 — Л. Ф. Лелуар — Открытие первого сахарного нуклеотида и изучение его функций в превращениях сахара и в биосинтезе сложных углеводов.
- 1971 — Г. Герцберг — Вклад в познание электронной структуры и геометрии молекул, особенно свободных радикалов.
- 1972 — К. В. Анфинсен — Установление связи между аминокислотной последовательностью и биологически активной конформацией рибонуклеазы.
- 1972 — С. Мур и У. Х. Стайн — Установление аминокислотной последовательности рибонуклеазы и строения её каталитического активного центра.
- 1973 — Э. О. Фишер и Дж. Уилкинеон — Работы по химии металлоорганических соединений сэндвичевой структуры.
- 1974 — П. Дж. Флори — Вклад в науку о полимерах.
- 1975 — Дж. У. Корнфорд, В. Прелог — Работы по стереохимии органических молекул и реакций.
- 1976 — У. Н. Липскомб — Исследование структуры и связей гидридов бора и их производных.
- 1977 — И. Р. Пригожий — Работы по термодинамике необратимых процессов, теория диссипативных структур.
- 1978 — П. Митчелл — Исследования биоэнергетических процессов в клетке.
- 1979** — Г. Браун и Г. Виттинг — Разработка новых методов синтеза бор- и фосфорсодержащих органических соединений.
- 1980** — П. Берг — Исследования биохимических свойств нуклеиновых кислот, в том числе рекомбинантных ДНК.
- 1980** — У. Гилберт и Ф. Сенгер — Вклад в установление первичной структуры ДНК.
- 1981** — К. Фукуи и Р. Хофман — Вклад в развитие теории механизмов химических реакций.
- 1982** — А. Клуг — Работы по электронной микроскопии кристаллов и определение структур биологически важных нуклеопротеиновых комплексов.
- 1983** — Г. Таубе — Работы по механизмам реакций с переносом электронов, в частности в комплексах металлов.
- 1984** — Р. Б. Меррифилд — Разработка метода твердофазного химического синтеза.

- 1985— Г. А. Хауптман и Дж. Карл — Выдающиеся достижения в разработке прямых методов определения структуры кристаллов.
- 1986 — Д. Хершбах, Я. Ли и Дж. Поляни — Исследование динамики элементарных химических процессов,
- 1987 — Д. Крам, Ж.-М. Лен и Ч. Педерсен — Определяющий вклад в развитие химии макрогетеропирических соединений, способных избирательно образовывать молекулярные комплексы типа «хозяин—гость».
- 1988—И. Дайзенхофер, Р. Хубер и Х. Михель — Определение трехмерной структуры фотосинтетического реакционного центра.
- 1989 — С.Олтмен и Т. Чек — Открытие ферментативной активности рибонуклеиновых кислот.
- 1990 — Э. Дж. Кори — Развитие теории и методов органического синтеза.
- 1991 — Р. Эрнст — Разработка новых методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения.
- 1992 — Р.Маркус — Исследование переноса электрона в химических системах,
- 1993 — К. Муялис — Открытие метода полимеразной цепной реакции — получения новых молекул ДНК с помощью фермента ДНК — полимеразы.
- 1993 — М. Смит — Разработка метода направленного мутагенеза и его применение для установления структуры белков.
- 1994 — Дж. Ола — Развитие химии карбокатионов.
- 1995 — П. Крутцен, М. Молила и Ш. Роулэнд — Работы по химии атмосферы, в особенности исследование образования и разложения озона.
- 1996 — Р. Керл, Х. Крото и Р. Смолли — Открытие новой формы углерода — фуллеренов.
- 1997 — П. Бойер и Дж. Уокер — Изучение строения и механизма действия фермента протон-транспортирующей аденозинтрифосфатазы.
- 1997 — Е. Х. Скоу — Изучение фермента натрий, калий-зависимой аденозинтрифосфатазы (так называемый натрий-калиевый насос).
- 1998 — У. Кон — Развитие теории функционала плотности.
- 1998 — Дж. Поил — Развитие вычислительных методов квантовой механики.
- 1999 — А. Зивейл — Исследование переходных состояний химических реакций методом фемтосекундной спектроскопии.
- 2000 — А. Хиген, А. Мак-Диамид, Х. Ширакава — Открытие и разработка проводящих полимеров.
- 2001 — У. Ноулз, Р. Нойори, Б. Шарплесс — Разработка метода, позволяющего контролировать реакции в клетках.
- 2002 — Дж.Фенн, К. Танака, К. Вютрих — Разработка методов идентификации и структурного анализа биологических макромолекул.
- 2003 — П. Эгр, Г. Хьюз — Открытие каналов в клеточных мембранах.

- 2004 — А. Цихановер, А. Гершко, И. Роуз — Открытие убиквитин-опосредованного расщепления белков.
- 2005 — И. Шовен, Р. Граббе, Р. Шрок — Вклад в развитие метода метатезиса в органическом синтезе.
- 2006 — Р. Корнберг — Исследование молекулярной основы транскрипции у эукариот,

Нобелевские премии по физике

- 1901 — В. К. Рентген — Открытие «Х»-лучей (рентгеновских лучей).
- 1902 — Х. А. Лоренц и П. Зеeman — Исследование влияния магнетизма на процессы излучения.
- 1903 — А. А. Беккерель — Открытие естественной радиоактивности.
- 1903 — П. Кюри и М. Склодовская-Кюри — Исследование явления радиоактивности, открытого А. А. Беккерелем.
- 1904 — Дж. У. Рэлей — Исследование плотностей наиболее распространенных газов и открытие аргона.
- 1905 — Ф. Э. А. Ленард — Исследование катодных лучей.
- 1906 — Дж. Дж. Томсон — Теоретическое и практическое исследование электрической проводимости газов.
- 1907 — А. А. Майкельсон — Создание высокоточных оптических приборов; спектроскопические и метрологические исследования (с их помощью).
- 1908 — Г. Липман — Способ цветного фотографирования, основанного на явлении интерференции. Открытие способа цветной фотографии.
- 1909 — Г. Маркони и К.Ф.Браун — создание беспроводного телеграфа.
- 1910 — Й. Д. Ван дер Ваальс — Исследование уравнения состояния газов и жидкостей.
- 1911 — В. Вин — Открытие законов теплового излучения.
- 1912 — Н. Г. Дален — Изобретение устройства для автоматического зажигания и гашения маяков и светящихся буев.
- 1913 — Х. Камерлинг-Оннес — Исследование свойств вещества при низких температурах и получение жидкого гелия.
- 1914 — М. фонЛауэ — Открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах.
- 1916 — У. Г. Брэгг, У. Л. Брэгг — Исследование структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей.
- 1916 — Не присуждалась.
- 1917 — Ч. Баркла — Открытие характеристического рентгеновского излучения химических элементов.
- 1918 — ^М К. Планк — Открытие дискретности энергии излучения (кванта действия).

- 1919 — Й. Штарк — Открытие эффекта Доплера в канальных лучах и расщепления спектральных линий в электрическом поле.
- 1920 — Ш. Э. Гильом — Создание железоникелевых сплавов для метрологических целей.
- 1921 — А. Эйнштейн — Вклад в теоретическую физику, в частности открытие закона фотоэлектрического эффекта.
- 1922 — Н. Х. Д. Бор — Исследования в области изучения строения атома и испускаемого им излучения.
- 1923 — Р. Э. Милликен — Работы по определению элементарного электрического заряда и фотоэлектрическому эффекту.
- 1924 — К. М. Г. Сигбан — Исследования в области рентгеновской спектроскопии.
- 1925 — Дж. Франк и Г. Герц — Открытие законов соударения электронов с атомами.
- 1926 — Ж. Б. Перрен — Работы по дискретной природе материи, в частности открытие седиментационного равновесия.
- 1927 — А. Х. Комптон — Открытие рассеяния рентгеновских лучей на свободных электронах, сопровождающегося увеличением длины волны (эффект Комптона).
- 1927 — Ч. Т. Р. Вильсон — Создание метода визуального наблюдения траекторий заряженных частиц с помощью конденсации пара (камера Вильсона).
- 1928 — О. У. Ричардсон — Исследование термоэлектронной эмиссии и установление зависимости эмиссионного тока от температуры (формула Ричардсона).
- 1929 — Л. де Бройль — Открытие волновой природы электрона.
- 1930 — Ч. В. Раман — Работы по рассеянию света и открытие комбинационного рассеяния света (эффект Рамана).
- 1931 — Не присуждалась.
- 1932 — В. Гейзенберг — Создание квантовой механики в матричной форме и применение ее к предсказанию двух состояний молекулы водорода (орто- и параводород).
- 1933 — Э. Шредингер и П. А. М. Дирак — Открытие новых продуктивных форм атомной теории — создание квантовой (волновой) механики.
- 1934 — Не присуждалась.
- 1935 — Дж. Чедвиг — Открытие нейтрона.
- 1936 — В. Ф. Гесс — Открытие космических лучей.
- 1936 — К. Д. Андерсон — Открытие позитрона в космических лучах, а
- 1937 — К. Дж. Дэвиссон и Дж. П. Томсон — Открытие дифракции электронов на кристаллах.
- 1938 — Э. Ферми — Открытие искусственной радиоактивности, вызванной бомбардировкой медленными нейтронами.
- 1939 — Э. О. Лоуренс — Изобретение циклотрона и получение с его помощью искусственных радиоактивных элементов.
- 1940 — Не присуждалась.
- 1941 — Не присуждалась.
- 1942 — Не присуждалась.

- 1943 — О. Штерн — Развитие метода молекулярных пучков и открытие магнитного момента протона.
- 1944 — И. А. Раби — Разработка резонансного метода измерения магнитных свойств атомных ядер.
- 1945 — В. Паули — Открытие принципа запрета (принцип Паули).
- 1946 — П. У. Бриджмен — Открытия в области физики высоких давлений.
- 1947 — Э. В. Эплтон — Исследования физики верхних слоев атмосферы, открытие слоя атмосферы, отражающего радиоволны (слой Эплтона).
- 1948 — П. М. С. Блэкетт (Манчестер) — Усовершенствование камеры Вильсона и сделанные в связи с этим открытия в области ядерной физики и физики космических лучей.
- 1949 — Х. Юкава — Предсказание существования мезонов.
- 1950 — С. Ф. Пауэлл — Разработка фотографического метода исследования ядерных процессов и открытие мезонов на основе этого метода.
- 1951 — Дж. Д. Кокрофт и Э. Т. С. Уолтон — Исследование превращений атомных ядер с помощью искусственно ускоренных частиц.
- 1952 — Ф. Блох и Э. М. Перселл — Открытие ядерно-магнитного резонанса.
- 1953 — Ф. Цернике — Создание фазово-контрастного метода и изобретение фазово-контрастного микроскопа.
- 1954 — М. Борн — Фундаментальные исследования по квантовой механике, статическая интерпретация волновой функции.
- 1954 — В. Боте — Разработка метода совпадений и его применение в физике космических лучей и ядерной физике.
- 1955 — У. Ю. Лэмб — Открытие в области тонкой структуры спектров водорода.
- 1955 — П. Куш — Точное определение магнитного момента электрона.
- 1956 — у. Б. Шокли, Дж. Бардин и У. Браттейн — Исследование полупроводников и открытие транзисторного эффекта.
- 1957 — ц. Ли и Чж. Янг — Открытие несохранения четности при слабых взаимодействиях, что привело к важным открытиям в физике элементарных частиц.
- 1958 — П. А. Черенков, И. М. Франк, И. Е. Тамм — Открытие и создание теории эффекта Черенкова—Вавилова.
- 1959 — Э. Сегре и О. Чемберлен — Открытие антипротона.
- 1960 — Д. А. Глазер — Изобретение пузырьковой камеры для регистрации заряженных частиц.
- 1961 — Р. Хофстедтер — Исследования рассеивания электронов на атомных ядрах и связанные с ними открытия в области структуры нуклонов,
- 1961 — Р. Л. Мёссбауэр — Открытие и исследование резонансного поглощения гамма-излучения в твердых телах (эффект Мёссбауэра).

- 1962 — Л. Д. Ландау • — Пионерские исследования по теории конденсированной материи, в особенности жидкого гелия.
- 1963 — Ю. П. Вигнер — Вклад в теорию атомного ядра и элементарных частиц, связанный с применением фундаментальных принципов симметрии.
- 1963 — М. Гепперт-Майер и И. Х. Д. Йенсен — Открытие оболочечной структуры атомного ядра.
- 1964 — Ч. Х. Таунс, Н. Г. Басов и А. М. Прохоров — Работы в области квантовой электроники, приведшие к созданию генераторов и усилителей нового типа — мазеров и лазеров.
- 1965 — С. Томонага, Дж. Швингер и Р. Ф. Фейнман — Фундаментальные работы по квантовой электродинамике, имеющие важные следствия для физики элементарных частиц.
- 1966 — А. Кастлер — Создание методов оптического резонанса и оптической накачки.
- 1967 — Х. А. Бете — Вклад в теорию ядерных реакций, открытия, касающиеся источников энергии звезд.
- 1968 — Л. У. Альварес — Вклад в физику элементарных частиц, в том числе открытие многих резонансов с помощью водородной пузырьковой камеры.
- 1969 — М. Гелл-Ман — Открытия, связанные с классификацией элементарных частиц и их взаимодействий (гипотеза кварков).
- 1970 — Х. Альвен — Работы и открытия в области магнитной гидродинамики и их приложение в различных областях физики.
- 1970 — Л. Э. Ф. Неель — Работы и открытия в области антиферромагнетизма и ферромагнетизма и их приложение в физике твердого тела.
- 1971 — Д. Габор — Изобретение и развитие голографии.
- 1972 — Дж. Бардин, Л. Купер и Дж. Р. Шриффер — Создание теории сверхпроводимости.
- 1973 — Л. Эсаки и А. Джайевер — Исследование туннельного эффекта в полупроводниках и сверхпроводниках.
- 1973 — Б. Джозефсон — Предсказание квантовых эффектов при протекании тока через туннельный барьер (эффекты Джозефсона).
- 1974 — М. Райя и Э. Хьюиш — Новаторские работы по радиофизике: Райя — метод апертурного синтеза, Хьюиш — открытие пульсаров.
- 1975 — О. Бор, Б. Моттelson и Дж. Рейнуотер — Открытие связи между коллективным движением и движением одной частицы в атомных ядрах и разработка так называемой обобщенной модели атомного ядра, основанного на этой связи.
- 1976 — Б. Рихтер и С. Тинг — Открытие тяжелой элементарной частицы нового типа (пси-частица).
- 1977 — Ф. Андерсон, Н. Мотт и Дж. Х. Ван Флек — Исследования в области электронной структуры магнитных и неупорядоченных систем.
- 1978 — П. Л. Капица — Фундаментальные открытия и исследования в области физики низких температур.
- 1978 — А. А. Пензиас и Р. В. Вильсон — Открытие микроволнового реликтового излучения.
- 1979 — Ш. Глэшоу, А. Салам и С. Вайнберг — Создание теории, объединяющей слабое и электромагнитное взаимодействия между элементарными частицами, так называемое электрослабое взаимодействие.
- 1980 — Дж. У. Кронин и В. Л. Фитч — Открытие нарушения фундаментальных принципов симметрии при распаде нейтральных K-мезонов.
- 1981 — К. М. Б. Сигбан — Развитие электронной спектроскопии высокого разрешения.
- 1981 — Н. Бломберген и А. Л. Шавлов — Развитие лазерной спектроскопии.
- 1982 — К. Вильсон — Разработка теории критических явлений при фазовых переходах.
- 1983 — С. Чандрасекар — Работы в области строения и эволюции звезд.
- 1983 — У. А. Фаулер — Разработка теории образования химических элементов Вселенной посредством ядерных реакций в звездах.
- 1984 — К. Руббия, С. ван дер Мер — Вклад в исследования в области физики высоких энергий и в теорию элементарных частиц (открытие промежуточных векторных бозонов).
- 1985 — К. фон Клицинг — Открытие квантового эффекта Холла.
- 1986 — Э. Руска — Работы по электронной оптике и создание электронного микроскопа.
- 1986 — Г. Бинниг и Г. Рорер — Создание сканирующего туннельного микроскопа.
- 1987 — Й. Г. Беднорц и К. А. Мюллер — Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в керамических материалах.
- 1988 — Л. М. Ледермая, М. Шварц и Дж. Стейнбергер — Доказательство существования двух типов нейтрино.
- 1989 — Н. Ф. Рамзей — Разработка метода пространственно разделенных осциллирующих полей и его использование в водородном мазере и цезиевых атомных часах.
- 1989 — Х. Дж. Демелт и В. Пауль — Развитие метода удержания одиночного иона в ловушке.
- 1990 — Дж. Фридман, Г. Кендалл и Р. Тейлор — Основополагающие исследования, имеющие важное значение для развития кварковой модели.
- 1991 — П. Ж. де Жен — Исследование молекулярного упорядочения в сложных конденсированных системах, особенно в жидких кристаллах и полимерах.
- 1992 — Ж. Шарпак — Вклад в развитие детекторов элементарных частиц.

- 1993 — Р. Хале и Дж. Тейлор — Открытие двойных пульсаров, что привело к открытию новых возможностей в трудах о гравитации.
- 1994 — Б. Брокхауз — Развитие нейтронной спектроскопии.
- 1994 — К. Шалл — Развитие метода дифракции нейтронов.
- 1995 — М. Перл — Открытие тау-лептона.
- 1995 — Ф. Райнес — Обнаружение нейтрино.
- 1996 — Д. Ли, Д. Ошеров и Р. Ричардсон — Открытие сверхтекучести; гелия-3.
- 1997 — С. Чу, К. Коэн-Таннуджи и У. Филлипс — Работы по охлаждению и захвату атомов лазерным излучением.
- 1998 — Р. Лафлин, Х. Штёрмер, Д. Цуи — Открытие в квантовой жидкости возбуждений с эффективным дробным зарядом.
- 1999 — Г. Хоофт, М. Велтман — Выяснение квантовой структуры электрослабого взаимодействия.
- 2000 — Ж. И. Алфёров, Г. Кремер — Разработка полупроводниковых гетероструктур, использующихся в высокоскоростной и оптической электронике.
- 2000 — Дж. С. Килби — Участие в изобретении интегральной схемы.
- 2001 — Э. Корнелл, В. Кеттерле, К. Виман — Осуществление конденсации Во́зе–Эйнштейна в разреженных газах щелочных металлов и фундаментальные исследования свойств конденсатов.
- 2002 — Р. Джаккони — Изыскания в области астрофизики, которые привели к открытию космических источников рентгеновского излучения;
- 2002 — М. Косиба, Р. Дэвис — Изыскания в области астрофизики, в частности за обнаружение космических нейтрино.
- 2003 — В. Л. Гинзбург, А. А. Абрикосов, Э. Легgett — Исследования в области явлений сверхпроводимости и сверхтекучести.
- 2004 — Д. Гросс, Д. Политцер, Ф. Вилчек — Открытие асимптотической свободы в теории сильного взаимодействия.
- 2005 — Р. Глаубер — Вклад в квантовую теорию оптической когерентности.
- 2005 — Дж. Холл, Т. Хэнш — Вклад в развитие лазерного высокочастотного спектроскопирования и техники прецизионного расчета светового сдвига в оптических стандартах частоты.
- 2006 — Дж. Мазер, Дж. Смут — Открытие анизотропии и черногелявой структуры энергетического спектра космического микроволнового излучения.

Литература

1. *Азимов А.* Краткая история химии: Развитие идей и представлений в химии / Пер. с англ. З. Гельмана. СПб.: Амфора. 2000. — 269 с.
2. *Азимов А.* Краткая история биологии. От алхимии до генетики / Пер. с англ. Л. А. Игоревского. — ЗАО Изд-во Центрполиграф, 2002, — 223 с.
3. Большая детская энциклопедия. Химия / Под ред. Б. Д. Степина и Л. Ю. Аликберовой. — М.: Русское энциклопедическое товарищество, 2000. — 640 с.
4. *Волков В. А., Вонский Е. В., Кузнецова Г. И.* Выдающиеся химики мира — М.: Высшая школа, 1991, — 656 с.
5. *Джуа М.* История химии / Пер. с итал. — М.: Мир. 1975. — 480 с.
6. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы / Пер. с англ. — Новосибирск: Наука. Сиб. отделение РАН, 1998. — 334 с.
7. *Лидии Р. А., Аликберова Л. Ю.* Химия: Справочное пособие для старшеклассников и поступающих в вузы. — АСТ-ПРЕСС ШКОЛА, 2002. — 512 с.
8. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. — М.: Мир, 2002. — 292 с.
9. *Соловьев Ю. И.* История химии. — М.: Просвещение. — 396 с.
10. *Соловьев Ю. И.* Эволюция основных теоретических проблем химии. — М.: Наука. 1971. — 379 с.
11. *Соловьев Ю. И., Курашов В. И.* Химия на перекрестке наук; Исторический процесс развития взаимодействия естественнонаучных знаний / Отв. ред. М. А. Ельяшевич. — М.: Наука, 1989. — 192 с. (История науки и техники.)
12. *Степин Б. Д., Аликберова Л. Ю.* Книга по химии для домашнего чтения. — М.: Химия, 1995. — 400 с.
13. *Фигуровский И. А.* История химии: Учеб. пособие для студентов интов по хим. и биол. спец. — М.: Просвещение, 1979. — 311 с.
14. Химическая энциклопедия. В 5 т. / Глав. ред. Кнунянц И. Л., Зефиоров Н. С. — М.: Советская энциклопедия, Большая Российская энциклопедия, 1988-1998.
15. Химия: Энциклопедия химических элементов / Под ред. А. М. Смоленского. — М.: Дрофа, 2000. — 432 с.
16. *Штрубе В.* Пути развития химии. В 2 т. / Пер. с нем. — М.: Мир. — 1984.
17. Энциклопедия для детей. Том 16. Физика. Ч. 2. / Глав. ред. Володин В. А. — М.: Аванта+, 2000. — 432 с.
18. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. / Глав. ред. Володин В. А. — М.: Аванта+, 2000. — 640 с.
19. Я иду на урок химии: Летопись важнейших открытий в химии. XVII-XIX вв.: Книга для учителя. — М.: Издательство «Первое сентября», 1999. — 320 с.

(БИБЛИОТЕКА)

БГУ