

Вильгельмъ Оствальдъ.

ПУТЕВОДНЫЯ НИТИ
ВЪ ХИМИИ.

(Leitlinien der Chemie).

Семь общедоступныхъ лекцій по исторіи химіи.

Переводъ *А. Генерозова* и
Н. Яховскаго

подъ ред. проф. *Н. Н. Худякова.*



МОСКВА.

Типо-литографія В. Рихтеръ, Тверская, Мамонтовскій пер., свой домъ
1908.

Содержаніе.

	<i>Стр.</i>
Лекція первая. Элементы	1
Лекція вторая. Соединительные вѣса и атомы	22
Лекція третья. Законы газовъ и молекулярная гипотеза	46
Лекція четвертая. Изомерія и строеніе	71
Лекція пятая. Электрохимія	102
Лекція шестая. Средство	135
Лекція седьмая. Химическая динамика	165

Отъ переводчиковъ.

Выпуская переводъ *Leitlinien d. Chemie* В. Оствальда, мы считаемъ нужнымъ указать, что названіе книги „Путеводныя нити“, какъ наилучшимъ образомъ выражающее общій характеръ ея, взято было изъ рецензіи С. Созонова въ журналъ *Природа въ Школы* № 3. 1907 г. Кромѣ того, съ единственной цѣлю отчасти помочь читателю при чтеніи этой книги, мы позволили себѣ сдѣлать очень скромныя примѣчанія въ концѣ книги съ ссылками на соответствующія страницы текста.

Рисунокъ на книгѣ представляетъ нѣсколько уменьшенную копію съ журнала, издаваемаго В. Оствальдомъ съ 1902 года, *Annalen d. Naturphilosophie*. Символическая картина по собственному толкованію автора выражаетъ слѣдующее:

Область человѣческаго знанія съ ея производительными силами и ея потребностью развитія можетъ быть представлена болѣе или менѣ широкой полосой земли, которая тинется между полями отдѣльныхъ наукъ, обрабатываемыми съ давнихъ поръ, и между болѣе чѣмъ двухтысячелѣтнимъ лѣсомъ философіи. Правда, эти поля когда то представляли собой участки лѣса, и только практическая необходимость почти вездѣ заставила пустить ихъ подъ обработку. Но связь между ними и первобытнымъ лѣсомъ во многихъ мѣстахъ нарушена; непроходимый кустарникъ діалектики, съ одной стороны, каменистые холмы, непригодные для обработки, съ другой стороны, препятствуютъ ихъ взаимному общенію и во многихъ случаяхъ заставляютъ забывать, что несетъ ихъ одинъ и тотъ же материкъ и одно и тоже солнце даетъ имъ энергію.

Предисловіе автора.

Въ этой книгѣ я сдѣлалъ попытку представить въ сжатомъ видѣ процессъ развитія главнѣйшихъ идей и понятій научной химіи настолько конкретно и независимо отъ внѣшнихъ случайностей, насколько это было для меня возможно. Форма, которая придана книгѣ, именно рядъ лекцій, вытекала изъ того, что содержаніе этой книги мнѣ пришлось прочесть два раза, и притомъ по существу въ томъ же самомъ объемѣ, въ какомъ оно изложено здѣсь. Одинъ разъ это происходило осенью 1905 года въ Institute of Technology въ Бостонѣ, второй разъ въ январѣ 1906 года въ Columbia-Universität въ Нью-Йоркѣ. Тѣмъ не менѣе настоящее нѣмецкое изданіе обработано не по стенограммѣ прочитанныхъ лекцій, но независимо отъ этого было написано съизнова, такъ что оно имѣетъ то преимущество, что тотъ же самый матеріалъ подвергнулся переработкѣ нѣсколько разъ.

Какъ и первоначально, когда эти лекціи предназначались для довольно большого круга слушателей, у которыхъ вообще не предполагалась широкая спеціальная подготовка, такъ и эта нѣмецкая книга имѣетъ въ виду широкій кругъ естественно-научно образованныхъ лицъ, т. е. образованныхъ въ современномъ смыслѣ. Примѣняя тотъ методъ изложенія, при которомъ на первый планъ выдвигается постепенное образованіе и выясненіе общихъ понятій, а не изслѣдованіе отдѣльныхъ фактовъ и ихъ практическія приложенія, я надѣюсь дать нѣкоторый матеріалъ не только въ исторіи химіи, но и въ общей исторіи наукъ. Дѣло въ томъ, что въ каждомъ частномъ случаѣ съ большой правильностью обнаруживается совершенно одинаковый процессъ формированія общихъ понятій: именно, вначалѣ понятіе неизбежно заключаетъ въ себѣ элементы, которые для него несущественны или нецѣлесообразны и которые поэтому устраняются съ теченіемъ времени. При этомъ химикъ невольно напрашивается кар-

тина постепеннаго очищенія вещества путемъ перекристаллизаціи: постороннія составныя части берутъ начало изъ окружающей среды, какой она была въ то время, когда понятіе или вещество впервые приняло твердое состояніе. И такъ же точно, какъ теоретически невозможно приготовить абсолютно чистое вещество, такъ и исторія науки доказываетъ, что полное очищеніе понятій является работой, по существу, не имѣющей конца. На этотъ эмпирически безпрестанно подтверждающійся законъ о недостижимости абсолютнаго въ какой бы то ни было конечной формѣ я смотрю, какъ на одинъ изъ самыхъ цѣнныхъ выводовъ современной исторически обоснованной теоріи познанія.

Что касается специально содержанія этой книги, то я могу замѣтить слѣдующее. Объемъ и форма, какъ они взяты здѣсь, исключаютъ возможность *исчерпывающаго* изложенія исторіи химіи. Тѣмъ не менѣе, чтобы достигъ нѣкоторой законченности и цѣльности, я воспользовался приѣмомъ морфологовъ, которые изучаютъ изслѣдуемую систему съ помощью поперечныхъ разрѣзовъ и путемъ сравненія ихъ между собой дѣлаютъ въ то же время болѣе легкимъ и болѣе полнымъ пониманіе картины въ ея цѣломъ. Каждая изъ семи главъ является однимъ изъ такихъ поперечныхъ разрѣзовъ черезъ химическую науку, и я надѣюсь, что не осталась незатронутой ни одна существенная часть во всей системѣ химіи.

Вильгельмъ Оствальдъ.

Лекція первая.

Элементы.

Уже при самых первых попытках западно-европейской мысли, охватить все разнообразіе окружающаго міра, появляется понятіе, которое впоследствии занимает центральное мѣсто въ химіи, — понятіе объ *элементахъ*. Фалесъ (Thales), основатель іонической натурфилософіи, а, слѣдовательно, и греческой и европейской философіи вообще, выставилъ, какъ общій принципъ своего міровоззрѣнія, положеніе, что все произошло изъ воды. Въ этомъ положеніи заключаются двѣ мысли, во первыхъ, что все существующее не всегда было такимъ, какимъ мы его видимъ сейчасъ, и, во вторыхъ, что разнообразіе всего существующаго можно вывести изъ болѣе простыхъ элементовъ. Эти мысли стали руководящими для дальнѣйшаго развитія науки. Первая мысль играетъ въ настоящее время важную роль въ біологіи, въ которой понятіе о постепенномъ *развитіи* оказалось весьма плодотворнымъ для пониманія имѣющихся фактовъ. Вторая мысль, понятіе объ *элементахъ* или *основномъ веществѣ*, нашла свое примѣненіе въ неорганическихъ наукахъ, химіи и физикѣ. Но въ то время, какъ въ химіи эта мысль уже болѣе стала дѣлать тому назадъ выразилась въ совершенно определенномъ понятіи о химическомъ элементѣ, къ исторіи развитія котораго мы вскорѣ и перейдемъ, въ физикѣ она вылилась въ форму еще болѣе общаго представленія объ основномъ принципѣ, до настоящаго времени пока не вполне признанномъ. Это — понятіе объ *энергіи*, которое мы считаемъ за самое общее, а, слѣдовательно, и самое элементарное; оно сообщаетъ особый характеръ физическимъ наукамъ. Правда, энергія не есть *въсоемное основное вещество*, какъ химическіе элементы, но все же это — *измѣряемая основная величина*, которая, подобно

химическимъ элементамъ, подчиняется закону несозидаемости и неразрушаемости, т. е., *закону сохранения*, съ которымъ, какъ съ основнымъ понятіемъ, мы встрѣчаемся въ каждомъ отдѣлѣ физическихъ наукъ.

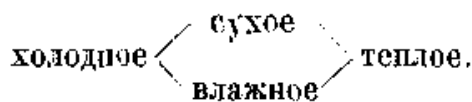
Когда въ какой нибудь наукѣ въ самомъ началѣ ея развитія выставлено руководящее понятіе, то обыкновенно позднѣйшая критика совсѣмъ не занимается вопросомъ, да вѣрно ли и цѣлесообразно ли это понятіе? Напротивъ, въ такихъ первыхъ понятіяхъ заключается что то столь сильно импонирующее своими творческими свойствами, что послѣдующіе изслѣдователи принимаютъ ихъ въ первоначальной формѣ безъ дальнѣйшихъ доказательствъ, и вся критика направляется только на второстепенные вопросы. Въ свою очередь какъ послѣдователи, такъ и оппоненты Фалеса, вовсе не задавались вопросомъ, возможно ли доказать происхожденіе всѣхъ вещей изъ одного только элемента; они признали это безусловно и старались только доказать, что такимъ элементомъ не могла быть *вода*. Такимъ образомъ, за основной принципъ всего существующаго послѣдовательно признавались огонь, духъ, субстанція, явленіе и т. д., и каждый философъ старался доказать, что именно его выраженіе основного понятія Фалеса единственно возможное.

Когда въ послѣдствіе составилось убѣжденіе, что все разнообразіе существующаго врядъ ли могло развиваться изъ одной основной стихіи, то эти монистическія системы сначала замѣняются *дуалистическими*, по которымъ весь міръ признается результатомъ взаимодействія двухъ однородныхъ, но противоположныхъ принциповъ, какъ, напримѣръ, добро и зло, любовь и ненависть. Но затѣмъ и эти дуалистическія системы оказываются недостаточными, и у Аристотеля мы уже встрѣчаемъ, съ одной стороны, нѣкоторое вниманіе къ опытнымъ даннымъ, съ другой, еще большее разнообразіе принциповъ въ видѣ двойного дуализма. Такъ какъ его воззрѣнія играли большую роль въ позднѣйшемъ развитіи понятія объ элементѣ, то мы рассмотримъ ихъ подробнѣе.

Аристотель, имѣвшій очень разнообразныя познанія о природѣ, старался прежде всего показать, что за основанія или элементы естественныхъ вещей слѣдуетъ признать ихъ *общія свойства*, такъ какъ по свойствамъ мы узнаемъ и различаемъ вещи. Поэтому, онъ искалъ свойства, при-

сущія въёмъ вещамъ, и думаль, что нашель ихъ въ *теплоту* и *холодъ*, *сухости* и *влажности*. Эти свойства попарно противоположны другъ другу и потому удовлетворяють сильно развитой потребности въ симметріи, которую мы встрѣчаемъ почти у всѣхъ философовъ, начиная съ Аристотеля и кончая Кантомъ съ его таблицами категорій.

Соединяя попарно эти свойства, мы получаемъ по правиламъ комбинацій шесть паръ. Но изъ нихъ двѣ пары комбинацій отпадаютъ, такъ какъ онѣ представляютъ несовмѣстимыя соединенія двухъ прямо противоположныхъ другъ другу свойствъ; остаются, слѣдовательно, четыре пары, какъ это видно на слѣдующемъ чертежѣ:



За типическое сочетаніе холоднаго и влажнаго Аристотель принимаетъ—*воду*, холоднаго и сухого—*землю*, типомъ влажнаго и тёплаго является—*воздухъ*, сухого и тёплаго—*огонь*.

Вотъ каково теоретическое происхожденіе четырехъ Аристотелевскихъ или перипатетическихъ элементовъ, которые сыграли такую большую роль въ натурфилософскихъ воззрѣніяхъ среднихъ вѣковъ. Какъ мы видимъ, это вовсе не есть элементы въ тѣнерешнемъ смыслѣ, т. е., это не есть *вещества*, изъ которыхъ могли произойти или получиться всѣ другія вещества. За элементы признавались опредѣленные *свойства*, и четыре названныя стихіи оказывались только представителями этихъ свойствъ въ ихъ простѣйшихъ комбинаціяхъ. Посредствомъ различныхъ степеней развитія этихъ свойствъ въ различныхъ вещахъ могло быть до нѣкоторой степени выражено дѣйствительное разнообразіе природы, — насколько полно, это должно было рѣшить позднѣйшее изученіе.

Это позднѣйшее изслѣдованіе, которое послѣ паденія греческо-римской культуры было предпринято арабами, прежде всего показало, что сдѣланный Аристотелемъ выборъ элементарныхъ свойствъ былъ неудаченъ. Химическіе опыты выдвигали совсѣмъ другіе естественные классы, прежде всего *металлы*, которые по своей технической и экономической

важности требовали себя мѣста въ научной системѣ. Поэтому арабскіе естествоиспытатели отказались отъ красивой Аристотелевской симметріи и стали искать болѣе совершеннаго выраженія своихъ знаній путемъ выбора другихъ типовъ. Представителемъ металлической сущности была признана *ртуть*, представителемъ другого весьма важнаго свойства, *способности горѣть—сѣра*. Землю по прежнему признають цѣлесообразнымъ типомъ не-металлическихъ минераловъ и прибавляютъ новый элементъ—*соль*, какъ выразитель растворимости въ водѣ и дѣйствія на вкусъ и на другія вещества. Но при этихъ и подобныхъ системахъ всегда указывалось на то, что названные элементы надо строго различать отъ дѣйствительныхъ веществъ того же имени, и что „философскія“ сѣра и ртуть отнюдь нельзя смѣшивать съ обыкновенными сѣрой и ртутью.

Эту научную точку зрѣнія, согласно которой свойства разсматривались, какъ элементы, не нужно забывать, если мы желаемъ понять ходъ развитія, который приняла химія въ то время. Какъ извѣстно, химиковъ того времени увлекала мысль объ искусствственномъ полученіи золота изъ неблагородныхъ и дешевыхъ металловъ. Теперь мы привыкли смотрѣть на это экспериментальное труженничество среднихъ вѣковъ съ пренебреженіемъ, какъ на неостижимое умственное затменіе; однако мы имѣемъ на это такъ-же мало права, какъ и на отрицательное отношеніе, напримѣръ, къ современнымъ попыткамъ искусственнаго полученія бѣлковыхъ веществъ. Дѣло въ томъ, что съ точки зрѣнія господствовавшей въ то время теоріи считалось вполне возможнымъ придать данному веществу путемъ подходящихъ операций какія угодно свойства, подобно тому, какъ теперь мы считаемъ возможнымъ каждый элементъ соединить со всякимъ другимъ. Только опыты нѣсколькихъ столѣтій привели къ заключенію, что такое превращеніе одного металла въ другой невозможно. Это—просто фактъ непосредственнаго *опыта*, тѣмъ самымъ не имѣющій никакого отношенія къ логическимъ, апріорнымъ соображеніямъ; искусственное приготовленіе золота было для науки того времени такой же технической задачей, какою въ настоящее время является искусственное приготовленіе брилліантовъ.

Философскій камень для превращенія съ его помощью

благородныхъ металловъ въ золото, играетъ въ исторіи химіи ту же роль, какую въ исторіи физики попытки плодотворенія Perpetuum mobile. Подобно тому какъ чисто опытнымъ путемъ убѣдились въ невозможности Perpetuum mobile и пришли къ открытію закона сохранения энергіи, который является самымъ важнымъ результатомъ физики XIX-аго столѣтія, такъ и чисто опытное признаніе невозможности превращенія металловъ привело къ закону сохранения элементовъ. Этотъ законъ тоже является основнымъ закономъ химіи и, какъ таковой, имѣетъ весьма большое значеніе для систематики химическихъ соединений; однако такого общаго значенія, какъ законъ сохранения энергіи, онъ еще не получалъ и врядъ ли получитъ.

Наряду съ безплодными стараніями алхимиковъ, шли улучшения въ горномъ дѣлѣ, въ стекольномъ производствѣ и другихъ производствахъ, основанныхъ на примѣненіи химіи. Съ другой стороны, врачи обратили вниманіе на сильное дѣйствіе нѣкоторыхъ неорганическихъ препаратовъ, особенно соединений ртути и сурьмы, и, такимъ образомъ, химическія познанія стали быстро накапливаться съ разныхъ сторонъ. Но мѣрѣ накопленія этихъ фактовъ, даже болѣе совершенное понятіе арабскихъ химиковъ объ элементахъ оказывалось все болѣе и болѣе неудовлетворительнымъ. Попытки сдѣлать это понятіе болѣе соответствующимъ новымъ фактамъ шли сначала тѣмъ же путемъ, какъ и прежнія, т. е., сохраняя старое понятіе, старались нѣсколько лучше приспособить его къ фактамъ, такъ, на примѣръ, стали отличать жирную и стекловидную землю отъ обыкновенной. Но рядомъ съ этимъ подготовлялось новое возрѣніе, на которое неотразимо наталкивались опыты. Мало по малу узнавались группы близкихъ веществъ, которыя можно было вывести изъ одного даннаго вещества, или заставить ихъ превращаться въ него, и въ этихъ группахъ видѣли естественныя семейства. Видѣтъ съ этимъ было признано, что не всякому веществу можно сообщить какія угодно свойства, такъ какъ послѣднія зависятъ исключительно отъ того, изъ какихъ веществъ исходятъ. Поэтому уже нельзя было разсматривать свойства, какъ элементы или принципы, изъ которыхъ можно составлять вещества, но надо было въ *самыхъ веществахъ* искать эти элементы или принципы, отъ которыхъ зависятъ свойства продуктовъ.

Такимъ образомъ, понятіе объ элементѣ все болѣе превращалось изъ понятія объ абстрактныхъ свойствахъ въ понятіе о конкретномъ веществѣ. Въ исторіи химіи Робертъ Бойль, (Robert Boyle, 1627—1691 г.), является первымъ изслѣдователемъ, который въ своемъ, сдѣлавшемъ эпоху и превратившемся въ настольную книгу, сочиненіи „*Chymista scepticus*“ высказалъ основное положеніе, что за элементы нужно признавать не свойства, а вещества, притомъ такія, которыя нельзя разложить, но изъ которыхъ можно составлять другія вещества. Новѣйшія историческія изслѣдованія показали, что подобныя мысли были высказаны еще двадцатью пятью годами раньше Бойля гамбургскимъ ректоромъ Юнгіусомъ (Jungius), но тогда они оказали значительно меньше вліяніе на его современниковъ, работавшихъ въ этой же области науки.

Этотъ результатъ очень цѣненъ. Когда создалось понятіе о сложномъ составѣ извѣстныхъ веществъ, когда было доказано, что киноварь, напиритъ, можетъ быть не только получена изъ сѣры и ртути, но и можетъ быть превращена или „разложена“ на сѣру и ртуть, то этимъ была не только установлена весьма важная *генетическая* связь между различными веществами, но была подготовлена также и почва для представленія о *количественныхъ* соотношеніяхъ, которое впоследствии оказало такое большое вліяніе на дальнѣйшее развитіе химіи. Если дѣлить исторію химіи на періоды, то намѣченную Юнгіусомъ и Бойлемъ точку зрѣнія нужно признать за истинное начало новой химіи.

Законъ, лежащій въ основѣ этихъ новыхъ приобретений химической науки, очень долго не находилъ себѣ полного выраженія, хотя постепенно признавался практически. Точно также и въ позднѣйшее время законъ этотъ принимался молчаливо, безъ особой формулировки, и только въ новѣйшее время его высказываютъ вполне определенно. Мы назовемъ этотъ законъ закономъ *сохраненія элементовъ*. Онъ заключается въ слѣдующемъ: если даны какіе нибудь химическія вещества, и мы опредѣлили элементы этихъ веществъ по качеству и количеству, то никакіе факторы не въ состояніи измѣнить качество и количество этихъ элементовъ въ веществѣ. Другими словами: *элементарный анализъ* любой химической системы даетъ всегда одинаковые результаты, какіе бы физическіе или химическіе процессы ни происходили внутри этой системы.

Очевидно, что такое положеніе представляет собою сильное ограниченіе существовавшихъ до тѣхъ поръ представлений о свойствахъ веществъ. Какъ мы видѣли, эти представления основывались на предположеніи, что каждому веществу путемъ подходящихъ операций можно придать любое свойство. Но какъ разъ изслѣдованія алхимиковъ доказали, что искусственное приготовленіе золота невозможно, и привели къ убѣжденію, что для полученія этого вещества должны быть взяты только вполнѣ опредѣленные другія вещества, а именно, такія, которыя впоследствии были признаны соединеніями золота, и никакія другія.

Медленная выработка такихъ взглядовъ началась приблизительно около половины семнадцатаго столѣтія и явилась прямымъ слѣдствіемъ накопленія экспериментальныхъ данныхъ о химическихъ явленіяхъ. Возможность обратнаго полученія благородныхъ металловъ, какъ серебра и золота изъ ихъ продуктовъ превращенія, напримѣръ, изъ ихъ растворовъ въ кислотахъ, имѣла особенно много значенія не только въ смыслѣ выработки этого общаго воззрѣнія, но и въ томъ, что названные металлы, несмотря на ихъ видимое исчезновеніе въ продуктахъ превращенія, все-таки принимались *существующими* въ нихъ. Ванъ Гельмонтъ (Van Helmont, 1577 — 1644) много разъ высказывался въ этомъ смыслѣ, причемъ указывалъ, что получаемое обратно количество металла равно тому, которое было взято для опыта. Такъ, напримѣръ, онъ доказалъ, что изъ кремнезема и поташа можно сплавить стекло и, разложивъ послѣднее кислотами, опять получить первоначальное количество кремнезема.

Въ этомъ же направленіи работали Глауберъ, Сильвиусъ де ле Бое и другіе, а всѣ результаты увеличивающихся химическихъ познаній были, какъ уже упомянуто, обобщены Бойлемъ. Понятно, что съ этимъ развитіемъ химіи связано и первое появленіе *аналитической химіи* въ современномъ смыслѣ. Только послѣ того, какъ убѣдились, что различныя вещества сообщаютъ продуктамъ, приготовленнымъ изъ нихъ (напримѣръ, ихъ растворамъ въ водѣ или кислотахъ) совершенно опредѣленные, зависяція отъ природы этихъ первоначальныхъ веществъ, свойства, только тогда могла быть рѣчь о томъ, чтобы узнавать присутствіе веществъ по такимъ свойствамъ.

При тогдашнемъ младенческомъ состояннн науки нельзя было и ожидать, чтобы эти открытiя были сразу выражены въ чистой и общей формѣ и, дѣйствительно, сначала они вылились въ достаточно произвольную форму атомистической или корпускулярной гипотезы, приверженцемъ которой былъ и Бойль. Если предположить, что химическiя соединенiя получаются черезъ сложене элементарныхъ атомовъ, такъ что „природа“ этихъ послѣднихъ не измѣняется отъ взаимнаго соединенiя, то надо ожидать, что полученiе ихъ въ непосредственной формѣ возможно только изъ такихъ сложныхъ атомовъ, въ которыхъ находятся атомы опредѣленныхъ элементовъ, а съ другой стороны, что никакое произвольное измѣненiе во взаимномъ отношенiи этихъ элементарныхъ атомовъ не можетъ измѣнить ихъ природы и числа.

Въ этихъ взглядахъ мы видимъ первое влiяние гипотетическихкихъ представлений о строенiи „матерiи“, т. е., комплексовъ, одаренныхъ вѣсомъ и объемомъ, на пониманiе дѣйствующихъ въ нихъ законовъ. Все позднѣйшее развитiе химической науки находилось подъ влiянемъ этихъ воззрѣнiй, и большинство изслѣдователей никакъ не могло отказаться отъ такихъ гипотетическихкихъ предположенiй, хотя неточность такого способа мысленiя и очевидна. *Наглядность* этихъ гипотезъ всегда выставлялась ихъ приверженцами, какъ ихъ несомнѣнное преимущество. Другими словами, принималось, что формулированiе закономерностей соответствующихъ явленiй въ терминахъ ежедневнаго геометрическаго и механическаго опыта гораздо проще, чѣмъ болѣе абстрактное выраженiе ихъ безъ всякихъ гипотезъ. Однако, это соображенiе напоминаетъ тотъ путь развитiя, который проходитъ каждый изъ насъ, на примѣрѣ, по отношенiю къ счету. Сначала, кажется, что для наглядности нельзя обойтись безъ пальцевъ, и малограмотные русскiе торговцы весьма точно и быстро производятъ довольно запутанныя вычисленiя съ помощью нагляднаго вспомогательнаго средства: счетовъ. Но кто вполнѣ освоился съ болѣе абстрактными и общими способами счисленiя, тотъ при болѣе трудныхъ задачахъ, и особенно по отношенiю къ новымъ проблемамъ, все-таки окажется болѣе активнымъ и значить, болѣе производительнымъ работникомъ.

Отъ вниманiя Бойля не ускользнуло довольно слабое мѣсто атомистической теорiи, заключающееся въ томъ, что,

если атомы сохраняются безъ измѣненія въ ихъ соединеніяхъ, то свойства этихъ послѣднихъ, какъ слѣдовало бы ожидать, будутъ представлять сумму или среднее пропорціональное изъ свойствъ элементовъ. Что Бойль дѣйствительно дѣлалъ такой выводъ изъ принятой имъ гипотезы, это показываетъ не разъ выражаемое имъ удивленіе по поводу отсутствія въ реальныхъ химическихъ процессахъ такихъ отношеній. Такъ, напримѣръ, его удивляетъ исчезновеніе, при соединеніи кислотъ и оснований, въ соляхъ, отличительныхъ свойствъ ихъ составныхъ частей.

Этотъ камень преткновенія въ атомистической гипотезѣ не устраненъ и до сихъ поръ, хотя мы теперь настолько привыкли къ противорѣчію, что почти не замѣчаемъ его. Мы удовлетворяемся общими утвержденіями, что свойства вещества какимъ-нибудь образомъ могутъ обуславливаться измѣняющимися движеніями и колебаніями атомовъ, а соединеніе многихъ атомовъ между собой измѣняетъ ихъ индивидуальныя движенія. Но къ какимъ-нибудь точнымъ или общимъ результатамъ такія разсужденія до сихъ поръ не привели.

Одновременно съ установленіемъ и выясненіемъ понятія объ элементѣ, выяснялось и понятіе о *веществѣ*. Въ философіи Аристотеля вещество или матерія было чѣмъ то индифферентнымъ, съ самыми различными въ зависимости отъ условій свойствами. Выяснившаяся эмпирическая невозможность изъ однихъ какихъ-нибудь веществъ получать любыя другія, въ связи съ наличностью опредѣленныхъ границъ къ этому отношенію, обнаружила, что между веществомъ и свойствомъ существуетъ тѣсная связь: качество вещества обуславливаетъ и характеръ свойства.

Нѣтъ никакого сомнѣнія въ томъ, что первоначально химическіе виды, которые стали различать еще въ доисторическія времена и соответственно этому давали имъ разные названія, различались не рѣзко и не точно, вродѣ того, какъ различаются виды растений и животныхъ. Напримѣръ, еще римляне считали свинецъ и олово одинаковыми, и Плиній описывалъ ихъ подъ названіемъ „чернаго“ и „бллаго-свинца“, какъ небольшія разновидности одного и того же вещества.

До чего трудно было распознать тождество однихъ и тѣхъ

же веществъ, полученныхъ различными способами, равно какъ и установить различіе между аналогичными веществами, въ этомъ отношеніи хорошей примѣръ даетъ исторія углекислыхъ щелочей. До начала XVIII-го столѣтія углекислый калий обозначается различными названіями, смотря по тому, получался ли онъ изъ золы, вишняго камня или селитры. Наоборотъ, сода и поташъ съ ихъ почти одинаковыми реакціями считались веществами безъ существенныхъ различій, и только Сталь случайно обнаружилъ, что въ поваренной соли находится, повидимому, другое основаніе, чѣмъ въ поташѣ, потому что, полученные изъ нихъ соли одинаковыхъ кислотъ имѣли различныя формы кристалловъ и различную растворимость въ водѣ. Въ этомъ мы должны видѣть первый проблескъ той общей мысли, что различныя вещества характеризуются различными свойствами, и притомъ такъ, что опредѣленные свойства въ однихъ и тѣхъ же веществахъ встрѣчаются въ одинаковой формѣ и степени, совершенно независимо отъ способа полученія веществъ.

Конечно, еще многого не хватало для признанія специфически индивидуальнаго характера этихъ свойствъ. Напротивъ, мы находимъ много указаній на то, что въ зависимости отъ способа полученія даже элементарныхъ веществъ, каковы золото, желѣзо, олово, въ нихъ самихъ предполагалось такія же качественныя различія, какъ въ хлѣбѣ, винѣ и другихъ по любымъ рецептамъ приготовляемыхъ продуктахъ. Когда и какъ возникло общее признаніе, что эти различія химическихъ веществъ происходятъ отъ примѣси въ незначительномъ количествѣ другихъ веществъ, и что свойства получаемыхъ соединений тѣмъ независимѣе отъ способа ихъ полученія, чѣмъ тщательнѣе устранены такія постороннія вещества, этотъ вопросъ до сихъ поръ не подвергался подробному историческому изслѣдованію. Во всякомъ случаѣ, это воззрѣніе уже существовало въ концѣ XVIII вѣка, такъ какъ въ это время комиссія Французской республики по работкѣ мѣры и вѣсовъ опредѣлила граммъ, какъ вѣсъ одного кубическаго сантиметра чистой воды при $+ 4^{\circ} \text{C}$; слѣдовательно, члены этой комисіи не сомнѣвались въ томъ, что этотъ вѣсъ будетъ всегда одинаковъ, независимо отъ того, какимъ способомъ приготовлена чистая вода.

Развитіе этой мысли было равносильно развитію понятія

о различіи между *растворами* и *чистымъ веществомъ*. Правда, и до нынѣ это различіе является наполовину безсознательнымъ въ химической практикѣ, и окончательное установленіе соответствующихъ понятій принадлежатъ только новѣйшему времени. Однако, уже болѣе полу столѣтія всякій занимающійся органической химіей считаетъ свой вновь открытый препаратъ „нечистымъ“ до тѣхъ поръ, пока онъ можетъ наблюдать измѣненіе точки кипѣнія при фракціонированной дистилляціи или измѣненіе точки плавленія при фракціонированной кристаллизаціи. Но мысль, что такая измѣняемость свойствъ есть специфическій признакъ растворовъ, а ихъ неизмѣняемость признакъ чистыхъ веществъ, эта мысль высказывалась менѣе часто и опредѣленно, чѣмъ это требовалось важностью предмета. Это положеніе относится къ числу „само собою понятныхъ“, надъ которыми обыкновенно не считаютъ нужнымъ задумываться глубже.

А эти соображенія приводятъ насъ уже къ современному міровоззрѣнію. Прежде чѣмъ владѣться въ него, укажемъ еще на другія направленія мысли, оказавшія влияние на образованіе современныхъ понятій объ элементахъ и соединеніяхъ. Такъ, слѣдуетъ остановиться на опытахъ, имѣвшихъ цѣлью выразить въ формѣ общихъ законовъ принципиально признанную взаимную зависимость веществъ, касающуюся ихъ полученія и превращенія.

Большой шагъ впередъ въ познаніи взаимныхъ отношеній между веществами былъ сдѣланъ созданіемъ *теоріи горѣнія*. Опытъ показалъ, что путемъ химическихъ реакцій известному веществу можно сообщить способность къ горѣнію, а также лишить его этой способности. Уголь, который самъ горитъ, придаетъ способность горѣть многимъ веществамъ, особенно „окислямъ металловъ“, что связано съ одновременнымъ появленіемъ металлическихъ свойствъ. При этомъ самъ уголь исчезаетъ или уменьшается. Согласно привычкѣ всегда отыскивать вещественнаго носителя опредѣленнаго свойства, существованіе такового было допущено, и онъ былъ названъ *флогистономъ*. Какъ известно, это ученіе было подготовлено Бехеромъ (J. J. Becher), а Сталемъ (G. E. Stahl, 1660 до 1734 г.) развито во всѣхъ подробностяхъ, благодаря чему въ первый разъ и была создана рациональ-

ная система, охватывавшая и систематизировавшая большую часть веществъ, считавшихся тогда наиболѣе важными.

Въ настоящее время теорія флогистона часто признается за непонятную бессмыслицу, хотя противъ этого распространеннаго мнѣнія высказались авторитетные голоса, указывавшіе на большое значеніе этой теоріи. Правда, высказываемая иногда мысль, что представленіе о флогистонѣ имѣеть для насъ значеніе предварительнаго понятія объ энергіи, должна быть отклонена, какъ заходящая слишкомъ далеко; но все-таки эта теорія была первымъ объясненіемъ такихъ важныхъ понятій, какъ *окисленіе* и *возстановленіе*, и тѣмъ самымъ навсегда сдѣлала ихъ достояніемъ науки. Сравнительно мало значенія имѣлъ тотъ фактъ, что матеріалистическое воззрѣніе, которое вообще тогда было еще очень неопредѣленнымъ, сначала было направлено въ прямо противоположную сторону. Ежедневное наблюденіе исчезновенія горящаго дерева, масла и т. п. дѣлало самымъ естественнымъ предположеніе, что при *горѣніи* что то *уничтожается*. Самое же главное было въ пониманіи того, что здѣсь дѣло идетъ объ общихъ и противоположныхъ явленіяхъ, сгораніи и возсозданіи или окисленіи и возстановленіи, а эти факты были отлично выражены въ теоріи флогистона. Такъ смотрѣли на дѣло и современники; дѣйствительно, открывшіе кислородъ Швеле и Пристлей, оба настоящіе экспериментальные изслѣдователи, въ теченіи всей своей жизни были приверженцами теоріи флогистона, въ которой они нашли, слѣдовательно, вполне удовлетворяющую ихъ руководящую нить для своихъ экспериментальныхъ работъ.

И только при дальнѣйшемъ развитіи науки, когда были изслѣдованы *вѣсовыя отношенія* взаимно реагирующихъ веществъ, возникли серьезныя затрудненія для теоріи флогистона. Эта теорія признавала, что окиси металловъ суть простѣйшія вещества, которые при соединеніи съ флогистономъ переходятъ въ металлы; если же отнять отъ нихъ флогистонъ, то они опять превращаются въ окиси. Однако, оказалось, что окиси металловъ вѣсятъ больше, чѣмъ тѣ металлы, изъ которыхъ они были получены. Этотъ фактъ былъ установленъ уже въ 1669 г. Майовымъ (Mayow) и объясненъ соединеніемъ металловъ со „Spiritus nitro-aeris“ или съ газомъ, полученнымъ изъ селитры, но опыты

и наблюдёнія этого рано умершаго изслѣдователя не обратили на себя вниманія. Послѣ того, какъ Шееле и Пристлей приготовили кислородъ и описали его свойства, Лавуазье въ концѣ XVIII вѣка могъ заняться пересмотромъ основной мысли теоріи флогистона и объяснить образованіе окисей, какъ соединеніе съ кислородомъ, а полученіе чистыхъ металловъ, какъ результатъ потери кислорода. Затѣмъ Лавуазье показалъ, что и при сгораніи не-металлическихъ веществъ, каковы сѣра и фосфоръ, замѣчается увеличеніе вѣса, и такимъ образомъ онъ доказалъ всеобщность своей теоріи горѣнія.

Какъ ни важенъ этотъ шагъ, но все-таки его значеніе обыкновенно преувеличиваютъ, такъ какъ самое важное, систематика реакцій горѣнія, была уже дана теоріей флогистона; теперь оставалось только просто расположить въ обратномъ порядкѣ прежнія положенія, поскольку они касались возрѣній на соединеніе и разложеніе. Конечно, для того, чтобы рѣшиться на такую реформу, переворачивающую всѣ привычныя возрѣнія, требуется значительная степенъ духовной свободы, и эту славу Лавуазье вполне заслужилъ. Кроме того, онъ вмѣстѣ съ нѣкоторыми своими современниками и сотрудниками вскорѣ выработалъ соответствующую новымъ взглядамъ систематику и номенклатуру и, благодаря своему методическому таланту, сильно содѣйствовалъ быстрому ихъ распространенію.

Таблица химическихъ элементовъ Лавуазье, хотя и имѣетъ въ общемъ большое сходство съ теперешней (за исключеніемъ конечно открытыхъ послѣ того новыхъ элементовъ), однако въ ней, какъ остатокъ старыхъ возрѣній, сохранились, кроме вѣсомыхъ элементовъ, еще „невѣсомые“ *теплородъ* и *свѣтородъ*. Такъ, напримѣръ, Лавуазье считалъ кислородъ, о которомъ мы знаемъ, что это газъ, не за элементъ, но за соединеніе элементарнаго кислорода съ тепло-родомъ, точно также и всѣ газы онъ считалъ за соединеніе простыхъ веществъ съ тепло-родомъ.

Эти взгляды теперь оставлены, но они содержатъ въ себѣ весьма цѣнную составную часть вполне современнаго характера, а именно они до извѣстной степени считаются съ энергетическими отношеніями. Дѣло въ томъ, что всѣ тѣла, переходя въ газообразную форму, должны при этомъ поглощать

большія количества энергии и, конечно, слѣдуетъ какимъ нибудь образомъ отмѣчать это обстоятельство, для котораго теперешняя химія еще не нашла простаго приѣма въ своихъ формулахъ.

Заслуживаетъ большого вниманія то психологическое явленіе, которое, несмотря на всю его неожиданность, замѣчается, какъ нѣчто общее, при всѣхъ значительныхъ успѣхахъ науки. Лавуазье пришелъ къ созданію своей теоріи горѣнія, обративши вниманіе на *вѣсовыя отношенія* при химическихъ реакціяхъ; хотя Лавуазье, не безусловно первый, выразилъ законъ сохранения вѣса, по которому никакіе физическіе или химическіе процессы не могутъ измѣнить вѣса **какого-либо тѣла**, если только оно совершенно изолировано, т. е., защищено отъ доступа постороннихъ и отъ потери собственныхъ вѣсовыхъ частицъ вещества, но именно онъ ясно сознавалъ громадное значеніе этого закона для пониманія химическихъ явленій; вся его борьба съ теоріей флогистона основана на несомнѣстности ея съ этимъ закономъ. Съ другой стороны, представленіе Лавуазье о химическомъ элементѣ всецѣло основывается на этомъ законѣ; элементъ—вещество, которое нельзя разложить на болѣе простые вещества. Но какъ убѣдиться, получивши химическимъ путемъ изъ вещества *A* вещество *B*, какое изъ нихъ является болѣе простымъ и какое болѣе сложнымъ? Исключительно руководствуясь тѣмъ, что изъ простаго вещества могутъ образоваться только такіе химическіе продукты, которые вѣсятъ больше, чѣмъ оно само, а каждый продуктъ изъ сложнаго вещества вѣситъ тѣмъ меньше, чѣмъ онъ проще. Если *A* при всѣхъ превращеніяхъ увеличиваетъ свой вѣсъ, значитъ, это—элементъ. Итакъ, вѣсъ есть необходимая составная часть понятія объ элементѣ. И все таки авторъ этого понятія вводитъ рядомъ съ вѣсовыми элементами еще и *невѣсомые* и, такимъ образомъ, самъ себя ставитъ въ противорѣчіе съ своими собственными мыслями!

Какъ это ни кажется страннымъ, даже невозможнымъ, тѣмъ не менѣе такого рода явленіе повторяется постоянно. Всегда оказывается, — и мы дальше не разъ будемъ имѣть случай опять наблюдать это, — что, именно, самый послѣдній шагъ, который вполне завершалъ бы новую мысль и ставилъ бы ее въ полную противоположность со старой,

не дѣлается авторомъ этой новой мысли. Получается впечатлѣніе, что какъ будто напряженіе при первой выработкѣ новой мысли было такъ велико, что у автора ея уже не остается больше силы, чтобы устранить послѣднія шероховатости и остатки стараго ученія. Такимъ образомъ, отъ стараго круга мыслей, который долженъ былъ бы смѣниться новымъ, остаются пережитки, относительно которыхъ потомъ нельзя понять, какимъ образомъ ихъ могъ проглядѣть великій реформаторъ.

Какъ такой персяптокъ разрушеннаго Лавуазье ученія о качественныхъ элементахъ, мы можемъ разсматривать атавистическое появленіе невѣсомыхъ элементовъ въ таблицѣ Лавуазье. Эти невѣсомые элементы сохраняютъ свое существованіе до XIX вѣка; такъ, на примѣръ, мы съ ними встрѣчаемся еще въ первыхъ изданіяхъ учебника химіи Гмелина. Молчаливо, но окончательно они устранены были Берцеліусомъ, въ системѣ котораго они не могли найтн себѣ мѣста, такъ какъ не имѣли ни атомнаго, ни соединительнаго вѣса. Однако, этимъ мы затрачиваемъ рядъ мыслей, которыми займемся позднѣе.

Итакъ, Лавуазье ввелъ то понятіе о химическомъ элементѣ, которое потомъ господствовало безъ измѣненій въ теченіи цѣлаго столѣтія. Если мы будемъ стоять на точкѣ зрѣнія чистаго опыта, то мы опредѣлимъ элементъ, какъ такое *вещество, которое при всѣхъ химическихъ измѣненіяхъ, какія бы оно не претерпѣвало, всегда увеличиваетъ свой вѣсъ* *).

Замѣчательная особенность этого опредѣленія та, что оно не даетъ никакихъ абсолютныхъ признаковъ элемента, потому что, хотя бы до сихъ поръ химическія превращенія для какого-нибудь вещества были извѣстны только при условіи увеличенія вѣса, т. е., *соединенія*, то вѣдь этимъ не отрицается возможность, что при помощи новыхъ средствъ намъ удастся вызвать превращенія этого элемента съ образованіемъ продукта, вѣсящаго меньше (наряду съ однимъ или нѣсколькими другими продуктами), или *разложенія*.

*) Ради осторожности можно прибавить: „или сохраняетъ его безъ измѣненія“. Этимъ опредѣленіемъ покрываются аллотропическія измѣненія состоянія элементовъ, на примѣръ, превращеніе желтаго фосфора въ красный.

Такъ, Лавуазье считалъ щелочи, какъ и металлы, только временными элементами, разложеніе которыхъ въ будущемъ онъ считалъ весьма вѣроятнымъ. Относительно щелочей это предположеніе скоро подтвердилось, а относительно металловъ нѣтъ¹.

Другимъ путемъ мы доходимъ до опредѣленія элемента, если довести до конца мысль, основывающуюся на различіи между чистымъ веществомъ и растворомъ. Нужныя для этого понятія были установлены главнымъ образомъ работами новаго времени.

Главное понятіе, имѣющее тутъ примѣненіе, это понятіе о *фазахъ*. Подъ фазой подразумѣваютъ такую часть какой-нибудь системы веществъ, которая повсюду имѣетъ одинаковыя специфическія свойства. Такимъ образомъ, понятіе фаза охватываетъ понятія и чистаго вещества и раствора. Напримѣръ, насыщенный соляной растворъ, въ которомъ на днѣ находится нерастворившаяся соль, есть система двухъ-фазная: растворъ представляетъ собой одну фазу, твердая соль—другую. При этомъ безразлично образуетъ ли фаза одну сплошную массу или состоитъ изъ любого числа частичекъ, зернышекъ или капель; каждая часть, въ которой наблюдаются одинаковыя свойства, принадлежитъ къ одной и той же фазѣ. Поэтому вода, въ которой плаваютъ куски льда, состоитъ изъ *двухъ* фазъ. Химикъ склоненъ не замѣчать здѣсь различія, такъ какъ вода и ледъ есть „одно и тоже“ вещество. Тѣмъ не менѣе ледъ имѣетъ иную плотность, чѣмъ вода, иное состояніе², иную теплоемкость и т. д., значить, соотвѣтственно приведенному выше опредѣленію, его нужно рассматривать, какъ особую фазу. Съ другой стороны, стаканъ чаю съ ромомъ, который въ глазахъ химика является очень сложной системой, представляетъ собой одну фазу, такъ какъ эта жидкость вездѣ имѣетъ одинаковыя свойства (конечно, въ томъ случаѣ, если жидкость хорошо перемѣшана).

Понятіе о фазѣ, введеніемъ котораго мы обязаны Вилларду Дж. Ббсу (1839—1902 г.), даетъ намъ средство опредѣлить различіе между чистымъ веществомъ и растворомъ, совершенно независимо отъ всѣхъ представленій о химическихъ соединеніяхъ и разложеніяхъ. Вообще, мы можемъ, особенно, измѣняя давленіе или температуру, достиг-

путь того, что одна фаза начинает образовывать другую. Такъ, наприимѣръ, понижая температуру воды, мы можемъ вызвать образованіе льда, уменьшая давленіе—вызвать образованіе пара; въ обоихъ случаяхъ мы наблюдаемъ образованіе новой фазы. Въ общемъ существуетъ совершенно опредѣленное соотношеніе между двумя величинами, давленіемъ и температурой, при которыхъ эта вторая фаза можетъ существовать наряду съ первой; таковы точки замерзанія и кипѣнія воды при атмосферномъ давленіи. Доставляя или отводя тепло, или измѣняя объемъ, мы можемъ постепенно перевести ранѣе существовавшую фазу въ новую. Здѣсь возможны два случая. Или переходъ удается совершить до конца при *постоянныхъ* давленіи и температурѣ, или же приходится постоянно *измѣнять* одну изъ этихъ величинъ, если мы желаемъ довести превращеніе до конца. Фазу перваго рода мы называемъ *чистымъ веществомъ*, фазу второго рода—*растворомъ*. Такъ, чистая вода при постоянной температурѣ, именно 0° , переходитъ въ ледъ, (при чемъ давленіе должно оставаться тоже постояннымъ), между тѣмъ, какъ морская вода должна быть охлаждаема все больше и больше, если мы желаемъ вызвать продолжающееся выдѣленіе льда. Точно также и точка кипѣнія (при атмосферномъ давленіи) чистой воды остается постоянной, до тѣхъ поръ пока она ни выкипитъ до послѣдней капли, а точка кипѣнія морской воды поднимается все выше и выше, по мѣрѣ того, какъ вода испаряется все больше и больше *).

Далѣе, общеизвѣстно наблюденіе, что растворы можно путемъ переведенія ихъ въ другія фазы и послѣдовательной обработки этихъ послѣднихъ въ концѣ концовъ перевести въ два или больше чистыхъ вещества. Этотъ процессъ, смотря по роду появляющейся здѣсь фазы, называется фракціонированной дестилляціей или кристаллизаціей, и

*) При дальнѣйшемъ раздѣленіи фазъ изъ морской воды въ обоихъ случаяхъ въ концѣ концовъ выдѣляется новая третья фаза, а именно, твердая соль. Это явленіе наблюдается также только у растворовъ и никогда не бываетъ у чистыхъ веществъ. Но, такъ какъ оно происходитъ необязательно, то его нельзя использовать для общаго опредѣленія растворовъ. Однако опредѣленіе элемента у L в u а а е въ сущности сводится къ этому явленію, такъ какъ образовалось ли новое вещество, это можно узнать только по ~~образованію новой~~ (по большей части твердой) фазы.

известно, что всѣ химическія операція раздѣленія и очищенія сводятся къ такому раздѣленію фазъ. Если представить себѣ всѣ тѣла, встрѣчающіяся въ природѣ, раздѣленными, поскольку они представляютъ собою механическія смѣси, по ихъ свойствамъ на существующія въ нихъ однородныя фазы, а изъ этихъ фазъ, поскольку онѣ представляютъ собой растворы, выдѣлить соответствующія чистыя вещества (ихъ „составныя части“), то мы будемъ имѣть одни только чистыя вещества.

Однако, чистое вещество не при всякомъ давленіи и температурѣ остается таковымъ. Окись ртути, напримѣръ, при обыкновенныхъ условіяхъ имѣетъ всѣ свойства чистаго вещества, но если ее нагрѣть до 400° , то она превращается въ газъ, который ведетъ себя подобно раствору, такъ какъ при охлаженіи выдѣляется жидкая ртуть, и остается излишекъ газообразнаго кислорода, т. е., изъ однородной газообразной фазы получаются, при постоянномъ измѣненіи остатка первоначальнаго газа, двѣ фазы, одна жидкая и одна газообразная. Конечно, раздѣленіе это не абсолютно полное, такъ какъ въ кислородѣ остаются слѣды парообразной ртути, а въ жидкой ртути есть слѣды раствореннаго жидкаго кислорода. Однако, путемъ подходящихъ измѣненій давленія и температуры можно сдѣлать это раздѣленіе настолько полнымъ, насколько это желательно. Итакъ, значить, окись ртути есть тѣло, которое, смотря по температурѣ и давленію, ведетъ себя, какъ чистое тѣло и какъ растворъ. А такъ какъ каждый растворъ всегда можетъ быть раздѣленъ, по крайней мѣрѣ, на двѣ составныя части, то такое чистое вещество, которое при известныхъ условіяхъ переходитъ въ растворъ, называютъ, въ нѣсколько переносномъ смыслѣ, *сложнымъ веществомъ*.

Съ полученными *составными частями*, ртутью и кислородомъ, можно опять попытаться, нельзя ли путемъ подходящихъ измѣненій давленія и температуры превратить эти чистыя вещества въ растворы. Это не удастся ни съ той, ни съ другой, поэтому ихъ называютъ элементами. Такимъ образомъ, мы приходимъ къ новому опредѣленію *элемента*: *элементы это — такія вещества, которыя ни при какихъ измѣненіяхъ давленія и температуры не превращаются въ растворы или смѣси.*

Но кромѣ давленія и температуры существуютъ еще дру-

гіе факторы, которые могутъ вызывать химическіе процессы; вообще введеніе или удаленіе энергіи въ той или другой формѣ въ соответствующихъ случаяхъ вызываетъ превращенія чистыхъ веществъ въ растворы или смѣси. Значитъ, мы должны расширить наше опредѣленіе: *элементы суть такіа чистыя вещества, которыя никакими измѣненіями энергіи не могутъ быть превращены въ растворы или смѣси* *).

На практикѣ оба опредѣленія, какъ это видно изъ вышеизложеннаго, сводятся къ одному и тому же, но второе является болѣе общимъ и независимымъ отъ молчаливо допускаемыхъ предположеній. Въдѣ первое опредѣленіе требуетъ отвѣта на вопросъ: образовалось ли изъ какого либо вещества другое, а ясный отвѣтъ на этотъ вопросъ, безъ установленія понятія о различіи между чистымъ веществомъ и растворомъ, не можетъ быть данъ вообще. Такимъ образомъ, и въ развитіи этого понятія, какъ и повсюду въ исторіи науки, оправдывается правильность эмпирическаго положенія: *до самаго простаго доходятъ только въ концѣ*.

Разсмотрѣнныя до сихъ поръ различія представляются чисто формальными или методическими, и не требуютъ измѣненія въ самомъ существѣ понятія объ элементѣ, тогда какъ сдѣланное въ новѣйшее время открытіе несомнѣнно произведетъ глубокой переворотъ въ этой области науки, казавшейся до сихъ поръ наиболее хорошо обоснованной и застрахованной отъ всякихъ потрясеній. Этотъ будущій переворотъ стоитъ въ связи съ удивительнымъ веществомъ *радіемъ*, от-

*) Это опредѣленіе годится только для состоявій устойчиваго равновѣсія. Такъ, на примѣръ, электрическими разрядами можно превратить газъ—кислородъ въ растворъ озона въ кислородѣ, а между тѣмъ никто не будетъ оспаривать, что кислородъ есть элементъ. Однако, дѣло въ томъ, что такіе растворы не постоянны и при обыкновенныхъ условіяхъ вновь превращаются въ чистый кислородъ безъ озона. При очень высокихъ температурахъ образуются, такъ называемыя, равновѣсія между кислородомъ и озономъ, которые при быстромъ измѣненіи условій ведутъ себя, какъ растворы. Однако, при условіяхъ, которыя даютъ достаточно времени для установленія новаго равновѣсія, нельзя замѣтить въ такихъ системахъ характера растворовъ, такъ какъ онѣ относятся, вполнѣ какъ чистыя вещества, если даже къ нимъ и непримѣнны законы газовъ. Такимъ образомъ, оказывается возможнымъ провести во всѣхъ случаяхъ вышеуказанное опредѣленіе элемента. Позднѣе мы разсмотримъ вопросъ объ аллотропій и изомеріи съ общей точки зрѣнія.

крытіе котораго супружеской четой Кюри составило исходную точку для совершенно новой главы науки. Радій есть элементъ сходный съ баріемъ и образуетъ сходныя съ нимъ соединенія. Онъ также не поддается всякимъ попыткамъ разложить его, и по всѣмъ обыкновеннымъ свойствамъ онъ такъ сходенъ съ другими элементами, что возможно было указать ему въ таблицѣ химическихъ элементовъ вполне определенное мѣсто, которое до его открытія было оставлено незаполненнымъ, такъ какъ съ увѣренностью можно было ожидать, что соответствующій элементъ раньше или позже будетъ открытъ.

Только въ одномъ отношеніи радій и всѣ его соединенія значительно отличаются отъ другихъ элементовъ. Онъ постоянно, повидимому, нарушаетъ законъ сохранения энергій, такъ какъ непрерывно выдѣляетъ энергію разныхъ видовъ. Онъ испускаетъ особые лучи, измѣняющіе фотографическую пластинку и дѣлающіе воздухъ проводникомъ электричества; кромѣ того, онъ постоянно выдѣляетъ теплоту, такъ что его температура выше окружающей среды. Такимъ образомъ, существованіе этого вещества грозило диспроверженіемъ основнаго закона естествознанія, и можно было бы мечтать, что въ будущемъ печи, построенныя изъ кирпичей радія, будутъ, непрерывно и вѣчно согрѣвать наши комнаты и, можетъ быть, даже приводить въ движеніе наши машины. Тотъ фактъ, что вслѣдствіе рѣдкости радія, получаемая изъ него энергія слишкомъ дорого обходится, не смутить, конечно, современнаго техника; онъ будетъ искать новыхъ источниковъ радія, которые позволятъ болѣе дешево добывать его.

Эта загадка наша, наконецъ, рѣшеніе или, точнѣе сказать, начало рѣшенія, которое позволитъ спасти одинъ основной законъ, правда, цѣною пожертвованія другимъ, имѣющимъ почти такое же общее значеніе. Очевидно, законъ энергій могъ бы сохранить свое значеніе, если бы удалось доказать, что радій вслѣдствіе постояннаго образованія и выдѣленія энергій претерпѣваетъ пропорціональное этому *измѣненіе*. Что измѣненіе состоянія связано вообще съ измѣненіемъ энергій, это показываетъ намъ ежедневный опытъ. Однако, никакія измѣренія не могли показать, чтобы радій, несмотря на свою непрекращающуюся дѣятельность, терять бы хоть сколько нибудь въ вѣсѣ или измѣнялъ бы свои свойства. Такимъ образомъ, этотъ выходъ казался закрытымъ.

Въ это время Вильямъ Рамсей открылъ, что въ запаянной стеклянной трубкѣ, въ которой заключалось ничтожное количество радія, черезъ нѣкоторое время появляются слѣды другого элемента—*гелія*. Гелій былъ ему хорошо извѣстенъ, онъ самъ нѣсколькими годами раньше открылъ и подробно изучилъ его. Къ счастью, этотъ элементъ уже въ самыхъ ничтожныхъ количествахъ даетъ при помощи электрическаго разряда очень характерный спектръ, поэтому его можно найти даже въ тѣхъ случаяхъ, когда количество его невѣдомо. Рамсей удалялъ гелій изъ трубки, но тѣмъ не менѣе черезъ нѣкоторое время онъ опять тамъ оказывался, и потому не оставалось ничего другого, какъ заключить, что здѣсь радій превращается въ гелій, т. е., одинъ элементъ превращается въ другой.

Такимъ образомъ, мы имѣемъ здѣсь настоящее превращеніе, какого тщетно старались добиться алхимики. Значитъ, законъ сохраненія элементовъ не при всѣхъ обстоятельствахъ сохраняетъ свое значеніе и долженъ быть ограниченъ. Этотъ выводъ не является совершенно неожиданнымъ для тѣхъ, кто занимался общей систематизаціей и классификаціей законовъ природы. Для нихъ законъ сохраненія элементовъ принадлежитъ къ группѣ „законовъ сохраненія“, изъ которыхъ нѣкоторые уже оказались поколебленными. Величины *), которыхъ касаются эти законы, правда, обыкновенно сохраняются при большинствѣ процессовъ, но все таки повсюду уже или доказаны, или сдѣланы вѣроятныя заключенія, которыя указываютъ на существованіе еще болѣе общаго закона *трансформаціи* этихъ величинъ, закона, который, правда, до сихъ поръ не открытъ и для котораго еще не найдено выраженія.

Но если, такимъ образомъ, мы избавляемся отъ того умственного потрясенія, которое вызвало бы уничтоженіе закона сохраненія энергіи, то все-таки еще далеко не разрѣшены всѣ проблемы, возникающія въ связи съ названнымъ удивительнымъ открытіемъ. Нарушается ли при этой трансформаціи и законъ сохраненія вѣса или же рядомъ съ геліемъ образуется столько другого вещества, что общій вѣсъ остается безъ переменъ, и если это такъ, то какое это вещество? Та-

*) Рѣчь идетъ о величинахъ емкости различныхъ видовъ энергіи.

ковы нѣкоторые изъ вопросовъ, отвѣта на которые мы ждемъ отъ тѣхъ многочисленныхъ изслѣдователей, которые занимаются этими явленіями.

Затѣмъ, еще одна особенность. Въ общемъ мы знаемъ теперь химическія превращенія гораздо точнѣе, чѣмъ двадцать лѣтъ тому назадъ; особенно хорошо изучены законы, описывающіе скорость этихъ процессовъ. Однако, скорость, съ которой производитъ свои превращенія радій, совсѣмъ другаго свойства, чѣмъ извѣстныя до сихъ поръ. А именно: вообще, скорости реакціи очень измѣнчивы, относительно же радія, мы пока не знаемъ ни одного средства, которое могло бы повліять на быстроту его превращеній. Величественно, какъ одинокое солнце, производитъ этотъ элементъ свое превращеніе. Независимо отъ того, введемъ ли мы его въ какое нибудь соединеніе, независимо отъ всякихъ измѣненій давленія и температуры, онъ дастъ намъ естественную или абсолютную константу времени, такъ что онъ могъ бы служить намъ часами, которыя были бы застрахованы отъ всякихъ измѣненій и неправильностей. Конечно, это только первый грубый выводъ изъ наблюденій, въ которыхъ нужно выяснитъ еще массу особенностей. Но все же мы можемъ видѣть изъ этого, какой глубокой переверотъ въ наукѣ обуславливаетъ это открытіе по отношенію къ старому понятію объ элементѣ.

Такимъ образомъ, этотъ первый „разрѣзъ“ черезъ исторію химіи соединяетъ старѣйшія научныя взгляды съ новѣйшими успѣхами въ нашей наукѣ и даетъ живое представленіе о той органической связи, которая соединяетъ всѣ ея части въ одно большое цѣлое.

Лекція вторая.

Соединительные вѣса и атомы.

Введенное Лавуазье количественное изслѣдованіе химическихъ процессовъ очень скоро послѣ своего возникновенія должно было подвергнуться довольно сильному испытанію, изъ котораго оно вышло побѣдителемъ. Вопросъ шелъ о постоянствѣ отношеній между элементами въ составѣ химическихъ соединеній.

Конечно, рассматривая химическія соединенія, какъ опредѣленныя вещества съ опредѣленными свойствами, на этотъ вопросъ можно было отвѣтить безъ всякихъ предварительныхъ изслѣдованій, т.-е., просто признать, какъ логическое слѣдствіе, что составъ ихъ долженъ быть опредѣленнымъ. Дѣйствительно, вообще всѣ свойства представляютъ функціи состава и измѣняются вмѣстѣ съ нимъ; не существуетъ двухъ веществъ различнаго состава, которыя бы согласовались хотя бы по отношенію къ нѣкоторымъ немногимъ свойствамъ. Согласованія по отношенію къ одному свойству еще можно достигнуть; если, напримѣръ, выбрать два вещества, близкихъ по плотности и болѣе плотное нагрѣть настолько, чтобы оно стало совершенно такимъ же по плотности, какъ другое, то такимъ образомъ можно рѣшить эту задачу съ любымъ приближеніемъ. Но тогда это равенство плотностей будетъ существовать только при различномъ давленіи. Равенства же при *одинаковыхъ* внѣшнихъ условіяхъ нельзя установить по желанію, а значить, и отдѣльныя свойства всѣхъ веществъ различны между собой.

Если же наоборотъ мы встрѣчаемъ два тѣла съ одинаковыми свойствами, которыя, слѣдовательно, въ химическомъ смыслѣ надо рассматривать, какъ одинаковыя, то, значить, ихъ составъ не можетъ быть различенъ. Если бы составъ былъ различенъ, то это былъ бы именно тотъ случай, возможность котораго мы только что отрицали, такъ какъ ихъ свойства не зависѣли бы отъ ихъ состава, иными словами, составъ могъ бы измѣняться такъ, что при этомъ не измѣнялись бы свойства.

Если этотъ простой выводъ не былъ сдѣланъ сто лѣтъ тому назадъ, то это доказываетъ, какъ мало тогда вошелъ въ сознаніе химиковъ законъ объ опредѣленности свойствъ вещества. Одинъ изъ самыхъ выдающихся изслѣдователей того времени, человекъ, мысли котораго въ другой области явились руководящими, Клодъ Луи Бертолле (Claude Louis Berthollet) (1748—1822) отрицалъ рѣшительнымъ образомъ этотъ законъ и признавалъ различіе состава въ извѣстныхъ границахъ за общее свойство химическихъ соединеній.

Бертолле пришелъ къ такому взгляду отчасти экспериментальнымъ, отчасти теоретическимъ путемъ; и мы не бу-

демъ къ нему несправедливы, если примемъ, что теоретическія основанія ему представлялись гораздо болѣе важными. Ниже мы подробнѣе остановимся на его воззрѣніяхъ; здѣсь же мы коснемся ихъ лишь настолько, насколько это необходимо для пониманія занимающихъ насъ вопросовъ.

Главной проблемой для Бертолле было химическое средство или вопросъ о законахъ, которымъ подчинены химическіе процессы. Фактъ „вытѣсненія“ одного вещества другимъ изъ его соединенія сталъ хорошо извѣстенъ химикамъ практически, благодаря приготовленію различныхъ препаратовъ; на примѣръ, для полученія азотной кислоты приходилось вытѣснять ее изъ ея соединенія, селитры, съ помощью болѣе „сильной“ кислоты. Такимъ образомъ, различныя вещества признавались одаренными различными силами и, если они дѣйствовали другъ на друга, то болѣе сильныя одерживали верхъ, а болѣе слабыя должны были уступать. Эти воззрѣнія въ послѣдней четверти восемнадцатаго вѣка были приведены въ систему шведскимъ химикомъ Торберномъ Бергманомъ (Torgbern Bergmann) и всѣми были признаны.

Въ противоположность этому ученію, Бертолле показалъ, что вещества далеко не повинуются этой простой схемѣ. Если *A* сильнѣе *B*, то *A* всегда вытѣсняло бы *B* изъ его соединенія, а съ другой стороны, *B* не могло бы ничего по дѣлать съ *A* въ его соединеніи. Слѣдовательно, изъ двухъ противоположныхъ реакцій всегда была бы возможной только одна, другая была бы невозможна. Однако, Бертолле доказалъ, что многія реакціи можно провести и въ обратномъ направленіи. Известь извлекаетъ изъ раствора углекислаго калия углекислоту и образуетъ ѣдкое кали рядомъ съ углекислымъ кальціемъ; слѣдовательно, известь сильнѣе ѣдкаго калия. Если же кипятить углекислый кальцій съ очень концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали, то наоборотъ образуется известь и углекислый калий; слѣдовательно, возможны обѣ противоположныя реакціи.

Эти и другіе факты привели Бертолле къ убѣжденію, что при химическомъ взаимодействіи *всѣ* реагирующія вещества могутъ удовлетворить свое стремленіе къ соединенію, но удовлетворяютъ его только *отчасти*; другими словами, устанавливается равновѣсіе, при которомъ имѣется каждое

способное образоваться въ данномъ случаѣ вещество, но только въ различныхъ количествахъ. Я долженъ указать на то, что это положеніе въ извѣстномъ смыслѣ является и результатомъ современныхъ изслѣдованій, и позднѣе мы подробнѣе познакомимся съ этими воззрѣніями Бертолле.

Это общее заключеніе, что никакой химическій процессъ не доходитъ вполнѣ до конца, влечетъ за собой и неизбѣжный выводъ, что чистыхъ веществъ, въ строгомъ смыслѣ слова, не существуетъ, такъ какъ при образованіи каждаго вещества должны образоваться и всѣ другія возможные вещества. Отъ условій образованія зависитъ, въ какомъ отношеніи будутъ находиться всѣ другія возможные вещества, слѣдовательно, и всѣ наши препараты представляютъ собою смѣси измѣняющагося состава.

Я опять повторяю, что съ современной точки зрѣнія Бертолле былъ совершенно правъ; но онъ сдѣлалъ большую ошибку въ приложеніи своей вѣрной мысли. Онъ *принялъ, что эта неопредѣленность состава настолько велика, что ее можно доказать путемъ анализа.* На это онъ не имѣлъ права, напротивъ того, онъ долженъ былъ бы задаться вопросомъ, въ какихъ предѣлахъ обнаруживается эта общая неопредѣленность, и опытъ показалъ бы ему, что *препаративное искусство* въ его время уже давно владѣло средствами готовить сложныя вещества такого постояннаго состава, что *аналитическое искусство* его времени было очень далеко отъ того, чтобы открывать въ нихъ какія-либо различія.

Но, если Бертолле не сказалъ себѣ этого самъ, то ему пришлось выслушать это отъ другого химика его времени, Іосифа Луи Пру (1755—1826 г.) (Joseph Louis Proust). Луи Пру, въ противоположность Бертолле, не исходилъ изъ какихъ-либо теоретическихъ предположеній, а просто анализировалъ, насколько могъ лучше, естественныя и искусственныя вещества съ опредѣленными свойствами. Результатъ былъ тотъ, что онъ не могъ найти никакой разницы въ составѣ, которая стояла бы въ связи съ способомъ приготовленія или съ мѣстомъ нахождения вещества; если бралось „то же самое“ вещество, съ одинаковыми физическими свойствами, то и анализъ обнаруживалъ одинаковыя элементы въ одинаковомъ вѣсовомъ отношеніи.

Что касается примѣровъ, приводимыхъ Бертолле, на-
примѣръ, окисей желѣза съ разнымъ содержаніемъ желѣза,
то Пру показалъ, что здѣсь дѣло идетъ о произвольной
смѣси двухъ веществъ опредѣленнаго состава. Общій вы-
водъ получался, слѣдовательно, такой, что „чистыя“ вещества
имѣютъ *постоянный* составъ, препараты же непостояннаго
состава слѣдуетъ разсматривать, какъ смѣси изъ чистыхъ ве-
ществъ. Этимъ былъ установленъ „законъ постоянныхъ
отношеній“; одновременно съ этимъ появляется понятіе о
чистомъ веществѣ или веществѣ въ химическомъ смыслѣ,
причемъ смѣси (къ которымъ причисляются и растворы) исклю-
чаются изъ области химическихъ изслѣдованій, какъ произ-
вольные или случайные продукты. Позднѣе стали рѣзче
отличать гетерогенныя или неоднородныя *механическія смѣси*
отъ *растворовъ*, какъ однородныхъ или однородныхъ смѣсей.
Иногда растворы противопоставляютъ, какъ соединенія съ из-
мѣняющимся составомъ, соединеніямъ, подчиняющимся закону
постоянныхъ отношеній или веществамъ въ строгомъ смыслѣ
этого слова. Только въ новѣйшее время обратили большое
вниманіе на химію растворовъ и скоро оказалось, что и
эта область науки можетъ дать много весьма цѣннаго.

Позднѣе другой аналитическій гений Стасъ (J. S. Stas,
1813—1818), на основаніи высказаннаго сомнѣнія относи-
тельно точности закона постоянныхъ отношеній, предпринялъ
еще разъ провѣрку, применяя всѣ средства новѣйшаго ко-
личественнаго анализа, и результатомъ этой провѣрки явилось
новое подтвержденіе этого закона. Для своего изслѣдованія,
онъ воспользовался хлористымъ аммоніемъ, какъ веществомъ
стоящимъ на границѣ постоянныхъ соединеній, и опредѣлилъ
съ помощью очень точнаго метода титрованія серебромъ отно-
шеніе между количествомъ хлористаго аммонія и количествомъ
серебра, нужнаго для его полнаго осажденія. Хотя различ-
ныя пробы хлористаго аммонія были приготовлены, насколько
только это возможно, самыми различными способами, тѣмъ
не менѣе нельзя было найти никакихъ соотвѣтствующихъ
различій, и законъ постояннаго химическаго состава какого-
либо даннаго вещества, независимо отъ его происхожденія,
подтвердился въ очень узкихъ предѣлахъ ошибокъ этихъ
чрезвычайно точно поставленныхъ измѣреній.

Другой рядъ открытій, давшихъ всей научной химіи ос-

нованія для количественнаго учета химическихъ процессовъ, начался въ періодъ, предшествовавшій только что описанному. Въ противоположность развитію закона постоянныхъ отношеній, которое совершалось постепенно, такъ что нельзя съ точностью опредѣлить его начало, въ этомъ случаѣ дѣло идетъ объ открытіи, время и авторъ котораго вполне известны. Правда, оно раздѣлило судьбу почти каждой новой крупной мысли, т. е., сейчасъ же послѣ опубликованія не обратило на себя общаго вниманія и не встрѣтило той оцѣнки, которой заслуживало. Больше того, можно даже сказать, что только въ повѣйшее время стало яснымъ все значеніе этого открытія. Въ настоящее время нѣтъ сомнѣній въ томъ, что это открытіе было дѣломъ гениальной и оригинальной головы, которая была до удивительности независима отъ господствовавшихъ возрѣній.

Рѣчь идетъ объ открытіи закона *химическихъ эквивалентныхъ весовъ*, сдѣланномъ Рихтеромъ (Jeremias Benjamin Richter) (1762—1807 г.). Этотъ изслѣдователь, умершій молодымъ, который, кстати сказать, былъ по профессіи химикомъ-технологомъ и никогда не занималъ кафедры, принадлежалъ къ тѣмъ счастливымъ людямъ, которые сразу ясно видятъ свое назначеніе. Онъ съ самаго начала поставилъ своей жизненной задачей примѣненіе математики къ химіи и занимался этимъ дѣломъ, не смотря на всѣ разочарованія, которыя ему пришлось пережить, и заложилъ такимъ образомъ краеугольный камень въ фундаментъ нашей науки. Хотя его мысленія были при этомъ такъ самостоятельны и необычны, что его до настоящаго времени не понимали и не цѣнили такъ, какъ слѣдуетъ.

Рихтеръ исходилъ изъ факта, который былъ давно извѣстенъ, казался уже и въ то время „самъ собою понятнымъ“, и потому не давалъ повода къ дальнѣйшему обсужденію его. „Самъ собою понятными“, обыкновенно, называютъ такія вещи, надъ которыми никто особенно не задумывается, но которыя, разъ только надъ ними подумать, приводятъ иногда къ удивительнымъ открытіямъ. Фактъ, изъ котораго исходилъ Рихтеръ былъ тотъ, что если смѣшать два раствора нейтральныхъ солей, то получаемый смѣшанный растворъ также будетъ нейтральнымъ.

Что можетъ быть болѣе понятнымъ, чѣмъ этотъ простой

фактъ? Нетрудно даже найти философа, который докажетъ, что, такъ какъ кислое и щелочное одинаково далеко и одинаково симметрично расположены отъ нейтральнаго, то, по закону достаточнаго основанія, образующійся изъ нейтральныхъ жидкостей растворъ долженъ быть непременно нейтральнымъ. Теперь посмотримъ, что сумѣлъ извлечь самъ Рихтеръ изъ этого факта. Въ своемъ изложеніи мы будемъ придерживаться взглядовъ Рихтера, соответствовавшихъ понятіямъ того времени, когда соли считались состоящими изъ кислотъ и основанія.

Напримѣръ, станемъ прибавлять къ раствору азотнокислаго барія растворъ сѣрнокислаго калия до тѣхъ поръ, пока не прекратится образованіе въ осадкѣ сѣрнокислаго барія. Тогда въ растворѣ остается азотнокислый калий и растворъ оказывается нейтральнымъ. Это означаетъ, однако, не больше, не меньше, что образовавшаяся при разложеніи азотнокислаго барія азотная кислота была какъ разъ въ томъ количествѣ, какое нужно для насыщенія калия, полученнаго при разложеніи сѣрнокислаго калия. Если бы это отношеніе удерживалось не вполне точно, то реакція раствора на лакмусъ должна была бы обнаружить присутствіе избытка ѣдкаго кали или азотной кислоты. Итакъ, если двѣ нейтральныя соли взаимно обмѣниваются своими кислотами и основаніями, то послѣднія всегда оказываются въ такомъ отношеніи другъ къ другу, что вновь получающіяся соли могутъ образоваться безъ избытка или недостатка какой-либо изъ составныхъ частей.

На это можно было бы возразить, что это доказано только для тѣхъ солей, которыя разлагаютъ одна другую, съ образованіемъ твердаго осадка. Но и для тѣхъ случаевъ, когда все остается въ растворѣ, можно доказать тоже самое, только нѣсколько сложнѣе. Смѣшаемъ, напримѣръ, сѣрнокислый калий съ азотнокислымъ натріемъ. Растворъ остается нейтральнымъ, но это можетъ происходить оттого, что обѣ эти соли не измѣняютъ одна другую, тогда этимъ опытомъ ничего не было бы доказано. Возьмемъ поэтому противоположныя соли: азотнокислый калий и сѣрнокислый натрій. Всѣ измѣренія, какимъ бы не подвергать смѣсь растворовъ, показываютъ, что она имѣетъ совершенно тѣ же свойства, какъ и первая смѣсь; значить, она содержитъ тѣ же самыя соли,

какъ первая смѣсь, и въ томъ же самомъ отношеніи. Значитъ, если въ первомъ случаѣ не было никакого обмѣннаго разложенія, то во второмъ наступило полное разложеніе, если въ первомъ случаѣ оно было частичное, то частичнымъ оно было и во второмъ случаѣ, но противоположнымъ по направленію. Такимъ образомъ, по крайней мѣрѣ, въ одномъ растворѣ, а вѣроятнѣе, что и въ обоихъ произошло обмѣнное разложеніе, но такъ какъ оба раствора остались нейтральными, то, значитъ, освобождающіяся при этомъ кислоты и основанія освобождались какъ разъ въ такомъ количествѣ, какое необходимо для ихъ взаимнаго насыщенія.

Уже та подробность, съ которой мнѣ приходится излагать эти выводы, показываесть, что они еще не проникли прочно въ мышленіе современныхъ химиковъ. Дѣйствительно, и понынѣ еще эти и подобныя разсужденія почти всеми замѣняются соответствующими возрѣніями атомистической гипотезы, которыхъ мы скоро коснемся. Важенъ тотъ фактъ, что эмпирическое и свободное отъ всякихъ гипотезъ обоснованіе законовъ химической эквивалентности возникло исторически раньше, а гипотетическое представленіе о немъ было развито четвертью столѣтія позже.

Если обобщить, какъ это сдѣлалъ Рихтеръ, только что приведенныя разсужденія, то мы придемъ къ слѣдующимъ выводамъ. Обозначивъ рядъ кислотъ черезъ A' , A'' , A''' , A'''' и т. д. и рядъ основаній черезъ B' , B'' , B''' , B'''' и т. д., мы можемъ путемъ соединенія каждой кислоты съ соответствующимъ количествомъ каждаго основанія получить столько солей, сколько между ними существуетъ парныхъ комбинацій. Начнемъ съ опредѣленнаго количества соли $A'B'$, которое примемъ за единицу. Затѣмъ возьмемъ опредѣленное количество соли $A''B''$, построенной такъ, что количество кислоты A'' въ ней какъ разъ достаточно для насыщенія основанія B' первой соли. Но только что изложенному закону нейтральности, основанія B'' во второй соли также достаточно для полнаго насыщенія количества кислоты A' въ первой соли. Итакъ, четыре количества A' , A'' , B' , B'' эквивалентны или равнозначны; оба основанія эквивалентны постольку, поскольку они насыщаютъ одинаковое количество одной изъ двухъ кислотъ; въ томъ же самомъ смыслѣ эквивалентны обѣ кислоты по отношенію къ

основаніямъ. Но количество кислоты A' можетъ быть названо эквивалентнымъ количеству основанія B' и B'' , такъ какъ его какъ разъ хватаетъ на то, чтобы каждое изъ этихъ двухъ количествъ насытить до нейтральной соли; тоже самое, конечно, относится и къ количеству кислоты A'' . Следовательно, четыре количества A' , A'' , B' и B'' представляютъ такія количества кислотъ и основаній, которыя во всѣхъ возможныхъ соединеніяхъ между собой могутъ насыщать или замѣщать другъ друга; эти четыре количества являются ихъ *эквивалентными или соединительными вѣсами*.

Очевидно, что эти же самыя разсужденія можно примѣнить и къ третьей соли $A''' B'''$ и получить, такимъ образомъ, соединительные вѣса A''' и B''' для новой кислоты и новаго основанія. Такимъ путемъ можно итти до какихъ угодно предѣловъ; результатъ всегда будетъ слѣдующій: исходя изъ одного, произвольно принятаго за единицу, количества кислоты (или основанія), можно опредѣлить соединительные вѣса для всѣхъ другихъ кислотъ и основаній, показывающіе въ какихъ вѣсовыхъ отношеніяхъ онѣ насыщаютъ другъ друга. Эти же числа выражаютъ и тѣ количества, въ которыхъ находятся кислоты и основанія во всевозможныхъ соляхъ. Если эти числа мы назовемъ *соединительными вѣсами*, то можно также сказать: *всѣ кислоты и основанія соединяются въ нейтральныя соли только въ отношеніи ихъ соединительныхъ вѣсовъ*.

Я долженъ замѣтить, что Рихтеръ самъ не дошелъ до такого обобщенія своего закона, онъ выразилъ его въ слѣдующей, нѣсколько запутанной формѣ. Если для вѣсовой единицы какой нибудь кислоты A' опредѣлить вѣсовыя количества различныхъ основаній, нужныхъ для ея нейтрализаціи, и сдѣлать такія же опредѣленія для вѣсовой единицы другихъ кислотъ A'' , A''' , A'''' и т. д., то количества находящіяся въ этихъ таблицахъ различныхъ основаній будутъ пропорціональны другъ другу, т. е., числа второй таблицы получаются изъ чиселъ первой таблицы путемъ простаго умноженія на постоянный множитель, и точно также числа всякой другой таблицы—путемъ умноженія на другой соотвѣтствующій множитель. Каждый такой множитель можетъ быть установленъ однимъ опредѣленіемъ отношенія между кислотой и основаніемъ.

Здѣсь мы видимъ опять тотъ перѣдкій и удивительный фактъ, что какъ бы много ни сдѣлалъ человекъ для выясненія открытой имъ новой великой истины, однако, онъ оказывается не въ состояннн сдѣлать самаго послѣдняго шага, послѣ котораго его трудъ выступилъ бы во всеяъ блескѣ простоты и законченности. Эта услуга была оказана Рихтеру однимъ въ общемъ не особенно выдающимся физикомъ Е. Г. Фишеромъ (E. G. Fisher), профессоромъ въ Берлинѣ. Издавая переводъ знаменитыхъ изслѣдованнй Бертолле о химическомъ сродствѣ, Фишеръ въ примѣчаннн упомянулъ объ открытнн Рихтера и прибавилъ къ этому, что всѣ эти таблицы Рихтера съ пропорціональными числами легко свести въ одну, если только употребляемая въ различныхъ таблицахъ основныя количества выбрать такими, чтобы множитель вездѣ былъ одинъ и тотъ же. Это и есть именно то, что изложено выше. Вмѣсто того, чтобы количества основаннй каждой таблицы относить всякнй разъ къ другой единицѣ, а именно, къ вѣсовой единицѣ другой кислоты, относятъ ихъ къ одной единицѣ, и тогда остается лишь ввести для другихъ кислотъ эквивалентныя количества, чтобы получить одну общую таблицу соединительныхъ вѣсовъ.

Открытие Рихтера первое время не имѣло никакихъ послѣдствнй. Бертолле включилъ замѣчанне Фишера въ свой знаменитый трудъ: *Essai de statique chimique* и указалъ на его большое значенне, но не сдѣлалъ изъ него соотвѣтствующихъ выводовъ, вѣроятно, потому что они противорѣчили его собственнымъ теоретическимъ воззрѣннямъ. Только много лѣтъ спустя, въ началѣ XIX столѣтнй другой авторитетный изслѣдователь призналъ громадное значенне соображеннй Рихтера. Это былъ Берцеліусъ (J. J. Berzelius, 1779—1848).

Берцеліусъ много лѣтъ работалъ надъ усовершенствованнемъ химическаго анализа и опредѣлилъ составъ цѣлаго ряда важныхъ солей. Исходя изъ соображеннй Рихтера, онъ понялъ, что составы различныхъ солей находятся въ зависимости одинъ отъ другаго, и что составъ можно заранѣе вычислить, если найти соединительныя вѣса входящихъ въ составъ солей кислотъ и основаннй посредствомъ анализа какой нибудь одной изъ солей. Значнть, одинъ анализъ онъ могъ

контролировать другимъ и онъ скоро взялся за эти вычисления. Въ большинствѣ случаевъ онъ нашелъ соотвѣтствіе съ закономъ Рихтера, въ нѣкоторыхъ же случаяхъ были отклоненія, но при болѣе тщательной провѣркѣ оказалось, что ошибка была сдѣлана въ его анализахъ. Конечнымъ результатомъ появилось полное подтвержденіе закона Рихтера.

Къ сожалѣнію и теперь еще Рихтеръ не былъ должнѣ оцѣненъ. Въ то же самое время, когда Берцелиусъ занимался изученіемъ книгъ Рихтера, на его письменномъ столѣ лежали также и сочиненія другого химика Венцеля (C. F. Wenzel). Такъ какъ ему, какъ и другимъ его современникамъ, эти имена были одинаково незнакомы, то онъ перепуталъ ихъ, и Венцелю въ теченіи почти полу столѣтія приписывали незаслуженную славу творца закона эквивалентныхъ вѣсовъ. Только въ сороковыхъ годахъ прошлаго столѣтія эта ошибка была исправлена Гессомъ (G. H. Hess). Полнаго признанія, однако, Рихтеръ и до сихъ поръ не получилъ со стороны химиковъ, не смотря на всю оригинальность и плодотворность своей работы, и я считаю своимъ пріятнымъ долгомъ указать на работу этого великаго чловека, слава котораго будетъ расти по мѣрѣ того, какъ будетъ отходить въ глубь вѣковъ время его жизни.

Причина, такъ незаслуженно отодвинувшая работу Рихтера на задній планъ, лежитъ въ одновременномъ развитіи *атомистической гипотезы* Дальтономъ (John Dalton, 1766—1844). Предположеніе, что всѣ вещества состоятъ изъ мельчайшихъ, невидимыхъ даже въ самый сильный микроскопъ, частицъ, *атомовъ*, это предположеніе было сдѣлано еще въ древности и позднѣе не разъ вновь высказывалось, но Дальтонъ былъ *первымъ*, сдѣлавшимъ изъ этого предположенія опредѣленные количественные выводы, которые можно было сравнить и провѣрить путемъ опытовъ. Дальтонъ прежде всего задался вопросомъ, должны ли всѣ атомы какого-нибудь вещества, напримѣръ, сѣры, быть совершенно одинаковыми между собой, или же между ними могутъ существовать небольшія различія, какія бывають, напримѣръ, между крупинками песка. На основаніи опыта показавшаго, что свойства всѣхъ образцовъ сѣры, независимо отъ способа ихъ приготовленія и прежняго состоянія, всегда совершенно одинаковы, онъ пришелъ къ заключенію, что *значитъ*, и

атомы каждаго вещества всегда должны быть совершенно одинаковы. Если бы это было иначе, то было бы возможно, путемъ, напримеръ, дистилляціи или чего-нибудь подобнаго, получить сѣру съ различными свойствами, причемъ одна проба содержала бы болѣе крупныя, а другая болѣе мелкія атомы, совершенно такъ, какъ можно раздѣлить песокъ на болѣе крупный и на болѣе мелкій.

Если теперь допустить, что только атомы элементовъ просты, атомы же соединеній состоятъ изъ атомовъ элементовъ, изъ которыхъ ихъ можно получить, то слѣдовало заключить, что всѣ химическія соединенія могутъ образоваться только въ опредѣленныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ, равныхъ вѣсовымъ отношеніямъ составляющихъ ихъ атомовъ. Такъ какъ атомы каждаго элемента совершенно равны между собою, то они имѣютъ и опредѣленный, одинаковый вѣсъ и только пропорціонально этимъ вѣсовымъ отношеніямъ, *вѣсовымъ отношеніямъ атомовъ*, и возможны вообще химическія соединенія. Вслѣдствіе необыкновенно малой величины атомовъ вѣсъ ихъ нельзя опредѣлять. Анализъ также даетъ не прямо вѣса *отдѣльныхъ* атомовъ, изъ которыхъ состоитъ анализируемое соединеніе, но только *отношеніе* вѣса всѣхъ атомовъ одного элемента къ вѣсу всѣхъ атомовъ другаго элемента. Если къ соединенію на каждый атомъ одного элемента приходится по одному атому другаго элемента, то, значить, опредѣляемое отношеніе будетъ равно отношенію вѣса *отдѣльныхъ* атомовъ. Такимъ образомъ, можно опредѣлить, если и не абсолютный, то *относительный вѣсъ атомовъ*.

Эти соображенія, не смотря на ихъ гипотетическій характеръ, гораздо болѣе понятны современнымъ химикамъ, чѣмъ соображенія Рихтера. Нетрудно видѣть, что они ведутъ дальше, чѣмъ мысль Рихтера, которая первоначально должна была служить только для объясненія состава нейтральныхъ солей (позднѣе онъ распространилъ ее и на замѣщеніе металловъ другъ другомъ въ ихъ соединеніяхъ), соображеніями же Дальтона дается схема для *всѣхъ* химическихъ соединеній, какого бы то ни было рода. Всѣ химическія соединенія должны быть составлены такъ, чтобы вѣсовыя количества ихъ элементовъ можно было выразить вполне опредѣленными числами, свойственными каждому элементу, а именно, относительными атомными вѣсами этихъ

элементовъ. Какъ мы видимъ это и есть мысль Рихтера, но распространенная на всѣ возможные химическія соединенія.

Дальтонъ не особенно занимался вопросомъ, согласуются ли съ опытами эти широкіе выводы, которые приходилось сдѣлать изъ его соображеній. Дѣло въ томъ, что онъ, исходя изъ общихъ положеній, былъ такъ убѣжденъ въ вѣрности своей гипотезы, что не считалъ особенно нужной или важной такую провѣрку. Только одинъ особый случай онъ выдѣлилъ и изслѣдовалъ. Если два элемента, на примѣръ, углеродъ и водородъ, могутъ давать соединенія въ *нѣсколькихъ* отношеніяхъ, то всѣ количества одного элемента, отнесенныя къ постоянному количеству другого, будутъ находиться въ простомъ раціональномъ отношеніи, какъ 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 и т. д. Такъ какъ цѣлое число атомовъ одного элемента можетъ соединяться только съ цѣлымъ числомъ атомовъ другого элемента, то и относительныя ихъ вѣса должны находиться въ соответствующихъ отношеніяхъ цѣлыхъ чиселъ. Въ то время были извѣстны два соединенія углерода и водорода: болотный газъ и маслородный газъ (этиленъ). Дальтонъ анализировалъ оба эти газа и нашелъ дѣйствительно, что второй газъ при одинаковомъ количествѣ водорода содержитъ вдвое больше углерода, нежели первый газъ.

И этотъ „законъ кратныхъ отношеній“, какъ онъ былъ названъ позднѣе, основывался уже и тогда не исключительно на изслѣдованіяхъ Дальтона, вытекавшихъ изъ атомистической гипотезы. Существованіе этого закона въ нѣкоторыхъ случаяхъ было открыто экспериментальнымъ путемъ, и характерно то, что дали эти доказательства опять таки соли.

Дѣло въ томъ, что уже на основаніи закона Рихтера для нейтральныхъ солей, можно было задаться вопросомъ, какъ обстоитъ дѣло съ кислыми и основными солями? Для этихъ солей англійскій физикъ и химикъ, Вилльямъ Волластонъ (William Hyde Wollaston, 1766—1828), нашелъ слѣдующій законъ: *количество кислоты, связанной въ кислыхъ соляхъ съ определеннымъ количествомъ основанія, будетъ вдвое, втрое, вчетверо и т. д. разъ больше того количества кислоты, которое приходится на такое же количество основанія въ нейтральной соли.* Какъ мы

видимъ, это и есть законъ кратныхъ отношеній, въ примѣненіи къ солямъ.

Полезно ознакомиться съ нѣкоторыми изъ простыхъ и наглядныхъ опытовъ, которыми Волластонъ подтвердилъ свое открытіе. Отвѣшиваютъ два равныхъ количества двууглекислаго натрія и превращаютъ одно изъ нихъ путемъ нагреванія въ нейтральную соль. Потомъ обѣ пробы завертываютъ въ кусочки бумаги и вводятъ каждую черезъ ртуть въ эвдіометръ, содержащій небольшое количество крѣпкой соляной кислоты. Угольная кислота вытѣняется, и оказывается, что въ ненагрѣвавшейся пробѣ ее ровно вдвое больше, чѣмъ въ нагрѣтой. Или: берутъ два равныхъ количества кислаго щавелевокислаго калия KHC_2O_4 и превращаютъ одно изъ нихъ путемъ прокаливанія въ углекислый калий. Если потомъ помѣстить обѣ пробы въ воду, то оказывается, что непрокаленная соль содержитъ какъ разъ такой избытокъ кислоты, сколько ее нужно для образованія нейтральной щавелевой соли посредствомъ соединенія непрокаленной пробы съ прокаленной. Если же взять кислую соль $KHC_2O_4 \cdot C_2H_2O_4$, то для нейтрализаціи достаточно одной трети неразложенной соли.

Публикуя свои опыты, Волластонъ добавилъ, что ему извѣстенъ еще цѣлый рядъ подобныхъ случаевъ; но что онъ прекращаетъ дальнѣйшее изслѣдованіе этого предмета въ виду того, что въ болѣе общей формѣ вопросъ можетъ быть разработанъ съ помощью *Дальтоновской теоріи*.

Въ концѣ концовъ, опять-таки Берцеліусъ предпринялъ точную проверку гипотезы Дальтона относительно того, насколько она можетъ быть примѣнена къ вѣсовымъ отношеніямъ химическихъ соединеній. Результатъ былъ самый благоприятный: всѣ анализы могли быть выражены опредѣленными, свойственными элементамъ „атомными вѣсами“, и Берцеліусъ, относившійся раньше весьма критически къ гипотезѣ Дальтона, теперь сталъ ея горячимъ приверженцемъ и ревностнымъ пропагандистомъ.

Благодаря вліянію Берцеліуса атомистическія возрѣнія на химическія соединенія стали самыми распространенными. Найденный Берцеліусомъ простой пріемъ для изображенія состава посредствомъ *химическихъ формулъ*, въ которыхъ атомы элементовъ обозначаются начальными

буквами ихъ латинскихъ названій съ прибавленіемъ множителя, указывающаго число атомовъ въ соединеніи, явилось могучимъ средствомъ для принятія атомистическихъ воззрѣній. Съ тѣхъ поръ все развитіе химіи совершалось въ духѣ атомистической теоріи, и ея взгляды стали такъ привычны каждому химику, что часто бываетъ трудно отдѣлить экспериментальныя факты, для выраженія которыхъ служитъ гипотеза, отъ символическихъ представленій, которыя были вызваны допущеніемъ мельчайшихъ, недѣлимыхъ частицъ. Надо также сознаться, что атомистическая теорія очень хорошо приспособляется къ успѣхамъ науки; такъ, кромѣ закона соединительныхъ вѣсовъ, еще и многіе другіе законы, добытые впоследствии путемъ опыта, нашли въ ней весьма наглядное выраженіе. Конечно, тутъ играетъ роль и то обстоятельство, что почти не существуетъ химиковъ, которые бы не думали и не экспериментировали въ духѣ этой гипотезы, такъ что, конечно, нѣтъ даже тенденціи отыскивать какія-либо трудности или противорѣчія, а напротивъ, есть стремленіе, насколько возможно, отодвинуть ихъ на задній планъ.

Если мы зададимъ себѣ вопросъ, возможно ли обосновать общій законъ соединительныхъ вѣсовъ на какихъ нибудь общихъ экспериментальныхъ фактахъ, подобно тому, какъ это сдѣлалъ Рихтеръ по отношенію къ солямъ, то на этотъ вопросъ надо отвѣтить утвердительно. При этомъ надо прежде всего замѣтить, что ходъ мышленія Рихтера создалъ возможность изъ качественнаго факта (сохраненіе нейтральной реакціи) сдѣлать выводъ количественнаго характера (существованіе эквивалентныхъ вѣсовъ). Но этимъ было доказано лишь то, что такія числа *существуютъ*; средство же, определить эти числа, этимъ еще не было дано. Эту задачу могъ рѣшить только химическій анализъ съ его обычными средствами.

Развивая мысль, высказанную впервые въ послѣднее десятилѣтіе Ф. Вальдомъ (F. Wald), можно показать дѣйствительно существованіе такого общаго факта качественного значенія, изъ котораго законъ соединительныхъ вѣсовъ вытекаетъ съ такой же необходимостью, съ какой законъ эквивалентныхъ вѣсовъ — изъ сохраняемости нейтральной реакціи.

Общее значеніе этого факта было указано еще Берцеліусомъ, который, однако, самый фактъ объяснялъ въ духѣ

атомистической гипотезы. Онъ можетъ быть выраженъ въ слѣдующемъ положеніи: *если сложныя вещества входятъ въ еще болѣе сложныя соединенія, то они дѣлаютъ это, какъ цѣлое, подобно элементамъ.*

Чтобы пояснить это примѣромъ, рассмотримъ одинъ изъ первыхъ, изслѣдованныхъ Берцеліусомъ, случаевъ. Онъ бралъ сѣрнистый свинецъ и окислялъ его съ помощью азотной кислоты въ сѣрнокислую соль. Въ жидкости, которая отстаивалась надъ нерастворимымъ осадкомъ сѣрнокислаго свинца, онъ старался найти возможный избытокъ свинца или сѣры въ формѣ азотнокислаго свинца или сѣрной кислоты. Однако онъ не нашелъ ни того, ни другого; а изъ этого слѣдуетъ, что *свинецъ и сѣра соединяясь съ кислородомъ при образованіи сѣрнокислой соли, находились въ томъ же отношеніи, какъ и при образованіи сѣрнистаго свинца.*

Берцеліусъ доказалъ общность этого положенія еще и во многихъ другихъ случаяхъ, которые онъ выбиралъ такъ, чтобы можно было пользоваться самыми чувствительными реакціями. И всегда оказывалось, что элементы при образованіи простѣйшихъ соединеній входятъ въ нихъ точно въ такомъ же отношеніи, какъ и при образованіи болѣе сложныхъ, за исключеніемъ, конечно, тѣхъ случаевъ, когда согласно съ закономъ кратныхъ отношеній, наблюдаются совершенно другія отношенія.

Почти полустолѣтіемъ позже, этотъ же вопросъ экспериментально былъ обработанъ Стасомъ, который понималъ всю его важность для закона соединительныхъ вѣсовъ, но не сдѣлалъ изъ него ниже приводимыхъ заключеній. Онъ работалъ съ хлорновато-, бромновато- и іодноватокислымъ серебромъ, слѣдовательно, въ противоположность Берцеліусу, онъ началъ съ болѣе сложныхъ соединеній и превращалъ ихъ въ болѣе простые, а именно, въ соответствующія галогидныя соли серебра. И въ этомъ случаѣ, гдѣ аналитическія методы еще изящнѣе и чувствительнѣе, онъ пришелъ къ тому же результату: при превращеніи одного соединенія въ другое не образуется ни малѣйшаго избытка какого-нибудь изъ общихъ элементовъ, т. е., они находятся въ соединеніяхъ тройныхъ $AgClO_3$, $AgBrO_3$ и $AgIO_3$ совершенно въ такомъ же отношеніи, что и въ парныхъ $AgCl$, $AgBr$ и AgI .

Результаты этихъ опытовъ, ясно отвѣчающихъ на вопросъ, находятъ свое подтвержденіе и въ многочисленныхъ повседневныхъ анализахъ. Громадное количество аналитическихъ вычисленій основывается на принятіи этого положенія, и полное согласованіе такихъ вычисленій съ опытами доказываетъ, что здѣсь не было сдѣлано ошибки, превосходящей аналитическую ошибку. Посредствомъ метода неполной индукціи, которому мы обязаны построеніемъ всѣхъ нашихъ научныхъ законовъ, (такъ какъ ни въ одномъ случаѣ невозможно произвести *всѣ* опыты, требуемая *полной* индукціей) мы обобщаемъ эти наблюденія и принимаемъ вообще, что сложныя вещества вступаютъ въ новые химическіе процессы всегда, какъ цѣлое.

Если сдѣлать это допущеніе, то легко вывести законъ соединительныхъ вѣсовъ, какъ необходимое слѣдствіе этого предположенія. Возьмемъ три исходныя точки или элементы A , B и C и для простоты, положимъ, что эти элементы могутъ соединяться другъ съ другомъ попарно или по три только въ *одномъ* какомъ нибудь отношеніи, затѣмъ, исходя изъ вѣсовой единицы A , опредѣлимъ, какое количество B потребуется для полученія соединенія AB . Это количество B мы назовемъ его *соединительнымъ вѣсомъ по отношенію къ A* ; точно также сумму вѣсовыхъ единицъ A и соединительныхъ вѣсовъ элемента B , находящагося въ соединеніи AB , назовемъ соединительнымъ вѣсомъ AB по отношенію къ A . Соединимъ теперь C съ соединительнымъ вѣсомъ AB въ тройное соединеніе ABC ; требуемое количество C опять-таки будетъ называться соединительнымъ вѣсомъ C по отношенію къ AB .

Продолжаемъ поступать такимъ же образомъ дальше, т.-е., соединимъ сперва C съ A и установимъ его соединительный вѣсъ по отношенію къ A , а потомъ, соединивъ AC съ B въ тройное соединеніе ABC получимъ соединительный вѣсъ B по отношенію къ AC . Теперь требуется показать, что соединительный вѣсъ C по отношенію къ A равенъ соединительному вѣсу C по отношенію къ AB , а также что соединительные вѣса B по отношенію къ A и AC равны между собою.

Доказательство заключается въ томъ, что соединеніе ABC должно быть признано одинаковымъ съ соединеніемъ ACB ,

такъ какъ природа вещества, все равно простого или сложнаго, зависитъ не отъ исторіи его происхожденія, но только отъ его составныхъ элементовъ *). Итакъ, если мы сначала соединимъ A съ B и потомъ AB съ C , то AB соединяется съ C , и въ полученномъ соединеніи ABC отношеніе между A и B , слѣдовательно, будетъ такое же, какъ и въ AB . Точно также въ AC отношеніе будетъ такое же, какъ въ ACB или идентичномъ ему соединеніи ABC . Поэтому, если въ тройномъ соединеніи ABC или ACB опредѣлить количества B и C , которыя могутъ быть выражены въ единицахъ A , то эти числа будутъ выражать не только отношенія элементовъ въ тройномъ соединеніи, но также и ихъ отношенія въ трехъ возможныхъ парныхъ соединеніяхъ AB , AC и BC . Дѣйствительно, каждое изъ этихъ парныхъ соединеній цѣликомъ вступаетъ съ третьимъ элементомъ въ тройныя соединенія ABC , слѣдовательно, ни одно изъ нихъ не можетъ содержать въ себѣ элементы въ другихъ отношеніяхъ, чѣмъ тѣ, въ которыхъ мы ихъ находимъ въ тройныхъ соединеніяхъ.

Какъ мы видимъ, эти воззрѣнія имѣютъ много сходства съ воззрѣніями Рихтера, которыя привели его къ закону эквивалентныхъ вѣсовъ между кислотами и основаціями; основываясь, подобно Рихтеру, на фактъ *качественнаго* порядка, они приводятъ къ убѣжденію въ существованіи *количественныхъ* законовъ, хотя сами и не даютъ основы для полученія выражающихъ ихъ чиселъ. Какъ тамъ, такъ и здѣсь, нужны еще количественные анализы, но какъ тамъ, такъ и здѣсь, достаточно одного только анализа для того, чтобы установить числовой коэффициентъ пропорціональности для всѣхъ возможныхъ соединеній искомаго вещества.

Затѣмъ, оба эти взгляда имѣютъ одинъ общій пунктъ принципиальнаго характера, на который я особенно обращаю вниманіе. Разсужденіе Рихтера основано на предположеніи, что растворъ, составленный изъ солей AB и $A'B'$, въ эквивалентныхъ отношеніяхъ, совершенно одинаковъ съ растворомъ изъ такихъ же количествъ солей AB' и $A'B$, т.-е., что исторія происхожденія этого раствора не оказываетъ ника-

*) Факты аллотропін, а также изомеріи, которые, повидимому, противорѣчатъ этому предположенію, будутъ рассмотрѣны и объяснены въ слѣдующихъ лекціяхъ.

кого вліянія на его составъ. Совершенно такое же предположеніе дѣлается и для полученія соединительныхъ вѣсовъ по отношенію къ тройнымъ соединеніямъ. Оба допущенія содержатъ въ себѣ еще болѣе общую предпосылку, что *разсма- триваемыя состоянія суть состоянія химическаго равнове- шія*, иными словами, что эти системы не измѣняются, какъ бы долго мы ихъ ни наблюдали (конечно, при одинаковыхъ условіяхъ). Доказывая, что *одинаковыя* системы можно получить различными путями, мы тѣмъ самымъ доказываемъ, что и эти *различныя* возможные пути подчинены извѣстнымъ *отношеніямъ*, (иначе не возможны были бы одинаковыя системы, независимыя отъ способовъ ихъ полученія), общимъ же выраженіемъ этихъ отношеній и будутъ эквивалентныя соединительныя вѣса. Основное наблюденіе Рихтера, сохраненіе нейтральной реакціи, относится, конечно, только къ *солямъ*, поэтому и его выводы ограничиваются солями. Основное же явленіе, служащее исходной точкой для новѣйшихъ воззрѣній и состоящее въ томъ, что сложныя вещества вступаютъ въ химическія реакціи, какъ цѣлое, можетъ быть отнесено къ любымъ химическимъ процессамъ, и потому сдѣланные изъ него выводы имѣютъ общій характеръ.

Этотъ способъ заключенія, по которому сначала доказы- ваютъ независимость извѣстнаго результата отъ конкретныхъ условій, а затѣмъ подставляютъ какія угодно условія, имѣеть громадное значеніе для естественныхъ наукъ. Такъ, установивъ, что соотвѣтствующимъ образомъ подобранная сумма энергій въ замкнутой системѣ ни при какихъ про- цессахъ не подвергается измѣненію, и что сумму эту для двухъ какихъ-нибудь вполне опредѣленныхъ состояній системы можно считать равной, мы этимъ самымъ получаемъ возможность выразить въ видѣ уравненія отношеніе между константами этихъ двухъ состояній, откуда, конечно, и вы- текаеть громадное значеніе и прижбіеніе закона сохраненія энергій. Тоже самое имѣеть силу и по отношенію къ сво- бодной энергій и нѣкоторымъ другимъ функціямъ. Пользуясь ими мы приходимъ различными, но однозначными путями къ самымъ разнообразнымъ слѣдствіямъ втораго закона сохране- нія энергій. Такія функціи, которыя, при соотвѣтствующихъ измѣненіяхъ ихъ переменной, сами не измѣняются, называ-

ются *инвариантными*, и предыдущіе примѣры достаточно выясняютъ все фундаментальное значеніе такихъ инвариантъ для пониманія явленій природы.

Вышеизложенныя соображенія должны быть пополнены еще въ одномъ пунктѣ, который былъ указанъ, какъ исходная точка воззрѣній Д а л ь т о н а, именно, въ томъ, что касается закона *кратныхъ* отношеній. Законъ этотъ говоритъ, что если два элемента соединяются, давая нѣсколько соединений, то различныя количества измѣняющагося элемента находятся въ простомъ рациональномъ отношеніи къ другому элементу, принятому за единицу. При этомъ, конечно, безразлично, который изъ элементовъ будетъ приниматься за постоянный и который за переменный. Въ примѣрѣ Д а л ь т о н а можно, если угодно, принять за единицу содержаніе углерода въ болотномъ газѣ и этиленѣ (маслородный газъ), тогда отношеніе количествъ водорода въ этихъ соединеніяхъ будетъ 2 : 1. Или же можно принять за постоянную величину содержаніе водорода, тогда отношеніе количествъ углерода будетъ 1 : 2. Посмотримъ теперь, можно ли вывести этотъ законъ изъ приведенныхъ выше общихъ соображеній?

Отвѣтъ на этотъ вопросъ говорить: да, и основывается на томъ, что соединительный вѣсъ сложнаго вещества необходимо долженъ быть равенъ суммѣ соединительныхъ вѣсовъ его элементовъ. Поэтому, если мы соединимъ сложное вещество AB съ элементомъ B , то оно входитъ въ новое соединеніе, какъ одно цѣлое, и одинъ его соединительный вѣсъ долженъ соединиться съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ B . Отсюда слѣдуетъ, что во вновь образуемомъ веществѣ элементъ B будетъ содержаться въ двойномъ количествѣ по сравненію съ соединеніемъ AB , потому что въ одномъ соединительномъ вѣсѣ AB содержался одинъ соединительный вѣсъ B , и именно это количество и соединяется съ новымъ соединительнымъ вѣсомъ B въ новое соединеніе.

Такъ какъ для этого новаго соединенія AB_2 имѣютъ силу тѣ же самыя соображенія, то значить его можно превратить путемъ дальнѣйшаго присоединенія B въ AB_3 . Что то же самое разсужденіе можетъ быть распространено на какія угодно сложныя соединенія, это ясно само собою и не требуетъ дальнѣйшихъ доказательствъ.

Мы не будемъ здѣсь заниматься исторіей отдѣльныхъ опре-

дѣлений атомнаго вѣса, равно какъ и очень рано возникшей идеей, что всѣ элементы представляютъ съ своей стороны соединенія какого-нибудь первичнаго элемента. Эта идея до сихъ поръ не дала никакихъ осязательныхъ результатовъ, за то дала ихъ другая мысль, первые проблески которой мы также находимъ у Рихтера.

Рихтеръ поставилъ себѣ вопросъ, не существуетъ ли отношеній между численными величинами эквивалентныхъ вѣсовъ у различныхъ кислотъ и основаній, и пришелъ къ заключенію, что эти отношенія несомнѣнно существуютъ, такъ что, если расположить эти числа по ихъ величинѣ, то они оказываются членами нѣкоторыхъ математическихъ рядовъ. У него была даже мысль, что, если есть *пробѣлы* въ этой предполагаемой закономерности, то они могли бы завѣсть оттого, что соответствующія вещества еще не открыты; такимъ образомъ, онъ напередъ вычислялъ эквивалентный вѣсъ неизвѣстныхъ кислотъ и основаній. Эти мысли и соображенія у его современниковъ не встрѣтили сочувствія. Кромѣ того, къ сожалѣнію, какъ разъ въ это время Троммсдорфъ (Thommsdorff) заявилъ объ открытіи новаго основнаго вещества, которое вслѣдствіе отсутствія въ немъ вкуса было названо *Agusterde*. Изъ анализовъ Троммсдорфа Рихтеръ сдѣлалъ выводъ, что это новое основаніе какъ разъ заполняетъ одинъ изъ имѣющихся пробѣловъ въ его рядахъ, и поэтому считать это открытіе за особенно блестящее подтвержденіе своей мысли. Къ сожалѣнію, скоро выяснилось, что *Agusterde* есть не что иное, какъ фосфатъ кальція, и то, что должно было подтвердить возрѣнія Рихтера, было использовано, какъ орудіе противъ нихъ.

Когда впоследствии соединительные или атомные вѣса были опредѣлены для многихъ элементовъ, то опять выступили соображенія о возможныхъ соотношеніяхъ ихъ численныхъ величинъ. Въ двадцатыхъ годахъ Деберейнеръ доказалъ, что родственные элементы иногда встрѣчаются *триадами*, и что атомный вѣсъ средняго элемента есть почти среднее арифметическое между атомными вѣсами крайнихъ элементовъ. Позднѣйшіе изслѣдователи расширили эти соображенія; въ особенности Петтенкоферъ ухватился опять за идею математическихъ рядовъ Рихтера, однако полной правильности найдено не было. Правильность эта обнаружи-

лась только тогда, когда всѣ элементы были расположены исключительно по численнымъ величинамъ ихъ атомнаго вѣса въ одинъ рядъ, и обнаружившіяся при этомъ отношенія подвергнуты изученію. Первыми, выступившими публично съ этими данными, были французъ де-Шанкуртуа (de-Chancourtois) и англичанинъ Ньюлендсъ (Newlands). Последний на съѣздѣ англійскихъ естествоиспытателей въ 1864 году сообщалъ слѣдующее. Если расположить указаннымъ способомъ всѣ элементы въ одинъ рядъ по увеличивающимся атомнымъ вѣсамъ, то въ получившемся ряду каждому элементу можно найти ближайшій родственный ему элементъ, черезъ семь членовъ этого ряда. Онъ назвалъ это явленіе закономъ октавъ. Эта точка зрѣнія тогда показалаеь до того странной, что предсѣдатель спросилъ докладчика, не найдетъ ли онъ такой же закономерности, если расположить элементы въ алфавитномъ порядкѣ начальныхъ буквъ ихъ названій. Ньюлендсу не удалось обратить вниманія на свои изслѣдованія и только гораздо поздне, когда другіе, болѣе извѣстные химики пришли вполнѣ независимо другъ отъ друга къ тѣмъ же заключеніямъ, только тогда убѣдились въ ихъ плодотворности.

Эти ученые были Лотаръ Мейеръ (Lothar Meyer, 1830—1895) и Д. Менделѣевъ (1834—1907), которые въ 1869 г., оба независимо другъ отъ друга, опубликовали свои результаты. Оба они нашли, что рядъ элементовъ, расположенныхъ по числовымъ величинамъ ихъ атомнаго вѣса, можетъ быть раздѣленъ на такіе отдѣлы, въ которыхъ соответственные элементы займутъ соответствующія мѣста. При этомъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказались необходимыми перестановки въ принятомъ до тѣхъ поръ порядкѣ, причемъ пришлось ввести другіе множители эквивалентныхъ вѣсовъ вмѣсто употреблявшихся до тѣхъ поръ. Въ этомъ отношеніи Менделѣевъ превзошелъ всѣхъ смѣлымъ полетомъ мысли и особеннымъ счастьемъ. На основаніи имѣвшихся аналогій, онъ предсказалъ свойства цѣлаго ряда неизвѣстныхъ еще тогда элементовъ, о существованіи которыхъ онъ заключалъ совершенно такъ, какъ это сдѣлалъ въ свое время Рихтеръ, по имѣющимся пробѣламъ въ его таблицѣ, и онъ дожился до триумфа, когда его предположенія во многихъ случаяхъ нашли блестящее подтвержденіе. Вслѣдствіе этого сама мысль о

периодичности была принята очень горячо и развита далѣе, причемъ оказалось, что дѣйствительно свойства и отношенія не только самихъ элементовъ, но и ихъ соединеній, могутъ быть изображены подобнымъ же образомъ въ видѣ периодической функции атомнаго вѣса.

Правда, въ то же время обнаружилось, что здѣсь дѣло идетъ, собственно говоря, не объ опредѣленномъ, точно выраженномъ законѣ, а скорѣе о приблизительномъ правилѣ, которое, вслѣдствіе его нѣкоторой неопредѣленности, пожалуй лучше всего можно сравнить съ естественно-исторической классификаціей. Отдѣльные элементы расположены далеко не закономѣрно или соотвѣтственно какой нибудь простой зависимости отъ ихъ атомнаго вѣса; разности соотвѣствующихъ величинъ непостоянны и неправильны; наоборотъ, повидимому, онѣ распределены совершенно случайно. Въ отдѣльныхъ случаяхъ (Теллуръ-іодъ, Аргопъ-калій) оказалось даже, что завѣдомо родственныя отношенія дѣлаютъ необходимымъ поставить элементъ съ бѣльшимъ атомнымъ вѣсомъ впереди другаго съ мѣньшимъ вѣсомъ, чѣмъ нарушается уже и основной принципъ. Затѣмъ нужно сознаться, что при расположеніи элементовъ по периодической системѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ уничтожается фактически имѣющаяся аналогія, наприкладъ, между баріемъ и свинцомъ, или между мѣдью и ртутью, а съ другой стороны, сближаются другіе элементы (золото и щелочные металлы), между которыми при всемъ желаніи можно найти лишь очень мало сходства. Однако, противъ такихъ неблагоприятныхъ фактовъ имѣется столько благопріятныхъ, что не можетъ быть сомнѣнія въ томъ, что мы имѣемъ тутъ дѣло съ весьма важными отношеніями, для которыхъ у насъ еще нѣтъ вполне подходящаго выраженія.

Дѣйствительно, если бросить взглядъ на всю периодическую таблицу вообще, то получается впечатлѣніе, какъ будто на правильной схемѣ элементы распределены не съ достаточною тщательностью, такъ что не каждый изъ нихъ попалъ какъ разъ на свое систематическое мѣсто, а только приблизительно. Подобные случаи встрѣчаются иногда и въ другихъ областяхъ, но тогда, обыкновенно, можно сказать, что дѣло идетъ о величинахъ, которыя измѣняются при извѣстныхъ условіяхъ, и что неправильности происходятъ оттого, что условія для сравнимости величинъ или не были найдены или не

были соблюдены. Здѣсь же мы имѣемъ дѣло съ атомнымъ вѣсомъ, характерная особенность котораго та, что его численную величину нисколько не можетъ измѣнить какое нибудь извѣстное до сихъ поръ обстоятельство. Поэтому, на основаніи современныхъ научныхъ позрѣній, невозможна попытка дать подобное толкованіе имѣющимся здѣсь неправильностей.

Къ этому надо прибавить еще слѣдующее. Всѣ свойства элементовъ и ихъ соединеній являются функциями атомнаго вѣса, т.-е., можно представить себѣ математическое выраженіе, (а такіа выраженія, дѣйствительно, и предлагались), въ которомъ нужно только подставить величину атомнаго вѣса, чтобы найти величину извѣстнаго свойства. Такія выраженія имѣютъ всегда характеръ *непрерывной* функции, т.-е., они даютъ для всякаго значенія переменнпой соотвѣтственную величину другого рода и позволяютъ, поэтому, на основаніи закона непрерывности путемъ *интерполяции*, опредѣлить неизвѣстную величину, разъ только она находится между двумя расположенными достаточно близко извѣстными величинами. Тѣ предсказанія Менделѣева, которыя въ свое время такъ блестяще доказали полезность періодической системы, представляютъ собою не что иное, какъ такіа интерполяции, которыя были сдѣланы при допущеніи закона непрерывности; тотъ фактъ, что результаты ихъ оказались вѣрными, доказываетъ, что это допущеніе было до извѣстной степени правильно. Это разсужденіе также указываетъ на то, что существовали или существуютъ условія, при которыхъ атомные вѣса находились или находятся въ состояніи непрерывнаго измѣненія. Безъ сомнѣнія такихъ условій не имѣется въ числѣ условій нашихъ современныхъ опытовъ, среди которыхъ величины атомныхъ вѣсовъ застыли совершенно неподвижно. Но, по крайней мѣрѣ, можно представить, что это закрѣпленіе произошло при такихъ условіяхъ, когда общес состояніе не допускало чистаго и вполнѣ правильнаго расположенія, и что наши теперешніе атомные вѣса несутъ на себѣ слѣды того частичнаго хаоса и до нашихъ дней.

При такихъ разсужденіяхъ естественно вспомнить объ упомянутомъ въ концѣ прошлой лекціи превращеніи радія въ гелій и о возможности общаго превращенія элементовъ. Но при этомъ не нужно забывать, что какъ съ радіемъ, такъ

и съ геліемъ относительно неизмѣняемости ихъ атомнаго вѣса дѣло обстоитъ совершенно такъ же, какъ и съ другими элементами; они также подчиняются существующимъ законамъ бр-постямъ и не обнаруживаютъ *непрерывной* измѣнчивости своего атомнаго вѣса; это измѣненіе при переходѣ радія въ гелій совершается *скачками*. Поэтому въ настоящее время нельзя ожидать разъясненія съ этой стороны. Можетъ быть, при болѣе точномъ изслѣдованіи условій превращенія, выяснятся еще новыя, до сихъ поръ не замѣченныя обстоятельства, которыя бросятъ нѣкоторый свѣтъ на предполагаемую непрерывность въ измѣненіи атомнаго вѣса, но, чтобы сохранить научную объективность, мы должны признать, что этого еще нельзя ожидать въ ближайшемъ будущемъ.

Лекція третія.

Законы газовъ и молекулярная гипотеза.

Когда въ 1804 г. Александръ фонъ Гумбольдтъ готовился въ Парижѣ къ своему, ставшему потомъ столь знаменитымъ, путешествію въ Южную Америку, то между прочимъ онъ рѣшилъ заняться также вопросомъ, одинаковъ ли или различенъ по своему составу атмосферный воздухъ въ разныхъ мѣстахъ земной поверхности. Въ то время объ атомъ ничего опредѣленнаго не было извѣстно; болѣе того, въ это время не существовало даже удовлетворительнаго общепринятаго метода для точнаго опредѣленія состава воздуха. Поэтому Гумбольдтъ обратился къ Бертолле, представившему тогда въ Парижѣ средоточіе всѣхъ научныхъ стремленій въ области химіи, съ просьбой, поручить одному изъ молодыхъ химиковъ изслѣдовать имѣющіеся методы и опредѣлить, который изъ нихъ наиболее точенъ. Бертолле рекомендовалъ для этой цѣли совсѣмъ еще молодого химика, Гей-Люссака (1878—1850), совместно съ которымъ Гумбольдтъ и выполнилъ эту работу. Въ результатѣ оказалось, что изъ всѣхъ методовъ наиболее точнымъ является методъ Александра Вольта. Методъ этотъ состоитъ въ томъ, что воздухъ смѣшиваютъ съ опредѣленнымъ избыткомъ водорода, получающійся гремучій газъ взрываютъ и по наблюдаемому уменьшенію объема заключаютъ о содержаніи

кислорода. Дѣло въ томъ, что это уменьшеніе объема зависитъ отъ объема кислорода, перешедшаго въ воду, плюсъ объемъ водорода, связаннаго кислородомъ. Разъ мы знаемъ отношеніе, въ которомъ эти два газа соединены въ водѣ, то легко можно вычислить часть, приходящуюся на кислородъ и такимъ образомъ опредѣлить содержаніе кислорода въ воздухѣ. Примѣненіе этого приѣма основывалось такимъ образомъ на точномъ знаніи этого отношенія. И Гей Люссакъ приложилъ всѣ усилія, чтобы опредѣлить его. Особенное вниманіе онъ обратилъ на то, вліяетъ ли на это отношеніе избытокъ кислорода или водорода.

Результаты его измѣреній показали, что ровно одинъ объемъ кислорода соединяется съ двумя объемами водорода и, притомъ вполне независимо отъ всѣхъ остальныхъ условій опыта, необходимо только, чтобы оба газа измѣрялись при одинаковыхъ условіяхъ.

Такимъ образомъ главная задача была рѣшена, но мысль Гей-Люссака сосредоточилась на удивительной простотѣ полученныхъ чиселъ: простая ли случайность это или общій законъ?

Мы имѣли бы передъ собою общій законъ лишь въ томъ случаѣ, если бы оказалось, что полученное простое отношеніе сохраняется при всѣхъ давленіяхъ и температурахъ, а не только при тѣхъ, при которыхъ измѣрялись газы. Что касается давленія, то еще со времени Бойля было извѣстно, что всѣ газы, независимо отъ ихъ химическаго свойства, одинаково измѣняютъ свой объемъ вмѣстѣ съ давленіемъ; слѣдовательно, если два объема, при какомъ бы то ни было давленіи, находятся въ отношеніи 1:2, то и при всякомъ другомъ давленіи они будутъ находиться въ томъ же отношеніи. А относительно температуры, самъ Гей-Люссакъ нѣсколькими годами ранѣе въ своей первой работѣ, доказалъ существованіе совершенно аналогичнаго закона: всѣ газы измѣняютъ свое давленіе или объемъ при одинаковой температурѣ въ одинаковомъ отношеніи. Итакъ, соотвѣтственно этимъ законамъ, простое отношеніе между объемами газообразныхъ элементовъ воды совершенно не зависимо отъ давленія и температуры; оно остается одинаковымъ при всякихъ условіяхъ, и вслѣдствіе этого становилось весьма вѣроятнымъ существованіе общаго закона.

И дѣйствительно, нѣсколько лѣтъ спустя Гей-Люссакъ показалъ, что, во всѣхъ извѣстныхъ тогда или доступныхъ случаяхъ, два или болѣе газовъ соединяются химически или вообще принимаютъ участіе въ химической реакціи въ простыхъ отношеніяхъ. Поэтому онъ, не колеблясь, формулировалъ соотвѣтствующій общій законъ, извѣстный съ тѣхъ поръ подъ названіемъ закона Гей-Люссака (или, вѣрнѣе сказать, одного изъ законовъ Гей-Люссака, такъ какъ онъ открылъ еще нѣсколько законовъ). Законъ этотъ сыгралъ большую роль въ теоріи химіи.

Мы не должны забывать, что тогда, въ первое десятилѣтіе девятнадцатаго вѣка, сдѣланныя уже Рихтеромъ открытія продолжали оставаться безъ вниманія, но атомистическая гипотеза Дальтона съ полученными на основаніи ея количественными опредѣленіями соединительныхъ вѣсовъ какъ разъ начала сосредоточивать на себѣ вниманіе химиковъ. Поэтому можно было бы думать, что именно Дальтонъ будетъ привѣтствовать открытіе Гей-Люссака, какъ желанное подтвержденіе своихъ воззрѣній, особенно подчеркнувшее простыя отношенія между числомъ атомовъ и объемомъ газовъ. Между тѣмъ Дальтонъ ни тогда, ни позднѣе не обнаружилъ желанія убѣдиться въ правильности закона Гей-Люссака: очень поучительный примѣръ психологіи ученыхъ.

Для Берцеліуса это открытіе должно было имѣть также огромное значеніе; онъ какъ разъ въ это время усердно занимался изслѣдованіемъ количественныхъ выводовъ изъ гипотезы Дальтона и потому хватался за всякое средство, способствовавшее опредѣленію атомныхъ вѣсовъ. Берцеліусъ понималъ всю важность закона Гей-Люссака для рѣшенія этого вопроса и тотчасъ же попытался примѣнить его въ этомъ направленіи.

Если сопоставить оба факта, во-первыхъ, что газы соединяются только въ отношеніи ихъ соединительныхъ вѣсовъ v , во-вторыхъ, что они соединяются въ простыхъ объемныхъ отношеніяхъ, то нельзя не придти къ выводу, что вѣса равныхъ объемовъ должны быть прямо пропорціональны атомнымъ вѣсамъ. Этотъ выводъ, такимъ образомъ, давалъ бы вѣрное средство отыскать среди возможныхъ кратныхъ эквивалентнаго вѣса истинный „атомный вѣсъ“. Атомнымъ вѣса относились бы про-

сто, какъ вѣса одинаковыхъ объемовъ газовъ или какъ плотности газовъ, и въ одинаковыхъ объемахъ различныхъ газовъ заключалось бы одинаковое число атомовъ.

Такъ, напримѣръ, газъ кислородъ въ 16 разъ плотнѣе газа водорода, поэтому нужно было бы заключить, что одинъ атомъ кислорода вѣситъ въ 16 разъ больше одного атома водорода. Одинъ атомъ воды состоялъ изъ двухъ атомовъ водорода и одного атома кислорода.

До сихъ поръ все идетъ хорошо, затрудненіе начинается съ водяного пара. Изъ одного атома кислорода и двухъ атомовъ водорода не можетъ получиться больше *одного* атома воды; значить, водяной паръ долженъ былъ бы занимать какъ разъ объемъ кислорода, изъ котораго онъ образовался. Однако, фактически онъ занимаетъ объемъ, равный объему водорода, т.-е., вдвое большій.

Предположеніе, что одинъ атомъ воды состоитъ изъ одного атома водорода и *половины* атома кислорода устраняло бы это затрудненіе, но никто не рѣшался на такое предположеніе, такъ какъ въ самомъ понятіи атома заключается мысль о его *недѣлимости*. Поэтому Берцелиусъ скоро оставилъ „объемную теорію“, такъ какъ противъ фактовъ спорить не приходилось.

Очень скоро послѣ обнаруженія этого затрудненія былъ указанъ путь, какъ обойти его, не становясь въ противорѣчіе съ понятіемъ атома. Два физика Авогадро (Amadeo Avogadro, 1776—1750) и Амперъ (André Marie Ampère, 1755—1836), независимо одинъ отъ другого, развили одну и ту же мысль. Если, напримѣръ, изъ одного объема кислорода образуется два объема водяного пара, и если мы не желаемъ допустить въ водѣ существованіе половинныхъ атомовъ кислорода, то стоитъ лишь предположить, что газъ кислородъ состоитъ изъ двойныхъ атомовъ; тогда одинъ атомъ кислорода криходвется на одинъ атомъ водяного пара. Если изслѣдовать въ этомъ смыслѣ и другіе имѣющіеся случаи, то оказывается, что нѣтъ никакой надобности предполагать существованіе болѣе сложныхъ отношеній; достаточно одного простого удвоенія, какъ въ случаѣ съ водой, чтобы представить всѣ другія реакціи газовъ такъ, что въ нихъ не будетъ дробныхъ частей атомовъ, и что въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ можно будетъ принять одинаковое количество мельчай-

нихъ частицъ. Правда, эти мельчайшія частицы газовъ уже не тождественны съ атомами, напротивъ того, въ элементарныхъ газахъ ихъ нужно разсматривать, какъ бы состоящими изъ паръ одинаковыхъ атомовъ.

Конечно, дѣло происходило не такъ просто, какъ я для краткости изложилъ его здѣсь. Особенно, Амперъ имѣлъ въ виду еще много другихъ отношеній, особенно кристаллографическаго характера, и чтобы выразить ихъ, онъ принималъ не два, а четыре атома въ одной мельчайшей частицѣ газа. Названія, которыя были даны этимъ частицамъ для отличія отъ атомовъ, также подвергались измѣненіямъ. Въ настоящее время эти мельчайшія частицы газа называютъ *молекулами*, а самыя мелкія частицы элементовъ — *атомами*. Конечно первыя столь же гипотетичны, какъ и вторые.

Можно было бы думать, что Берцеліусъ съ радостью будетъ привѣтствовать это освобожденіе отъ противорѣчій, уничтожавшихъ значеніе „объемной теоріи“. Этого, однако, не случилось. Правда, Берцеліусъ согласился, что введеніе различія между атомомъ и молекулой устраняетъ затрудненіе, но онъ въ тоже время указалъ и особенно настаивалъ на томъ, что другихъ причинъ для такого допущенія не имѣется. Другими словами, всякую гипотезу, въ ея первоначальной формѣ несогласующуюся съ фактами, почти всегда можно измѣнить путемъ тѣхъ или другихъ допущеній такъ, что согласованіе будетъ вновь достигнуто. Такія измѣненія гипотезъ не имѣютъ однако другаго значенія, кромѣ того, что онѣ еще разъ даютъ возможность выразить факты, требующіе объясненія, въ картинной формѣ, не открывая въ то же время никакихъ новыхъ соотношеній. Понятно, что содержаніе науки отъ такихъ сдѣланныхъ ad hoc усовершенствованій гипотезъ не расширяется ни на іоту.

Берцеліусъ оказался и практически правымъ, такъ какъ въ продолженіи почти полустолѣтія указанный Авогадро и Амперомъ путь оставался неиспользованнымъ. И только тогда, когда было открыто недостававшее Берцеліусу связующее звѣно, пришлось возвратиться къ этой старой мысли, которая оказалась весьма полезной, и вліяніе которой продолжается и до нынѣшняго дня.

Область, въ которой мысль Авогадро и Ампера оказалась плодотворной, была *органическая химія*. Въ теченіи

двухъ первыхъ десятилѣтій девятнадцатаго вѣка на первомъ планѣ научныхъ интересовъ стояла неорганическая химія, но затѣмъ, главнымъ образомъ, подъ влїяніемъ Юстуса Либиха (1803—1873), необыкновенно быстро стала развиваться органическая химія и скоро заняла первое мѣсто. Ежедневно въ этой области открывались новыя вещества и быстро увеличивающійся фактической матеріаль настойчиво требовалъ своей классификаціи. Такимъ образомъ, вопросы о наилучшемъ пониманіи и систематизаціи органическихъ соединенийъ являлись для того времени самыми важными.

Проще всего было примѣнить и къ новымъ фактамъ понятія, выработанныя въ области неорганической химіи, къ чему неутомимо и стремился въ теченіи всей своей дѣятельности Берцеліусъ. Въ то время это означало примѣненіе въ органической химіи *электрохимическаго дуализма*, т. е., ученія, по которому каждое соединеніе построено изъ двухъ частей, одной положительной и одной отрицательной составной части.

Это представленіе явилось результатомъ изученія *солей*, съ важнымъ значеніемъ которыхъ для развитія химическихъ воззрѣній мы познакомились уже при изложеніи изслѣдованій Рихтера, и съ которыми мы еще не разъ встрѣтимся въ дальнѣйшемъ изложеніи. Само собой понятно, что дуалистическое воззрѣніе прежде всего было приложимо къ солямъ, составленнымъ только изъ *двухъ* элементовъ. Но уже въ кислородныхъ соляхъ, содержащихъ, по крайней мѣрѣ, три элемента, оно встрѣчало затрудненія. По мнѣнію Берцеліуса эти соли состоятъ изъ основнаго окисла и кислотнаго (кислотный ангидридъ); такимъ образомъ, создается понятіе о *радикалѣ*, т. е. сложномъ комплексѣ, формально равнозначномъ элементу, такъ какъ онъ безъ всякаго измѣненія своего состава можетъ переходить изъ одного соединенія въ другое.

Это понятіе о радикалѣ и послужило основой для систематики органическихъ соединеній, которыя состоятъ въ большинствѣ случаевъ, по крайней мѣрѣ, изъ трехъ элементовъ; въ то время органическая химія даже опредѣлялась, какъ химія сложныхъ радикаловъ. Специальное и классическое изслѣдованіе Гей-Люссака о цианѣ и его соединеніяхъ еще раньше опредѣлило цианъ, какъ радикалъ, имѣющій огромное

сходство съ галондами и въ тоже время стоящій въ непосредственномъ отношеніи къ органическимъ соединеніямъ.

Въ этомъ же смыслѣ *алкоголь* считался гидратомъ углеводороднаго радикала, и поэтому возникалъ вопросъ объ отношеніи алкоголя къ *эфиру*. Такъ какъ эфиръ можно получить отщепленіемъ воды изъ алкоголя, то естественно все-го казалось, разсматривать эфиръ, какъ первый, а алкоголь, какъ второй гидратъ углеводорода C_4H_8 ; тогда оба эти соединенія можно было бы изобразить (употребляя современный способъ выраженія) слѣдующими двумя формулами $C_4H_8(H_2O)$ (эфиръ), $C_4H_8(H_2O)_2$ (спиртъ).

Однако, противъ этого было сдѣлано слѣдующее возраженіе: если сопоставить формулы обоихъ соединеній съ равными объемами ихъ паровъ, то въ алкоголь мы найдемъ только половинное количество атомовъ углерода, а слѣдовательно, и предполагаемое отношеніе между спиртомъ и эфиромъ не можетъ быть вѣрно. Представители теоріи радикаловъ, съ своей стороны, разсматривали это несоотвѣтствіе, какъ фактъ, говорящій противъ вычисленія формулъ по плотностямъ паровъ. Въ это время появилась знаменитая работа Вилльямсона (1824—1904), въ которой были изложены слѣдующія соображенія. Если эфиръ имѣетъ, соотвѣтственно своей плотности пара, удвоенную формулу по сравненію съ алкогolemъ, то, значить, эфиръ содержитъ *два* углеводородныхъ радикала въ противоположность алкогoлю, въ которомъ находится только одинъ радикаль. Но тогда должно быть возможно получить эфиръ съ *двумя* различными радикалами. Мастерски проведенный экспериментальный анализъ процессовъ при извѣстномъ давно уже образованіи эфира изъ алкоголя и сѣрной кислоты далъ Вилльямсону въ руки соотвѣтствующіе методы, посредствомъ которыхъ онъ и оказался въ состояніи доказать дѣйствительную возможность полученія эфировъ съ двумя различными радикалами.

Это приводило къ болѣе общему выводу, согласно которому *химическія формулы, отвечающія по своей структурѣ равнымъ объемамъ пара*, лучше всякихъ другихъ выражаютъ взаимныя отношенія и превращенія органическихъ соединеній, и вслѣдствіе этого имѣютъ опредѣленное методическое значеніе. Въ этотъ моментъ опять были вы-

двинуты старыя представленія, о которыхъ мы уже говорили на стр. 49. Потребность въ нихъ ощущалась тѣмъ настоятельнѣе, что случай съ эфиромъ переставалъ быть единственнымъ въ своемъ родѣ, наоборотъ, число примѣровъ, приводившихъ къ тѣмъ же результатамъ, все возрастало. И вотъ съ этого момента вводится въ науку понятіе о *молекуль* и *молекулярномъ вѣсѣ*, которое сохраняетъ свое значеніе и до нашихъ дней.

Первоначально это понятіе представлялось исключительно въ наглядно-атомистическомъ смыслѣ, да и до сихъ поръ въ учебникахъ молекула опредѣляется, какъ наименьшее количество вещества, могущее самостоятельно существовать. Очевидно, что такое опредѣленіе можетъ привести къ ошибочнымъ заключеніемъ, если считать его выводомъ изъ опытныхъ данныхъ. Вѣдь никогда не ставилось никакихъ опытовъ относительно мельчайшихъ частицъ вещества, которыя могутъ существовать сами по себѣ или самостоятельно, и нѣтъ никакой возможности разсуждать, чему равняется это мельчайшее количество, милліонной или квадриллионной части миллиграмма. Кромѣ того, и вся исторія возникновенія понятія о молекуль показываетъ, что здѣсь дѣло идетъ совсѣмъ не объ абсолютныхъ, а объ относительныхъ числахъ. Въ этомъ отношеніи дѣло съ молекулярнымъ вѣсомъ обстоитъ совершенно такъ же, какъ и съ атомнымъ. Такимъ образомъ, мы должны теперь поставить себѣ вопросъ, какое значеніе имѣетъ понятіе о молекулярномъ вѣсѣ, независимо отъ всякихъ гипотетическихъ представленій.

Отвѣтъ, соответственно только что изложеннымъ даннымъ, будетъ говорить слѣдующее: количества вещества, занимающія въ газообразномъ состояніи при одинаковыхъ условіяхъ равные объемы, находятся между собой въ очень простыхъ *химическихъ* отношеніяхъ. То же самое можно выразить еще рѣзче, если воспользоваться извѣстной формулой для газовъ $pv/T=r$, въ которой p обозначаетъ давленіе, v —объемъ, T —абсолютную температуру, а r —величину, постоянную для даннаго количества газа, а въ остальномъ *измѣняющуюся пропорціонально количеству его*. А впрочемъ, *такія количества различныхъ газовъ, для которыхъ r имѣетъ одинаковую величину, находятся между собой въ*

отношеніи молекулярныхъ вѣсовъ. Если, напримѣръ, опредѣлить величину r для $2 \times 16 = 32$ гр. кислорода, гдѣ 32 представляетъ произвольно принятый молекулярный вѣсъ (какъ двойной атомный вѣсъ) кислорода, то мы получимъ молекулярный вѣсъ всякаго другаго газа, если возьмемъ его въ такомъ количествѣ, которое даетъ такую же величину для r , какъ и 32 гр. кислорода. Эта величина обыкновенно обозначается R . Спрашивается, какимъ образомъ объяснить себѣ такую удивительную связь между этой константой R и соединительнымъ вѣсомъ? Разсужденіе показываетъ намъ, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ частнымъ случаемъ болѣе общаго закона. Если опредѣлять, напримѣръ при электролизѣ такія количества различныхъ веществъ, которые перемѣщаются съ одинаковыми количествами электричества, то получаются, какъ мы это подробнѣе изложимъ дальше, также химически сравнимыя, а именно, въ смыслѣ закона Фарадея, эквивалентныя количества. Далѣе, если мы опредѣлимъ такія количества различныхъ элементовъ, которые содержатъ одинаковое количество тепла, то опять получатся такіе же химически сравнимыя количества, а именно, атомные вѣса. Есть кромѣ того и другіе законы, въ свою очередь, обнаруживающіе эту химическую связь между опредѣленными количествами различныхъ веществъ, если только въ нихъ равны извѣстныя величины (величины емкости различныхъ энергій). Вѣдь и соединительный вѣсъ есть не что иное, какъ величина емкости химической энергій. Слѣдовательно, дѣло идетъ объ общей связи между величинами емкости различныхъ видовъ энергій въ различныхъ веществахъ, т. е., въ различныхъ комплексахъ энергій.

Такія разсужденія, правда, необычны въ нынѣшнихъ учебникахъ. Вслѣдствіе широкаго развитія атомистическихъ представленій, давшаго между прочимъ возможность сдѣлать болѣе наглядными явленія изомеріи, о чемъ будетъ сказано въ слѣдующей лекціи, химики все болѣе и болѣе привыкли считать атомы за нѣчто реально существующее, и соотвѣтственно этому, пользоваться атомистически обоснованнымъ понятіемъ о молекулахъ, какъ самымъ подходящимъ средствомъ для выраженія химическихъ опытовъ и теорій.

Если, такимъ образомъ, согласно атомистической гипотезѣ молекулярныя формулы должны быть написаны такъ, чтобы

не получалось частей атомовъ, которыхъ по этой гипотезѣ не существуетъ, то при освобожденіи отъ всякихъ гипотезъ это равносильно требованію избѣгать дробей отъ соединительнаго вѣса при составленіи молекулярныхъ формулъ. Опредѣленіе это, конечно, вполнѣ произвольное, и съ общей точки зрѣнія мы, конечно, отлично могли бы написать молекулярную формулу или, какъ мы назовемъ ее для того, чтобы подчеркнуть различіе, *формулу молей*—кислорода и водорода O и H . Въ результатъ этого пришлось бы изобразить формулу моля воды посредствомъ $HO^{1/2}$, противъ чего нельзя было бы ничего возразить, разъ только O и H мы рассматриваемъ, какъ обозначенія соединительныхъ вѣсовъ. Мы имѣли бы тогда даже то преимущество, что соединительный вѣсъ и вѣсъ моля нашихъ типичскихъ элементовъ кислорода, водорода и т. д. былъ бы одинаковъ. Каждый преподаватель знаетъ, какъ трудно начинающему усвоить, что атомный вѣсъ $O=16$, а молекулярный вѣсъ $O=32$. Однако, страхъ передъ дробными частями атомовъ такъ великъ и распространенъ, что я не могу даже думать о томъ, чтобы сдѣлать такое предложеніе, не говоря уже о надеждѣ провести его.

Какъ уже было сказано, простое удвоеніе соединительнаго вѣса элементовъ кислорода, водорода и т. д. достаточно для того, чтобы получить молекулярныя формулы, относящіяся къ равнымъ объемамъ вещества въ газообразномъ состояніи и не требующія введенія дробныхъ частей атомовъ. Одно время, казалось, что этому воззрѣнію угрожаетъ опасность, такъ какъ были открыты новые факты, какъ будто противорѣчающіе ему, но вскорѣ это противорѣчіе удалось благополучно разрѣшить, и этотъ успѣхъ, съ своей стороны, не мало способствовалъ дальнѣйшему распространенію молекулярной гипотезы.

Именно, когда произведенныя опредѣленія плотности паровъ были обработаны въ смыслѣ молекулярной гипотезы, то оказалось, что опредѣленная группа веществъ, а именно, амміачныя соли не подчиняются ей. Напримѣръ, для хлористаго аммонія была найдена такая плотность пара, по которой не получался молекулярный вѣсъ 53.5, соответствующій формулѣ NH_4Cl , а только его половинная величина. Но едва противники молекулярной гипотезы обнаружили

это противорѣчіе, какъ уже съ разныхъ сторонъ было указано на возможность устранить его. Для объясненія этого явленія достаточно было только предположить, что пары хлористаго аммонія не состоятъ изъ неразложеннаго соединенія, а изъ смѣси амміачнаго газа и хлористаго водорода. Дѣйствительно, при допущеніи разложенія, вмѣсто одной молекулы получаются двѣ, поэтому объемъ удваивается и плотность уменьшается вдвое. Противники молекулярной гипотезы согласились съ тѣмъ, что это возможно, но вполне справедливо указывали, что доказательства такого разложенія еще нѣтъ на лицо, и что оно должно быть приведено именно тѣми, кто утверждаетъ, что это распаденіе фактически происходитъ.

При этомъ пришлось встрѣтиться съ трудностью рѣшенія вопроса, представляетъ ли гомогенный газъ чистое вещество или смѣсь, точнее сказать, *растворъ*. Обыкновенно сомнѣніе рѣшается слѣдующимъ образомъ: газъ переводятъ въ жидкую или твердую форму и при этомъ наблюдаютъ, происходитъ ли этотъ переходъ при постоянномъ давленіи и постоянной температурѣ или нѣтъ; въ первомъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ однороднымъ веществомъ, во второмъ съ растворомъ. Въ данномъ случаѣ было извѣстно, что пары нашатыря переходятъ при постоянномъ давленіи въ однородный твердый хлористый аммоній; но это могло происходить и отъ того, что въ моментъ сгущенія оба газа соединялись между собою. На это скоро и было указано, и тогда не оставалось ничего иного, какъ попытаться доказать, что данный паръ имѣетъ характеръ раствора, но вмѣстѣ съ тѣмъ нужно было сдѣлать это, не переводя паръ изъ газообразнаго состоянія въ другое.

Эта задача была разрѣшена Пибалемъ, который воспользовался для ея рѣшенія различной скоростью *диффузіи* различныхъ газовъ. Если пары хлористаго аммонія состоятъ изъ амміака и хлористаго водорода, то болѣе легкой амміакъ долженъ быстрѣе проникать сквозь пористую стѣнку, чѣмъ болѣе тяжелый хлористый водородъ, и пары должны измѣнять свой составъ, тогда какъ въ противномъ случаѣ составъ паровъ долженъ остаться неизмѣннымъ. Пибаль показалъ, что, въ дѣйствительности, при диффузіи черезъ пористую асбестовую стѣнку, остающіеся пары хлористаго аммонія имѣютъ кислую реакцію, а продиффундировавшая часть щелочную, что вполне соответствовало ожиданіямъ.

Такъ какъ противъ этого опыта было выдвинуто предположеніе, что асбестовая стѣнка можетъ быть сама дѣйствовала *разлагающимъ образомъ* на хлористый аммоній, то Пибаль повторилъ этотъ опытъ съ пластинкой изъ нашатыря, относительно которой нельзя уже было сдѣлать этого возраженія, и результатъ былъ тотъ же самый. Съ другой стороны, было доказано, что при *свободной* диффузіи безъ всякой стѣнки получается тотъ же самый результатъ. Однако, противники не сдавались. Они указывали на то, что диффузія сама по себѣ могла быть *причиной* распада. Но на это вполне справедливо возражали, что раздѣленіе путемъ диффузіи основывается на томъ, что два *имѣющихся* газа диффундируютъ съ различной быстротой, значить, пока не совершилось химическаго разложенія, до тѣхъ поръ не могутъ обнаруживаться свойства веществъ, получающихся при разложеніи. Но противники и здѣсь нашли выходъ; они согласились допустить расщепленіе, но только очень *небольшой части* хлористаго аммонія, а такъ какъ при диффузіи образовавшіяся отдѣльными составными части хлористаго аммонія все время удаляются, то, въ концѣ концовъ, можетъ быть достигнуто и весьма значительное расщепленіе, которое и доказывается опытомъ.

На это защитники молекулярной гипотезы сначала не могли дать отвѣта, такъ какъ не было средства измѣрить степень расщепленія, однако, на другомъ примѣрѣ, а именно, съ *хлоральгидратомъ* можно было произвести нѣчто въ родѣ такого измѣренія. Это вещество давало также слишкомъ малую плотность пара и для объясненія допускали распадъ на воду и хлораль. Следовательно, если пары хлоральгидрата состоятъ на половину изъ водяного пара, то какая нибудь соль, содержащая воду не можетъ въ немъ выѣтриваться (предполагая, что у нея давленіе водяныхъ паровъ меньше, чѣмъ половина давленія паровъ чистой воды), тогда какъ въ противномъ случаѣ паръ хлоральгидрата является *сухимъ* паромъ, который долженъ вызывать выѣтриваніе.

Это было впрочемъ вѣрное и далеко опередившееся свое время соображеніе (речь идетъ о шестидесятыхъ годахъ прошлаго столѣтія). Къ сожалѣнію, оно не получило того значенія, которое оно заслуживало, потому что въ то время какъ Вюрцъ, высказавшій эту мысль, нашелъ, что пары

хлоральгидрата ведутъ себя по отношенію къ воднымъ солямъ, какъ насыщенные влагой, противники его утверждали, что наблюдали обратное. Такимъ образомъ, вопросъ этотъ остался тогда, повидимому, перъшеннымъ, но, такъ какъ число противниковъ къ тому времени сократилось до весьма небольшой группы химиковъ, то не было настоятельной нужды прилагать особыя усилія для ихъ убъжденія (тѣмъ болѣе, что это, казалось, довольно безнадежнымъ).

Въ новѣйшее время весьма удачно заполненъ и этотъ послѣдній пробѣлъ, путемъ использования фактовъ, имѣющихъ совсѣмъ косвенное отношеніе къ этому вопросу. Оказалось, что многіе газы, способность которыхъ, реагировать другъ на друга, хорошо известна изъ повседневной лабораторной практики, теряютъ эту способность, если тщательно освободить ихъ отъ водянаго пара. Это могло быть объяснено тѣмъ, что водяной паръ при этихъ обстоятельствахъ дѣйствуетъ, какъ *катализаторъ*, т. е. значительно ускоряетъ взаимодействие, которое въ сухихъ газахъ совершается необыкновенно медленно. Положимъ, мы желаемъ перевести въ парообразное состояніе нашатырь. Если предварительно освободить его, насколько это только возможно, отъ воды (аппараты должны быть конечно также очень тщательно высушены), то такой нашатырь распадется при превращеніи въ паръ настолько медленно, что удастся безъ всякихъ затрудненій опредѣлить его нормальную плотность. Точно также и смѣсь амміака съ хлористымъ водородомъ въ сухомъ состояніи соединяются такъ медленно, что едва удастся констатировать такое соединеніе, какъ этого и требуетъ теорія каталитическаго дѣйствія, по которой подъ влияніемъ катализатора оба процесса, т. е. соединеніе и распаденіе, въ одинаковой степени ускоряются или замедляются.

Непосредственно вслѣдъ за этимъ возникъ вопросъ о точности закона Гей-Люссака. Въ то время, какъ законъ соединительныхъ вѣсовъ (а также и законъ Фарадея) оказывается настолько точнымъ, что до сихъ поръ, вообще, нельзя было доказать отклоненій отъ него, законъ Дюлонга и Пти является лишь грубо приблизительнымъ. Вообще, различные законы о сохраненіи величинъ емкости представляютъ собою различныя степени приближенія къ дѣйствительности. Такъ, мы знаемъ теперь, что общій законъ газовъ не вполне

точно соответствует действительнымъ газамъ; действительные газы даютъ индивидуальныя отклоненія отъ простыхъ отношеній, указываемыхъ уравненіемъ $pv = RT$. Значить, это уравненіе отвѣчаетъ не *действительному*, а *идеальному* газу, и этимъ опредѣляется значеніе закона Гей-Люссака: для действительныхъ газовъ это есть законъ приближительный или предѣльный.

Однако, дѣло обстоитъ не такъ уже безнадежно, и какъ разъ последнее слово „*предѣльный законъ*“ указываетъ на пунктъ, въ которомъ можно ожидать, что онъ проявитъ свое значеніе точнаго закона. Названіе „*предѣльный законъ*“ означаетъ, что по мѣрѣ приближенія къ извѣстному предѣлу, законъ становится точнѣе и что при достиженіи этого предѣла законъ обращается въ вполне точный. Правда, изъ математики мы знаемъ, что такіе предѣлы имѣютъ одно очень неспріятное свойство: они обыкновенно лежатъ въ безконечности и поэтому недостижимы. Подобнымъ же образомъ обстоитъ дѣло и въ нашемъ случаѣ: а именно, мы знаемъ, что газы чѣмъ точнѣе подчиняются простому закону газовъ, чѣмъ меньше ихъ давленіе и чѣмъ больше, слѣдовательно, ихъ объемъ. При безконечно маломъ давленіи каждый газъ ведетъ бы себя, какъ идеальный! Напротивъ того, температура не имѣетъ сколько нибудь значительнаго и въ особености односторонняго вліянія въ смыслѣ приложимости закона; поэтому мы оставимъ се здѣсь въ сторонѣ.

Правда, физическая безконечность совсѣмъ не должна совпадать съ математической. Математическое вычисленіе всегда можетъ быть сдѣлано съ какою угодно степенью приближенія и поэтому всегда, когда мы останавливаемся на конечной величинѣ, то остается еще нѣкоторая вполне опредѣленная ошибка. И какъ бы ни была мала эта ошибка, все таки всегда она имѣетъ конечную, т. е. опредѣлимую величину. При физическихъ же измѣреніяхъ есть *предѣлъ ошибки*: то, что меньше самаго маленькаго различія, которое мы можемъ наблюдать, то для насъ практически равно нулю, такъ какъ мы не знаемъ, существуетъ ли оно, и если да, то какого оно размѣра; мы знаемъ только, что оно, несомнѣнно, меньше, чѣмъ извѣстная величина. На этомъ основаніи нашъ вопросъ видоизмѣняется такъ: можно ли практически достигнуть такихъ состояній, при которыхъ отклоненія отъ закона газовъ были бы меньше, чѣмъ ошибки измѣреній?

Отвѣтъ на этотъ вопросъ долженъ быть несомнѣнно утвердительный; однако, онъ сопровождается такимъ „но“, которое отнимаетъ у него бѣлыпую долю его значенія. А именно, чѣмъ меньше становится давленіе, и чѣмъ больше поэтому газъ приближается къ идеальному предѣльному состоянію, тѣмъ меньше становится *точность* нашихъ измѣреній давленія, и поэтому, мы не знаемъ навѣрное, зависить ли исчезновеніе отклоненій при маломъ давленіи отъ того, что эти отклоненія достаточно малы, или уже отъ того, что погрѣшности опыта сдѣлались очень значительными.

Однако, есть другой путь, болѣе близкій къ нашей цѣли. У дѣйствительныхъ газовъ мы наблюдаемъ отклоненія отъ закона газовъ, но именно только отклоненія; но въ общемъ и цѣломъ ихъ отношеніе отвѣчаетъ газовому закону. Поэтому, ихъ постоянное отношеніе можно изобразить вполне удовлетворительно, вводя въ простой законъ газовъ нѣкоторыя дополненія, которыя будутъ выражать эти отклоненія и которыя при неограниченно маломъ давленіи и безконечно большихъ объемахъ будутъ равняться нулю. Если примѣнить такое уравненіе къ дѣйствительному газу и заставить давленіе уменьшаться до нуля, или, что то же самое, увеличивать объемъ до безконечности, то остающееся въ остаткѣ выраженіе представляетъ отношеніе не только абстрактнаго идеальнаго газа, но и *дѣйствительнаго*, въ предѣльномъ случаѣ наименьшаго давленія и наибольшаго объема. Тогда вопросъ ставится такъ: подчиняются ли эти отдѣльные идеальные газы закону Гей-Люссака въ предѣлахъ измѣренія или нѣтъ? Въ этомъ случаѣ измѣренія могутъ быть сдѣланы при самыхъ благоприятныхъ условіяхъ, и поэтому точность ихъ можетъ быть доведена до той степени, какая возможна при современныхъ техническихъ средствахъ, слѣдовательно, приложимость закона Гей-Люссака можетъ быть испытана въ самыхъ широкихъ предѣлахъ.

Для того, чтобы имѣть представленіе о томъ какъ производится эта провѣрка, припомнимъ уравненіе, выражающее законъ Гей-Люссака, по которому константы R въ этомъ уравненіи $R = pv/T$ для химически сравнимыхъ количествъ различныхъ газовъ получаетъ одинаковое значеніе. Однако, практически значеніе этой величины для различныхъ газовъ нѣсколько различно, въ зависимости отъ того, насколько

эти газы отклоняются отъ закона газовъ; даже для одного и того же газа оно бываесть различно, въ зависимости отъ давленія, подъ которымъ газъ находится, потому что, какъ извѣстно, отклоненіе отъ газоваго закона увеличивается при повышеніи давленія. Но мы можемъ внести вышеупомянутыя поправки въ уравненіи для газовъ и вычислить соотвѣтствующую константу K , освобожденную отъ вліянія давленія и объема. Если бы законъ Гей-Люссака былъ строго точенъ, то это K должно быть одинаково для различныхъ газовъ, если только брать его въ соотвѣтствіи съ химически сравнимыми количествами этихъ газовъ, такъ какъ эти количества опредѣляются, независимо отъ всѣхъ газовыхъ измѣреній, *соединительнымъ угломъ* газа или его кратнымъ.

Изъ всѣхъ формулъ, выражающихъ отношеніе истинныхъ газовъ, самая извѣстная и наиболѣе плодотворная принадлежитъ Ванъ-деръ Ваальсу. Она основывается на томъ, что уже при экспериментальномъ измѣреніи объема и давленія газа, вносятся извѣстныя поправки. Во-первыхъ, повидимому, не весь объемъ газа подчиняется закону Бойля (это особенно замѣтно при сильномъ давленіи), но только часть измѣряемаго объема, а другая часть практически остается несжимаемой. Поэтому, если мы обозначимъ весь объемъ буквой v , то та часть, которая подчиняется закону Бойля, выразится $v - b$, причемъ b обозначаетъ вышеупомянутую несжимающуюся часть.

Во-вторыхъ, газы относятся къ давленію такъ, какъ будто на нихъ дѣйствуетъ, помимо внѣшняго давленія, измѣряемаго манометромъ, еще и неразрывно связанное съ самой природой газа, „внутреннее давленіе“, которое суммируется съ внѣшнимъ. Это давленіе находится въ сильной зависимости отъ общаго объема, при чемъ оно очень быстро увеличивается, по мѣрѣ уменьшенія объема. Допущеніе, что это внутреннее давленіе обратно пропорціонально квадрату объема, оказалось во многихъ случаяхъ достаточно точнымъ, поэтому мы должны въ уравненіи для газовъ на мѣсто внѣшняго давленія p поставить сумму этого давленія и внутреннего $p + a/v^2$, гдѣ a есть константа, именно, величина внутреннего давленія при объемѣ, равномъ единицѣ.

Если мы вставимъ двѣ исправленныя величины въ уравненіе для газовъ, то получимъ выраженіе $(p + a/v^2)(v - b) =$

= *RT*. Измѣряя газъ при различныхъ давленіяхъ и объемахъ, мы получаемъ данныя для вычисленія обѣихъ константъ *a* и *b*; подставляя потомъ ихъ величины въ вышеприведенное уравненіе, мы можемъ вычислить *R* по отношенію къ „молекулярному вѣсу“ (т. е. къ соединительному вѣсу или его братному) различныхъ газовъ и, такимъ образомъ, рѣшить вопросъ, получимъ ли мы одинаковыя, въ предѣлахъ ошибки, величины *R* для различныхъ газовъ.

Такого рода вычисленія неоднократно производились въ новѣйшее время и привели къ заключенію, что законъ Гей-Люссака по отношенію къ газамъ въ предѣльномъ состояніи, дѣйствительно, настолько точенъ, насколько это можетъ быть, проверено современными методами изслѣдованія.

Все вышесказанное приводитъ насъ къ убѣжденію, что и другіе подобныя законы, оказывавшіеся до сихъ поръ не вполне точными, могутъ быть также превращены въ точные законы путемъ соответствующей переработки, которая отграничиваетъ переменные элементы искомой величины отъ постоянныхъ. Рѣшающее слово въ этомъ вопросѣ принадлежитъ будущему.

Обычное механически-атомистическое представленіе о молекулярномъ строеніи ни въ чемъ не проявляется такъ рѣзко, какъ въ постоянно выдвигающемся вопросѣ о *величинѣ молекулъ жидкихъ и твердыхъ тѣлъ*. Пока представленіе о молекулѣ чисто эмпирически вытекаетъ изъ Гей-Люссаковского закона, показывающаго, въ какихъ объемныхъ отношеніяхъ газы вступаютъ въ химическія соединенія, до тѣхъ поръ, понятно, не можетъ быть, вообще, и рѣчи о молекулярномъ вѣсѣ *негазообразныхъ веществъ*, такъ какъ для нихъ подобнаго закона не существуетъ. Тѣмъ не менѣе, со времени возникновенія понятія о молекулѣ, мы находимъ въ химической литературѣ рядъ измышлений, имѣющихъ цѣлью создать возможность распространительнаго толкованія этого понятія; до сихъ поръ все они остались безрезультатны, какъ это, впрочемъ, соответственно болѣе широкому пониманію, и не могло быть иначе.

Только въ предшлѣдшее десятилѣтіе девятнадцатаго вѣка явилась возможность рациональнымъ образомъ опредѣлять величины молекулъ или молей въ жидкостяхъ, конечно, не для *чистыхъ жидкостей*, а для *растворенныхъ* въ нихъ ве-

вещствъ. Вантъ Гоффъ (L. H. Van't Hoff) нашелъ, что для *растворенныхъ веществъ въ разведенныхъ растворахъ* имѣютъ значеніе тѣ же законы, какъ и для газовъ. Подобно тому, какъ каждый газъ стремится распредѣлиться равномерно во всякомъ пространствѣ, въ которомъ онъ заключенъ, и не перестаетъ двигаться до тѣхъ поръ, пока не достигнетъ этого равномернаго распредѣленія, такъ и каждое растворенное вещество распространяется въ той средѣ, въ которой оно растворено, до тѣхъ поръ, пока повсюду не получится одинаковая концентрація. Дальнѣйшее стремленіе газа къ распространенію за предѣлы занятаго имъ пространства проявляется въ *давленіи*. Вантъ Гоффъ доказалъ, что и растворенныя вещества имѣютъ совершенно аналогичное давленіе, но только оно довольно трудно обнаруживается при обыкновенныхъ условіяхъ. Для проявленія этого давленія необходимо, чтобы растворъ былъ отдѣленъ отъ растворителя стѣнкой, которая, являясь непроницаемой для раствореннаго вещества, легко пропускала бы растворитель, который по отношенію къ растворенному веществу играетъ здѣсь ту же роль, что и *пространство* для газовъ. У газовъ давленіе проявляется въ томъ случаѣ, если газъ отдѣленъ отъ остальнаго пространства стѣнкой, непроницаемой для газа, но проницаемой для пространства, т. е. *подвижной стѣнкой*.

Что, дѣйствительно, могутъ быть созданы такія условія, какія только что указаны для обнаруженія давленія растворенныхъ веществъ, это было уже много раньше показано Вильгельмомъ Шэфферомъ. Шэфферъ наблюдалъ, что въ растительныхъ клѣткахъ возникаетъ очень сильное давленіе подъ вліяніемъ чистой воды, и пожелалъ изучить природу этого давленія, т. е. наблюдать его въ условіяхъ, зависящихъ отъ воды экспериментатора. Воспользовавшись прежними опытами Морнца Траубе надъ *осадочными перепонками* (они были предприняты также для выясненія біологическихъ явленій), ему удалось приготовить искусственныя клѣтки, позволяющія измѣрять величину *осмотического давленія* и, такимъ образомъ, установить дѣйствующіе тутъ законы.

Если взять растворъ какого-нибудь вещества, которое, соединяясь съ другимъ, даетъ осадокъ, и осторожно ввести его въ растворъ этого другого вещества такъ, чтобы обѣ

жидкости не смѣшивались между собою, то осадокъ образуется только на поверхности соприкосновенія двухъ жидкостей и облекаетъ внутреннюю жидкость мѣшкомъ, состоящимъ изъ осадка. Мѣшокъ этотъ уже не пропускаетъ ни ту, ни другую жидкость, потому что каждое отверстіе, черезъ которое могла бы проникнуть одна изъ нихъ, сейчасъ же закупоривается образующимся тамъ осадкомъ. Смотри по природѣ осадка, образуется или толстая стѣнка или тонкая перепонка. Въ послѣднемъ случаѣ эта осадочная перепонка еще сравнительно легко пропускаетъ воду, но совершенно не пропускаетъ не только вещества, образующія эту перепонку, но и многія другія.

Какъ мы видимъ, такая осадочная перепонка вполне отвѣчаетъ поставленному выше условію. Однако, приготовленная такимъ образомъ, по способу Траубе, перепонка очень хрупка и легко разрывается и не годится для измѣреній давленія, именно, потому что она не выдерживаетъ никакого давленія. Это затрудненіе преодолѣлъ Пфефферъ, заставляя перепонку образовываться внутри пористой глиняной ячейки, которая не позволяла перепонкѣ разрываться. Съ такими осажденными въ глиняныхъ цилиндрахъ перепонками онъ произвелъ цѣлый рядъ опытовъ и нашелъ, что давленіе, развивающееся въ такой ячейкѣ, когда она наполнена определеннымъ растворомъ и помѣщена въ чистую воду, пропорціонально концентраціи раствора, и кромѣ того величина его сильно зависитъ отъ химическаго свойства раствореннаго вещества; такъ, кристаллоиды даютъ высокія давленія, коллоиды—незначительныя. Давленіе повышается также въ зависимости отъ температуры.

Эти факты остались скрытыми въ литературѣ по физиологій растений. Правда, Пфефферъ старался заинтересовать этими явленіями своихъ коллегъ, Боннскихъ и Тюбингенскихъ химиковъ и физиковъ, но безуспѣшно. Физикъ не хотѣлъ этому вѣрить, а когда ему было показано опытъ, то онъ ограничился молчаливымъ покачиваніемъ головы. Почему химика не заинтересовалъ этотъ вопросъ, я не знаю. Вантъ-Гоффъ совершенно случайно, во время прогулки съ Пфефферомъ, узналъ объ этихъ удивительныхъ явленіяхъ, и въ его умѣ сразу встали до тѣхъ поръ тщетно отыскиваемые соотношенія.

Вантъ-Гофъ показалъ на основаніи измѣреній Пфеффера, что зависимость осмотическаго давленія отъ температуры и объема формально вполне отвѣчаетъ соответствующей зависимости обыкновеннаго давленія у газовъ. Такимъ образомъ, и растворенныя вещества подчиняются закону давленія Бойля и закону расширения Гей-Люссака. Кроме того, онъ доказалъ, что осмотическое давленіе, которое производитъ опредѣленный растворъ сахара по отношенію къ чистой водѣ, численно согласуется съ тѣмъ давленіемъ, которое произвело бы это же количество сахара, если бы послѣдній при той же температурѣ занималъ тотъ же самый объемъ въ видѣ газа или пара. Другими словами, для раствореннаго сахара соблюдается газовый законъ $pv = RT$, т. е. для химически сравнимыхъ количествъ константа R получаетъ ту же величину, что и для газовъ. Этому заключенію, основанному сначала на не особенно многочисленныхъ измѣреніяхъ Пфеффера, Вантъ-Гофъ далъ широкое обоснованіе, доказавъ, что каждая операція, посредствомъ которой изъ раствора извлекается опредѣленная часть растворителя, можетъ быть примѣнена и для опредѣленія константы R . Особенно пригодны для этой цѣли измѣненія точки кипѣнія и замерзанія растворовъ. Относительно послѣднихъ незадолго передъ этимъ Ф. М. Рауль, на основаніи своихъ многочисленныхъ наблюденій вывелъ цѣлый рядъ законовъ; Вантъ Гоффу удалось показать, что эти законы (за исключеніемъ одного, оказавшагося впоследствии ошибочнымъ) могутъ быть выведены изъ его основнаго закона. Такимъ образомъ, всѣ многочисленные измѣренія Рауля оказались подтвержденіями теоріи Вантъ Гоффа.

Какъ мы видимъ, здѣсь имѣется совершенно законное расширеніе понятія о молѣ, такъ какъ для величины моля *раствореннаго* вещества можетъ быть дано совершенно такое же свободное отъ гипотезъ опредѣленіе, какъ и для *газообразнаго* вещества. Это есть то количество вещества, которое въ растворенномъ состояніи даетъ опредѣленную величину для константы R . Дѣйствительно, скоро было доказано, что (за нѣкоторыми исключеніями, объясненіе которыхъ скоро было найдено) величины молей, опредѣленные по растворамъ, вполне совпадаютъ съ тѣми, которыя были найдены по плотности паровъ. Вместе съ этимъ,

понятно, расширилась въ значительной степени возможность опредѣлять вѣса молей, такъ какъ почти каждое вещество можно растворить въ какомъ-нибудь растворителѣ, тогда какъ сравнительно лишь очень немногія вещества испаряются, не разлагаясь. Полученныя такимъ способомъ новыя вѣса молей оказались столь же пригодными для химической систематики, какъ и выведенныя изъ плотности паровъ, и такимъ образомъ результаты, полученные на основаніи теоріи осмотическаго давленія, естественно, хорошо укладывались въ рамки существующихъ взаимоотношеній.

Вантъ Гоффъ распространилъ свои воззрѣнія и на вещества въ *твердомъ* состояніи; и принципиально веществамъ, заключающимся въ видѣ разведеннаго раствора въ какой нибудь твердой системѣ, можно будетъ приписать опредѣленную величину моля. Конечно, въ этомъ случаѣ точныя измѣренія сопряжены съ громадными затрудненіями, и потому полученные до сихъ поръ результаты еще очень скромны. Но насколько можно судить, величины молей въ твердыхъ растворахъ не отличаются отъ таковыхъ въ газахъ и въ жидкостяхъ. Во всякомъ случаѣ, прежде почти общепринятое мнѣніе (которое, впрочемъ, никогда не могло опереться на какіе нибудь несомнѣнные факты), что въ твердомъ состояніи атомы образуютъ многосложныя молекулы, не нашло себѣ никакого подтвержденія.

Всѣ эти опредѣленія величины молей относятся къ такимъ состояніямъ вещества, въ которыхъ сравнительно небольшое количество вѣсмага вещества распределено на большемъ пространствѣ. Для газовъ это очевидно. Растворы же тѣмъ точнѣе подчиняются законамъ осмотическаго давленія, чѣмъ слабѣе растворы, другими словами, чѣмъ больше объемъ раствореннаго вещества. Относительно величины молей въ концентрированныхъ растворахъ, а тѣмъ болѣе о величинѣ моля самого растворителя, всѣ эти измѣренія не говорятъ ничего. Другими словами, законы газовъ сохраняютъ значеніе, начиная отъ извѣстной плотности, только для меньшихъ плотностей, но не для большихъ. При большихъ давленіяхъ такъ сильно увеличивается вліяніе внутренняго давленія (стр. 61),—такъ какъ оно растетъ какъ разъ пропорціонально квадрату плотности,—что не можетъ быть уже и рѣчи о соблюденіи газоваго закона.

Для рѣшенія вопроса о величинахъ моля въ концентрированныхъ растворахъ намъ представляется тотъ же путь, которымъ мы воспользовались для проверки объемнаго закона Гей-Люссака по отношенію къ газамъ. А именно, мы можемъ попытаться и для концентрированныхъ растворовъ выразить отклоненія въ соответствующихъ выраженіяхъ и затѣмъ внести поправки въ найденныя величины. Этотъ путь не разъ былъ испробованъ, но до сихъ поръ не привелъ къ замѣтнымъ успѣхамъ. Дѣйствительно, задача здѣсь гораздо сложнѣе, чѣмъ у газовъ, потому что здѣсь приходится имѣть дѣло съ специфическими свойствами двухъ веществъ, раствореннаго вещества и растворителя, влѣдствіе чего значительно увеличивается число коэффициентовъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ усложняется и само уравненіе. Кроме того, у растворовъ скоро получаютъ такіа концентраціи, при которыхъ осмотическое давленіе измѣняется тысячами атмосферъ,—случай, съ которымъ у газовъ приходится имѣть дѣло лишь рѣдко.

Приведенныя на предыдущихъ страницахъ разсужденія, какъ бы блестяще ни разрѣшали они многихъ вопросовъ въ различныхъ областяхъ химіи, все же въ одномъ отношеніи принесли только разочарованіе. Дѣло въ томъ, что въ послѣдней трети девятнадцатаго столѣтія свойства газовъ выражались гипотезой, которая въ то время была принята всѣми безъ всякихъ ограниченій, да и теперь еще многими признается за самую реальную дѣйствительность, хотя, конечно, развитіе критики много содѣйствовало тому, что въ настоящее время эта гипотеза, такъ сказать, официально признается только картиннымъ изображеніемъ, моделью дѣйствительности. Мы говоримъ о *кинетической гипотезѣ*, по которой газы представляются состоящими изъ маленькихъ эластичныхъ частицъ, которыя быстро и прямолинейно двигаются одѣ мимо другихъ. Эта гипотеза объясняетъ, съ одной стороны, давленіе газовъ, какъ результатъ толчковъ, производимыхъ частицами газа на стѣнки, а, съ другой, даетъ наглядное изображеніе диффузіи. Не было ничего естественнѣе, какъ идентифицировать эти частицы съ молекулами. Дѣйствительно, сдѣлавъ нѣсколько весьма вѣроятныхъ допущеній, можно изъ кинетической гипотезы вывести, что въ одинаковыхъ объемахъ различныхъ газовъ, при одинаковомъ

давленіи и температурѣ, будетъ заключаться одинаково количество частицъ или молекулъ, какъ этого и требуетъ молекулярная гипотеза.

Я не буду здѣсь останавливаться на значеніи кинетической гипотезы для физики; для химіи же она, кромѣ нагляднаго изображенія молекулярнаго понятія, не дала ничего серьезнаго. Правда, мы встрѣчаемся со многими ея примѣненіями и въ области химіи: о движеніяхъ молекулъ химики часто говорятъ, какъ о чемъ то хорошо знакомомъ, однако это нисколько не способствовало установленію законмѣрныхъ отношеній между измѣримыми величинами*).

При той большой симпатіи, которой пользовалась кинетическая гипотеза, расширеніе газоваго закона Ванъ деръ Гоффа имъ являлось желаннымъ расширеніемъ той области, къ которой примѣнялась эта гипотеза, и потому безъ колебаній было принято объясненіе осмотическаго давленія, какъ результата толчковъ раствореннаго вещества о полупроницаемая стѣнки. Однако, всякая серьезная попытка подчинить этотъ гипотетическій процессъ законамъ механики приводила къ неразрѣшимымъ противорѣчіямъ, такъ что въ концѣ концовъ, ученому, отерывшему осмотическіе законы, пришлось заявить, что онъ совѣмъ не заботится о томъ, какъ объясняется осмотическое давленіе въ смыслѣ кинетической гипотезы, а только о томъ, насколько оно велико и какимъ законамъ оно подчиняется.

Только въ послѣднее время были сдѣланы попытки опредѣлить молекулярные вѣса однородныхъ жидкихъ веществъ, и ни лишено интереса выяснить себѣ, о какихъ собственно вещахъ идетъ здѣсь рѣчь. Такъ, на примѣръ, Эшесъ (Eötvs) и Рамзай разработали методъ опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ чистыхъ жидкостей при помощи измѣренія ихъ *поверхностнаго натяженія*. Точно также для этой цѣли можно использовать опредѣленія теплоты испаренія равно какъ и константы Ванъ деръ Ваальса (стр. 61). Что же обозна-

*) Чтобы избѣжать даже всякой тѣни пристрастія, я хочу еще упомянуть, что законъ дѣйствія массъ можетъ быть выведенъ изъ кинетическихъ возрѣній съ одинаковымъ результатомъ, какъ и изъ наблюденій или энергетики. Результатъ этотъ, однако, обусловливается тѣмъ, что кинетическая гипотеза даетъ изображеніе газоваго закона, соответствующее опыту. Законъ дѣйствія массъ можно разсматривать, какъ непосредственный результатъ этого положенія.

чаютъ эти методы съ нашей точки зрѣнія, свободной отъ всякихъ гипотезъ?

Отвѣтъ на этотъ вопросъ мы получаемъ, исходя изъ раиѣ приведенныхъ (стр. 53) соображеній. Уже раньше было указано, что цѣлый рядъ различныхъ свойствъ имѣетъ непосредственное отношеніе къ соединительному вѣсу, такъ что для того, чтобы получить одинаковое численное выраженіе этихъ свойствъ, нужно брать въ расчетъ такіа количества различныхъ веществъ, которыа химически сравнимы между собою. Этимъ путемъ мы приходимъ или къ соединительнымъ вѣсамъ, или къ ихъ рациональнымъ кратнымъ. И вотъ, при ближайшемъ изслѣдованіи оказывается, что методы, такъ называемаго, опредѣленія молекулярнаго вѣса въ жидкостяхъ основываются на опредѣленіи такихъ свойствъ; слѣдовательно, полученныя величины не будутъ выражать молекулярныхъ вѣсовъ въ строгомъ смыслѣ этого слова, такъ какъ они не основываются на газовомъ законѣ. Они представляютъ другія стехіометрическія величины, которыа только всегда стоятъ въ простыхъ отношеніяхъ къ соединительнымъ вѣсамъ. Такъ какъ, вообще, въ случаѣ надобности, готовы допускать въ жидкостяхъ явленія полимеризаціи, то можно, конечно, разсматривать эти числа, какъ молекулярныя вѣса. Другими словами, и въ этомъ случаѣ необходимое соотношеніе создается путемъ тѣхъ или другихъ допущеній, какъ это имѣетъ мѣсто и по отношенію къ газамъ, гдѣ совершенно произвольно устанавливается требуемое соотношеніе между плотностью газа и его соединительнымъ вѣсомъ.

Чтобы сдѣлать это болѣе нагляднымъ, разсмотримъ опредѣленіе молекулярнаго вѣса съ помощью опредѣленія *поверхностнаго натяженія*. Опытный законъ говоритъ слѣдующее: если приготовить изъ различныхъ жидкостей шарикъ, то образованіе *поверхности* на нихъ требуетъ извѣстной работы. Если приготовить шарикъ такой величины, чтобы при сравнимыхъ температурахъ*) работы для образо-

*) Сравнимыя температуры здѣсь будутъ не одинаковыми, какъ у газовъ, но такими, которыа *одинаково далеко отстоятъ отъ соответствующимъ критическимъ температуръ*. Потому что при критической температурѣ поверхностное натяженіе жидкости (сравнительно съ ея парами) равно нулю, совершенно такъ же, какъ давленіе газа при абсолютномъ нулѣ, равно нулю; поэтому, для поверхностной энергіи критическая температура будетъ такимъ же естественнымъ нулемъ, какъ абсолютный нуль для объемной энергіи газовъ.

ванія соответствующихъ поверхностей были одинаковы, то вѣсь различныхъ шариковъ будетъ находиться въ отношеніи соединительныхъ вѣсовъ или ихъ простыхъ кратныхъ.

Легко видѣть большую аналогію этого закона съ закономъ Гей-Люссака. Последний можно выразить въ слѣдующихъ словахъ: если при сравнимыхъ температурахъ дать образоваться такимъ количествамъ различныхъ газовъ, чтобы соответствующія ихъ объемамъ работы были одинаковы, то количества этихъ газовъ будутъ находиться въ отношеніи соединительныхъ вѣсовъ или ихъ кратныхъ.

Однако, аналогія не есть тождество, такъ какъ въ обоихъ случаяхъ дѣло идетъ о весьма различныхъ свойствахъ, которыя въ одномъ случаѣ относятся къ объемной энергіи, въ другомъ—къ поверхностной энергіи.

Такъ же и методы опредѣленія такъ называемыхъ молекулярныхъ вѣсовъ для жидкостей, стоящіе въ связи въ теплотой испаренія, приводятъ къ совершенно подобнымъ соображеніямъ относительно измѣненія энтропіи при измѣненіи формы.

Всѣ эти отношенія, благодаря ихъ общей связи съ соединительными вѣсами, находятся въ закономѣрной зависимости другъ отъ друга, но они также мало опредѣляютъ непосредственно равноѣшныя величины, какъ это дѣлаютъ вѣса атомовъ и молей и электрохимическіе эквиваленты. Правда, извѣются соотношенія, которыя устанавливаютъ непосредственную связь между поверхностной энергіей и теплотой испаренія, и постольку для опредѣляемыхъ этими двумя способами стехіометрическихъ величинъ можно ожидать еще болѣе тѣсныхъ отношеній. Но все же отъ закона газовъ эти величины отстоятъ такъ далеко, что нельзя и ожидать полного совпаденія и выраженіе „молекулярный вѣсъ“ для величинъ, полученныхъ этимъ путемъ, имѣетъ значеніе одного только простаго предположенія.

Подводя общій итогъ приведеннымъ соображеніямъ, мы найдемъ, что вполнѣ возможно многія закономѣрности, выяснившіяся на газахъ, растворенныхъ веществахъ и чистыхъ тѣлахъ, выразить въ простой и свободной отъ гипотезъ формѣ. Дѣйствительное содержаніе молекулярнаго понятія у газовъ, паровъ и растворенныхъ веществъ вполнѣ исчерпывается слѣдующимъ положеніемъ: количества, для которыхъ

константа R въ уравненіи газовъ $pv = RT$ имѣеть одну и ту же величину, химически сравнимы между собою и являются особенно подходящими для систематики органическихъ соединеній. Константу R , которая, такимъ образомъ, оказывается весьма важной величиной, лучше всего обозначить именемъ *инварианты газовъ*. Уже раньше было указано на то важное значеніе, которое имѣеть понятіе инварианты (значеніе его въ математикѣ уже давно выяснилось) для физическихъ наукъ, а въ особенности для химіи. Здѣсь мы имѣемъ новый случай, который имѣеть съ тѣмъ представляетъ и удобное по своей наглядности выраженіе физическаго понятія инварианты.

Уравненіе газа $pv = RT$ или $R = pv/T$ показываетъ, что какія бы измѣненія мы ни производили въ состояніи даннаго количества газа по отношенію къ давленію, объему и температурѣ, мы *никоимъ образомъ не можемъ измѣнить величину R* , потому что всегда, при произвольномъ выборѣ двухъ изъ этихъ величинъ, третья измѣняется такъ, что R остается безъ перемѣны. Далѣе, законъ Гей-Люссака и выведенное изъ него понятіе о молекулахъ говоритъ, что даже при *химическихъ* измѣненіяхъ газовая инварианта R остается или безъ перемѣны или дѣлается кратной своей прежней величины. Я долженъ сознаться, что то обобщенное понятіе законовъ природы, какое создается такими соображеніями, кажется мнѣ не менѣе важнымъ, чѣмъ молекулярная гипотеза.

Лекція четвертая.

Изомерія и строеніе.

Общее представленіе о неэлементарныхъ веществахъ, какъ соединеніяхъ элементарныхъ атомовъ, историческое развитіе котораго мы разсмотрѣли въ предыдущихъ лекціяхъ, привело къ цѣлому ряду вопросовъ, которыхъ сначала нельзя было и предусмотрѣть, но которые позднѣе выступили на первый планъ химическаго изслѣдованія и составили главный предметъ научныхъ изслѣдованій химіи во второй половинѣ девятнадцатаго столѣтія. Это были вопросы, главнымъ образомъ, о томъ, какъ происходитъ сочетаніе атомовъ другъ съ дру-

гомъ въ соединеніяхъ, другими словами, вопросы о томъ, что въ настоящее время называютъ *конституціей* или *строениемъ* химическихъ соединеній.

Пока химія знала преимущественно простѣйшія соединенія, вопросъ этотъ почти и не выдвигался. Самъ Дальтонъ любилъ изображать на рисункахъ свои атомы въ видѣ черныхъ и бѣлыхъ кружковъ, и при опубликованіи своей теоріи онъ далъ рядъ такихъ рисунковъ для извѣстныхъ ему соединеній. Какихъ-нибудь общихъ принциповъ въ нихъ нельзя найти, развѣ только тенденцію къ возможно болѣе симметричному расположенію, которая (большую частью безсознательно) играетъ руководящую роль въ подобныхъ изображеніяхъ вплоть до нашихъ дней. Относительно способа соединенія между собой *двухъ* атомовъ не можетъ быть различій во мнѣніяхъ: они просто взаимно связываются другъ съ другомъ. Только при трехъ и болѣе атомахъ появляется возможность различныхъ сочетаній. Такимъ образомъ, мы видимъ, что вопросы о строеніи химическихъ соединеній могли возникнуть только послѣ того, какъ стало извѣстно большое количество разнообразныхъ по составу соединеній.

Исторически вопросъ о строеніи, прежде всего, возникъ при разсмотрѣніи *кислородныхъ солей*, т. е., тѣхъ солей, которые рядомъ съ металломъ содержатъ въ себѣ неметаллическій (или же и металлическій) элементъ и кромѣ того кислородъ. Соли дѣлаются предметомъ исключительнаго вниманія съ самаго начала развитія точныхъ знаній о химическихъ соединеніяхъ, и мы уже не разъ имѣли случай отмѣтить рѣшающую роль теоріи солей въ развитіи общихъ воззрѣній. Такимъ же образомъ, и въ разсматриваемомъ вопросѣ опять таки изученіе солей привело къ установленію основнаго факта относительно ихъ строенія, который, правда, такъ бросался въ глаза, что казался „само собою понятнымъ“, а, слѣдовательно, повидимому, и не требовалъ никакихъ дальнѣйшихъ размышленій.

Этимъ фактомъ является *парная* природа солей. Почти вся химія, съ начала девятнадцатаго вѣка, была химіей солей, но въ особенности аналитическая, которая устанавливала признаки различныхъ элементовъ, главнымъ образомъ, на основаніи свойствъ ихъ *солеобразныхъ соединеній*. Первый общій результатъ былъ полученъ посредствомъ анали-

зовъ моврымъ путемъ, — метода, гораздо болѣе цѣлесообразнаго и разносторонняго, сравнительно съ окончательно вытѣсненнымъ имъ старымъ способомъ, выработаннымъ пробирнымъ искусствомъ и основаннымъ на примѣненіи плавильнаго жара (анализъ сухимъ путемъ); а именно, въ каждой соли открывали *два* характерныя реакціи, одну для *кислоты*, а другую для *основанія*, при чемъ каждая изъ этихъ реакцій не зависитъ одна отъ другой. Отсюда явилась необходимость для каждой теоріи химическихъ соединений такъ или иначе считаться съ фактомъ двойственной природы солей и давать ему соответствующее выраженіе.

Такъ, напримѣръ, мы уже видѣли, что Рихтеръ прямо считалъ соли соединениями кислотъ и оснований, потому что при смѣшиваніи этихъ веществъ, что почти всегда производилось въ водномъ растворѣ, получались соли безъ какихъ либо побочныхъ продуктовъ. Со времени Лавуазье оба вида вещества считались окисями, и въ словѣ кислородъ до сихъ поръ отражается эта точка зрѣнія на кислоты, хотя за этотъ періодъ мы вполне убѣдились въ ея несостоятельности.

Съ той же точки зрѣнія, между прочимъ, и хлоръ считался продуктомъ окисленія соляной кислоты и назывался окисью соляной кислоты, такъ какъ онъ получается дѣйствіемъ окисляющихъ веществъ на соляную кислоту. Съ тѣхъ поръ, какъ было признано, что соляная кислота есть хлороводородъ, хлоръ стали считать окисью неизвѣстнаго элемента „*murium*“. Старыя, долѣе всего сохранившіяся въ аптекахъ, названія *Kalium muriaticum* и *oxymuriaticum* для хлористаго и хлорноватокислаго калия представляютъ такіе же словесные рудименты допотопныхъ теорій, какъ и названіе кислородъ.

Берцелиусъ нашелъ уже эту общепризнанную теорію солей, когда онъ рѣшилъ заняться изложеніемъ въ своемъ руководствѣ теоріи химическихъ соединений съ цѣлью систематической обработки своей науки во всемъ ея объемѣ и подтвердилъ ее новыми данными изъ области своихъ электролитическихъ опытовъ. Не надо удивляться тому, что его теорія, относящаяся ко второму десятилѣтію XIX вѣка, приняла *электрохимическій* характеръ. Дѣло въ томъ, что вообще до послѣднихъ десятилѣтій химія находилась въ положеніи, создавшемъ для нея необходимость отражать въ

своихъ теоріяхъ каждый значительный успѣхъ въ смежныхъ съ ней наукахъ. Во время, созданнаго Галилеемъ и его учениками, развитіа научной механики химія была механической, и химическія реакціи объясняли, наглядно изображая острія, лезвія и крючки на атомахъ. Когда Ньютонъ выдвинулъ свое универсальное понятіе тяжести, и ученіе о всеобщемъ тяготѣніи пріобрѣло доминирующее значеніе, химическія соединенія стали объяснять *притяженіемъ* между атомами. Такимъ образомъ, великія открытія Гальвани и Вольты почти неизбежно привели химиковъ къ вопросу, нельзя ли объяснить химическіе процессы *электрическими* свойствами атомовъ. И дѣйствительно, тотчасъ же появляются различныя электрохимическія теоріи, изъ которыхъ теорія Берцеліуса имѣла наибольшее вліяніе и просуществовала дольше другихъ.

Теорія Берцеліуса основывалась главнымъ образомъ на результатахъ его юпошеской работы, произведенной имъ совместно съ Гизингеромъ и касавшейся дѣйствія электрическаго тока на соли. При этомъ оказывалось, что кислоты выделяются на положительномъ полюсѣ, а основанія или металлы на отрицательномъ. Образование основанія или металла зависитъ преимущественно отъ того, можетъ ли металлъ въ свободномъ состояніи существовать на ряду съ водой. Если можетъ, то появляется металлъ, въ противномъ же случаѣ образуется основаніе, и одновременно съ этимъ выделяется водородъ, тогда какъ кислородъ обыкновенно появляется вмѣстѣ съ кислотой. Очевидно, тутъ возможны двѣ различныхъ точки зрѣнія: металлъ можно считать непосредственно выделяющимся продуктомъ, тогда образование водорода вмѣстѣ съ основаніемъ будетъ слѣдствіемъ разлагающаго вліянія металла на воду-растворитель. Или же *первичными* продуктами выделения можно считать основаніе и водородъ, а слѣдующими *вторичными*—металлы, какъ результатъ возстановленія ихъ окисей водородомъ *in statu nascendi*. Берцеліусъ примкнулъ ко второму воззрѣнію, очевидно, потому что полученіе солей изъ кислотъ и оснований представляетъ болѣе простую и обычную операцію, чѣмъ полученіе ихъ изъ кислотъ и металловъ съ выдѣленіемъ водорода; къ тому же другая часть въ кислородныхъ соляхъ, которая должна быть признана на ряду съ металломъ, составной частью соли, вообще,

сама по себѣ не была извѣстна. Правда, эта составная часть была извѣстна у солей наиболѣе простаго состава, именно, галонидныхъ соединеній и представляетъ собой галонидъ въ элементарномъ видѣ.

Но было уже упомянуто, что во славу теоріи кислородныхъ кислотъ и сами галониды считались содержащими кислородъ. Когда, главнымъ образомъ, благодаря изслѣдованіямъ Гумфри Дэви, выяснилась элементарная природа галонда, то, конечно, приходилось оставить указанную теорію. Однако, вмѣсто того, чтобы все ученіе о соляхъ привести въ соотвѣтствіе со строеніемъ галонидныхъ соединеній, какъ этого съ полнымъ основаніемъ требовалъ Дэви, а замѣщаемый металлами водородъ признать за характерную составную часть кислотъ предпочли остановиться на полнотѣ. Правда, строеніе галонидныхъ солей приходилось принимать такимъ, какимъ его давалъ анализъ; группу же кислородныхъ солей оставили подъ ихъ старымъ названіемъ и удовлетворились необъясненнымъ фактомъ, что оба вида химическихъ соединеній, не смотря на ихъ столь рѣзко различающееся строеніе, все-таки ведутъ себя совершенно одинаково. Это систематическое противорѣчіе было устранено гораздо позже, когда электрохимическая теорія во всемъ ея объемѣ потерпѣла крушеніе.

Однако, несмотря на эту ошибку, Берцеліусъ выказалъ себя великимъ мастеромъ въ области химической систематики. Исходя изъ положенія, что соли состоятъ изъ двухъ составныхъ частей, положительной и отрицательной, онъ приписалъ и всѣмъ остальнымъ химическимъ соединеніямъ такое же бинарное строеніе и расположилъ всѣ элементы, соотвѣтственно Вольтову ряду напряженія, составленному Вольта для электродвижущаго дѣйствія, въ химическій *рядъ напряженія*, начинающійся самымъ положительнымъ элементомъ, калиемъ, и оканчивающійся самымъ отрицательнымъ—кислородомъ. Поэтому, если два элемента соединялись между собою, то ихъ положеніе въ этомъ ряду сейчасъ же показывало, какой изъ нихъ является положительной и какой отрицательной составной частью, и соединенія изъ нѣсколькихъ элементовъ, соотвѣтственно этой схемѣ, рассматривались, какъ парныя соединенія, причемъ одна изъ сложныхъ составныхъ частей соединенія, соотвѣтственно ея составу,

считалась положительной, а другая отрицательной. Такимъ образомъ, основой окисель разсматривался, какъ положительная составная часть солей, а кислотный окисель, какъ отрицательная. Если двѣ соли, соединяются въ одну двойную, какъ, напримѣръ, сѣрноокислый калий и сѣрнокислый алюминій въ красцахъ, то фактъ кислой реакціи сѣрнокислаго алюминія, заставлялъ видѣть въ немъ отрицательную составную часть, а въ сѣрнокисломъ калиѣ положительную. Понятно, электрохимическія полярныя свойства будутъ тѣмъ слабѣе, чѣмъ сложнѣе составъ отдѣльныхъ частей въ соли и чѣмъ, соотвѣтственно, больше въ нихъ взаимная нейтрализація противоположныхъ электричествъ. Поэтому, соотвѣтственно усложненію состава, и установленіе положительнаго или отрицательнаго характера составныхъ частей въ сложныхъ соединеніяхъ становится все труднѣе и условнѣе.

Какъ мы видимъ, эта систематика химическихъ соединеній была основана на свойствахъ солей въ водныхъ растворахъ. Поэтому, не удивительно, что она сохраняла свое значеніе только до тѣхъ поръ, пока изученіе солей являлось главнымъ предметомъ химіи. Другими словами, въ той области, гдѣ солеобразныя соединенія не занимаютъ главнаго мѣста, т. е., въ *органической* химіи, надо было ожидать, что она встрѣтитъ противорѣчія и затрудненія.

Но раньше всего выступилъ на первый планъ нѣсколько иной вопросъ, возникшій въ результатѣ наблюденій, правда, тоже надъ солями, но уже такими, которыя стояли на границѣ органическихъ и неорганическихъ соединеній. Дѣло шло о болѣе полномъ опредѣленіи отношенія между составомъ и свойствами. Распространенное возрѣніе, которое являлось результатомъ изученія отношеній между элементами и соединеніями, а также и самаго понятія о химическомъ индивидуумѣ, состояло въ томъ, что каждое отдѣльное вещество опредѣляется настолько же своимъ составомъ, насколько и своими свойствами. Въ связи съ этимъ возрѣніемъ находилось и мнѣніе, что это отношеніе между составомъ и свойствами *однообразно и взаимно*, другими словами, какъ вещества одинаковаго состава не могутъ имѣть различныхъ свойствъ, такъ и вещества съ одинаковыми свойствами не могутъ быть различными по составу.

Изъ этихъ двухъ положеній сохранило свое значеніе только

второе. Мы до сихъ поръ не знаемъ ни одного случая, чтобы два вещества различнаго состава имѣли одинаковыя свойства. Опытное доказательство этого положенія необходимо только съ физической точки зрѣнія; съ химической же тождественность свойствъ уже а priori означаетъ тождественность состава, ибо полученіе при соответствующей обработкѣ другими веществами одинаковыхъ продуктовъ превращенія предопредѣляется уже самымъ фактомъ существованія одинаковыхъ *химическихъ* свойствъ.

Отсюда понятно, почему слѣдующее обстоятельство неизбежно обратило на себя вниманіе химиковъ. Два тогда еще мало извѣстныхъ молодыхъ изслѣдователя Юстусъ Либихъ изъ Гиссена (1803—1873) и Фридрихъ Вѣлеръ изъ Франкфурта (1800 — 1882), работали въ совершенно различныхъ областяхъ и независимо другъ отъ друга. Либихъ служилъ аптекарскимъ ученикомъ и на чердакѣ своей аптеки занимался изслѣдованіемъ гремучей ртути. За эти изслѣдованія ему пришлось заплатить мѣстомъ въ аптекѣ, откуда онъ былъ изгнанъ, но за то онъ обратилъ на себя вниманіе многихъ вліятельныхъ лицъ и отправился въ Парижъ, гдѣ съ успѣхомъ принялся за продолженіе своихъ изслѣдованій въ лабораторіи Гей-Люссака. Подъ руководствомъ учителя, ему удалось даже анализировать это опасное вещество и открыть, что это есть ртутная соль одной кислоты, имѣющей составъ, какъ онъ его опредѣлилъ, $HCNO$ (по современному начертанію). Съ другой стороны, Вѣлеръ изъ желтой кровяной соли приготовилъ циановокислый калий, а изъ этой соли получилъ циановую кислоту и другія ея соли, и такимъ путемъ позднѣе пришелъ къ открытію перваго искусственно полученнаго органическаго соединенія — мочевины. Онъ также произвелъ анализъ полученнаго вещества и нашелъ, что составъ циановой кислоты выражается $HCNO$. Оба они даже не замѣтили такого совпаденія въ результатахъ анализовъ, но отъ пропизательности Берцеліуса не укрылся этотъ замѣчательный фактъ. Согласно господствовавшему тогда убѣжденію въ несомнѣнной связи между свойствами и составомъ и въ виду того факта, что свойства этихъ двухъ, повидимому, одинаково составленныхъ соединеній совершенно различны, онъ, конечно, прежде всего предположилъ возможность ошибки, со стороны того или другого

исслѣдователя. Но каждый изъ нихъ такъ глубоко былъ убѣжденъ въ правильности своихъ анализовъ и до того былъ склоненъ приписывать ошибку, конечно, другому, что между ними едва не вспыхнула вражда. Къ счастью они предпочли выяснитъ разногласіе путемъ личныхъ переговоровъ. Результатомъ ихъ свиданія явилась дружба, на всю жизнь, столь же прочная и поучительная въ исторіи химіи, какой въ исторіи художественной литературы была дружба Шиллера и Гёте.

Они фактически убѣдились въ томъ, что никто изъ нихъ не сдѣлалъ ошибки въ анализѣ и опубликовали этотъ фактъ. Тогда всѣ химики и прежде всего ихъ духовный вождь Берцеліусъ должны были допустить возможность фактическаго существованія такихъ тѣлъ, которыя при одинаковомъ составѣ проявляютъ различныя свойства и притомъ, что слѣдуетъ тотчасъ же оговорить, отнюдь не представляютъ такого простаго примѣра изъ области непосредственныхъ превращеній, какой намъ даютъ, на примѣръ, ледъ и вода.

Берцеліусъ справился съ этимъ открытіемъ съ обычнымъ своимъ искусствомъ. Главное достоинство Берцеліуса заключалась въ его необыкновенномъ дарованіи схватывать и обобщать обычно просматриваемыя основныя аналогіи между текущими открытіями и остальной совокупностью имѣющагося фактическаго матеріала, а полученные результаты выражать въ ясной и воодушевляющей къ дальнѣйшему развитію формѣ. И въ данномъ случаѣ онъ блестяще проявилъ свойственный ему талантъ; многія его мысли до настоящаго дня сохранили все свое значеніе, даже введенная имъ номенклатура до сихъ поръ не вышла изъ употребленія и, несомнѣнно, на сколько это можно предвидѣть, сохранится на долгое время.

Конечно, Берцеліусъ оказался не въ состояніи однимъ взмахомъ пера дать научную санкцію этому новому комплексу фактовъ. Послѣ того, какъ была отвергнута всякая возможность недосмотра, какъ причины мнимой тождественности состава, онъ, прежде всего, высказался за отказъ отъ положенія, о безусловномъ соответствіи между составомъ и свойствами. Какъ убѣжденный приверженецъ атомистической гипотезы, онъ увидѣлъ причину фактическихъ различій въ томъ, что одинаковые атомы такихъ соединеній „связаны

различнымъ образомъ“. Та же самая мысль была высказана и Дюма, который указалъ на аллотропную элементовъ, напримеръ, на различія между углемъ, графитомъ и алмазомъ, между краснымъ и желтымъ фосфоромъ, а также на установленный нѣсколькими годами раньше Митчерлихомъ (Mitscherlich) *полиморфизмъ*, существованіе „одного и того же“ вещества нерѣдко въ различныхъ кристаллическихъ формахъ. Конечно, все эти примѣры охватываютъ только тѣ случаи, когда различныя формы способны ко взаимному превращенію или когда такая способность, по крайней мѣрѣ, можетъ быть принципиально допущена.

Но скоро былъ открытъ такой случай, въ которомъ, при одинаковомъ составѣ, не можетъ быть уже и рѣчи о взаимномъ превращеніи. Въ одномъ во многихъ отношеніяхъ весьма цѣнномъ изслѣдованіи о жидкихъ веществахъ выдѣляемыхъ при сжатіи свѣтительнаго газа (гдѣ вмѣстѣ съ другими веществами впервые былъ найденъ *бензолъ*) Михаилъ Фарадей описалъ угледводородъ съ тѣмъ же самымъ составомъ, какой имѣеть давно извѣстный маслородный газъ, но съ другими свойствами, а, самое главное, съ удвоенной плотностью пара.

Наконецъ, непосредственный опытъ того же самаго порядка убѣдительно въсѣхъ предыдущихъ наблюденій показалъ Берцеліусу, что здѣсь, мы стоимъ передъ новымъ явленіемъ, категорически требующимъ для себя объясненія. При фабричномъ приготовленіи винной кислоты случайно была получена кислота, по своему составу и образованію солей одинаковая съ обыкновенной винной кислотой, но отличающаяся отъ нея нѣкоторыми характерными особенностями (содержаніемъ кристаллизаціонной воды, нерастворимостью известковой соли и т. п.), на которыя не влияли ни перекристаллизація, ни превращеніе въ соли и т. п. Берцеліусъ приготовилъ себѣ достаточное количество этой „*виноградной кислоты*“ и убѣдился не только въ томъ, что она имѣеть характерныя отличія отъ винной кислоты, но и въ томъ, что она и ея соли имѣють совершенно тотъ же составъ, какъ винная кислота съ своими солями. При этомъ сходство этихъ двухъ кислотъ оказалось настолько велико, что по отношенію къ нимъ пришлось отвергнуть допущеніе Фарадея о двойномъ количествѣ тѣхъ же самыхъ атомовъ въ одномъ соединеніи сравнительно съ другимъ; правда, въ

то время нельзя еще было привести убѣдительнаго доказательства въ пользу этого взгляда, въ настоящее же время мы знаемъ, что, по крайней мѣрѣ въ твердомъ состояніи отношеніе винной кислоты къ виноградной равно 1 : 2.

Эти то открытія веществъ одинаковаго состава, но съ различными свойствами, и побудили Берцеліуса ввести въ химию новое понятіе, подъ именемъ *изомеріи* и установить различіе между двумя ея разновидностями: *метамеріей* и *полимеріей*, смотря по тому, какими формулами выражаются оба соединенія, одинаковыми или же кратными. Какъ извѣстно, мы и въ настоящее время пользуемся этимъ понятіемъ и этими названіями.

Причиной, объясняющей различія свойствъ при одинаковомъ составѣ, по мнѣнію Берцеліуса и современныхъ ему химиковъ, является различіе въ молекулярной группировкѣ атомовъ. Обнаруженная имъ въ данномъ случаѣ и обязательная для изслѣдователя осторожность и предусмотрительность, также достойны удивленія. Такъ, въ своемъ *Jahresbericht* онъ самымъ обстоятельнымъ образомъ доказывалъ, что продукты расщепленія въ ихъ непосредственномъ видѣ ни въ какомъ случаѣ нельзя считать особыми структурными группами расщепляющихся соединеній, и иллюстрировалъ свою мысль о возможности различнымъ *видамъ разложенія* для соединенія съ одной и той же формой сочетанія отдѣльныхъ атомовъ посредствомъ схематическаго изображенія семи атомовъ Fe_2O_4 магнитнаго желѣзняка въ видѣ концентрическихъ круговъ. Однако, впоследствии, эта точка зрѣнія была оставлена имъ и другими изслѣдователями, вслѣдствіе полного отсутствія всякой фактической возможности составить себѣ представленіе о (гипотетическомъ) строеніи химическихъ соединеній, если изучая химическія превращенія, не придавать особеннаго значенія группамъ, которыя при этомъ оказываются сравнительно стойкими. Другими словами, пришлось сдѣлать предположеніе, что *строеніе продуктовъ разложенія и превращенія даннаго вещества отвѣчаетъ строенію самаго вещества*. Если же между результатами воздѣйствія различныхъ реактивовъ на одно и то же вещество получаются противорѣчія, то обыкновенно считаютъ нормальной ту реакцію, которая всего ближе примыкаетъ къ

принятой систематикѣ, а другіи рассматриваютъ, какъ результаты уже начавшагося измѣненія въ строеніи вещества. Нельзя отрицать, что такой способъ рѣшенія вопроса заключаетъ въ себѣ значительную долю произвола, который лучше всего сказывается въ тѣхъ постоянныхъ предрасположенностяхъ, которыми съ тѣхъ поръ наполняется исторія химіи и которыя иллюстрируютъ отсутствіе солидарности во взглядахъ на опредѣленіе структуры вещества.

Мысль о болѣе тѣсной связи извѣстныхъ группъ атомовъ въ молекулѣ, первоначально, вышла въ форму теоріи *радикаловъ*. Эта теорія была естественнымъ развитіемъ электрохимическаго дуализма, такъ какъ, принятыя имъ за составныя части кислородныхъ солей, окиси уже представляли простѣйшіе случаи такихъ радикаловъ. Изученіе ціана, амміака и ихъ соединеній показало, что извѣстныя сложныя вещества могутъ имѣть большое сходство съ элементарными: такъ, ціанъ вполне аналогиченъ галондамъ, а аммоній—щелочнымъ металламъ.

Параллельно съ развитіемъ органической химіи понятіе о радикалѣ становится гораздо многостороннѣе, но въ то же время и неопредѣленнѣе. Такъ какъ въ угоду дуализму электрохимической теоріи допускалось существованіе положительныхъ и отрицательныхъ составныхъ частей высшаго и высшаго порядка и въ такихъ органическихъ соединеніяхъ, которыя не имѣли ничего общаго съ солями, между тѣмъ какъ химическія реакціи давали лишь неопредѣленные указанія о существованіи такихъ составныхъ частей въ этихъ соединеніяхъ и тѣмъ самымъ часто вызывали самыя противорѣчивыя комментарія, то все это создало, въ концѣ концовъ, самую благодарную почву для полемическихъ схватокъ между химиками. Такое отсутствіе всякой опредѣленности являлось симптомомъ нецѣлесообразности электрохимической точки зрѣнія въ новой области и подготовляло реакцію противъ создаваемаго положенія.

Скоро эти противорѣчія еще болѣе обострились. Водородъ считался положительнымъ элементомъ, а хлоръ отрицательнымъ; значитъ, принципиально исключалась всякая возможность соотвѣтствія между хлоромъ въ одномъ какомъ-нибудь соединеніи и водородомъ въ другомъ, аналогично тому, какъ, напримѣръ, между водородомъ и натріемъ въ ихъ

соединеніяхъ, напримѣръ, хлористомъ водородѣ и хлористомъ натріи. И тѣмъ не менѣе было найдено много органическихъ соединеній, которыя относились другъ къ другу такъ, что въ общемъ имѣли одинаковый составъ, но только въ одномъ на мѣстѣ нѣкотораго количества атомовъ водорода находилось такое же число атомовъ хлора. А что здѣсь не имѣло мѣста какое-нибудь внѣшнее совпаденіе, это показывала возможность превращенія путемъ обработки хлоромъ водороднаго соединенія въ хлористое, безъ сколько нибудь значительнаго измѣненія въ общемъ характерѣ вещества. Впослѣдствіи даже удалось, наоборотъ, водородомъ *in statu nascendi* замѣнить хлоръ и снова получить прежнее вещество. Итакъ, въ этихъ органическихъ соединеніяхъ хлоръ и водородъ несомнѣнно могли *замѣщать* другъ друга.

Для дальнѣйшаго научнаго примѣненія этого открытія рѣшающее значеніе имѣлъ вопросъ объ отношеніи къ нему Берцеліуса, такъ какъ въ то время этотъ великій химикъ занималъ положеніе общепризнаннаго главы и высшей инстанціи въ наукѣ, столь многимъ обязанной ему. Въ своемъ *Jahresbericht* онъ изъ года въ годъ не только давалъ сводку всѣхъ научныхъ работъ, но и опредѣлялъ направленіе для будущихъ изслѣдованій; его современники тѣмъ охотнѣе подчинялись его приговорамъ, что въ теченіе долгаго ряда лѣтъ могли неоднократно убѣдиться въ безошибочности его сужденій и его научномъ безпристрастіи. Берцеліусъ всегда руководился неоднократно высказывавшимся имъ убѣжденіемъ, что все назначеніе теорій заключается только въ томъ, чтобы давать средство для систематизаціи фактовъ и возможность легко ориентироваться въ ихъ совокупности, и на этомъ основаніи надо отвергать всякую теорію, если она перестаетъ отвѣчать указаннымъ требованіямъ. Конечно, онъ прекрасно понималъ, что стремленіе къ реализаціи этихъ принциповъ сталкивается съ опредѣленными психологическими ограниченіями и затрудненіями, и онъ въ одной полемической статьѣ самъ однажды замѣтилъ, что привычка къ какому-нибудь господствовавшему въ теченіи долгаго времени теоретическому взгляду можетъ довести наконецъ до полной потери всякой способности отличать теорію отъ самыхъ фактовъ, наглядное изображеніе которыхъ только и даетъ ей право на существованіе. Несмотря на это

Берцеліусъ самъ въ концѣ концовъ превратился въ живую иллюстрацію этой психологической истины. Полнѣйшая гармонія между его необыкновенно продуктивной научной дѣятельностью, во всемъ ея объемѣ и на всемъ ея протяженіи, и его теоріей электрохимическаго дуализма, не только сдѣлала для него прямо мыслимымъ даже вопросъ о возможности явленій, непредусмотрѣнныхъ этой теоріей, но напротивъ того довела его наконецъ до мысли о совпаденіи границъ электрохимической теоріи съ границами самой науки, и потому все, что не укладывалось въ Прокрустово ложе этой теоріи, для него тѣмъ самымъ становилось анти-научнымъ, подлежащимъ отрицанію.

Между Берцеліусомъ и молодымъ поколѣніемъ изслѣдователей въ новыхъ областяхъ науки сдѣлалась неизбежной долгая и ожесточенная борьба. Она вспыхнула, какъ только французскіе химики Дюма и Лоранъ указали на замѣщеніе водорода въ органическихъ соединеніяхъ хлоромъ, и вызвала со стороны ортодоксальныхъ послѣдователей Берцеліуса такой бурный протестъ, что Дюма тотчасъ же отказался отъ прямого смысла своихъ утвержденій, и только Лоранъ продолжалъ настаивать на возможности замѣщенія водорода хлоромъ. Либихъ напечаталъ въ своихъ *Анналахъ* юмористическое частное письмо Вѣлера къ Берцеліусу, въ которомъ высмѣивалъ теорію замѣщенія и, Берцеліусъ, казалось, одержалъ побѣду. Однако высшая инстанція, съ которой считался и Берцеліусъ, — опыты, рѣшила дѣло въ пользу новаторовъ. Открывающіеся новые факты все болѣе и болѣе краснорѣчиво говорили въ пользу одинаковаго строенія веществъ до и послѣ замѣщенія въ нихъ водорода хлоромъ и мало-по-малу превращали противниковъ новыхъ взглядовъ въ ихъ сторонниковъ. Хотя они и не соглашались вполне съ Дюма, который „со свойственной ему поспѣшностью въ заключеніяхъ“ (Берцеліусъ) скоро сталъ снова утверждать, что для свойствъ химическихъ соединеній „положеніе“ есть все, а природа химическаго элемента, занимающаго это положеніе, — ничто, однако все же нельзя было не признать, что такъ или иначе обычно выражающееся влияніе качества элементовъ на характеръ соединенія неожиданно получаетъ второстепенное значеніе.

Берцеліусъ, конечно, не сдался, но его приверженцы

покинули его. Либихъ, одинъ изъ самыхъ горячихъ поклонниковъ великаго шведа, сразу завоевавшаго его сердце во время личнаго свиданія, подъ влияніемъ этого спора все больше и больше отходилъ отъ почтеннаго учителя. Это вызвало со стороны послѣдняго горькія и несправедливыя нападки и, наконецъ, насталъ моментъ, когда открытый разрывъ сдѣлался неизбеженъ. Научныя объясненія, съ помощью которыхъ Берцеліусъ старался согласовать химическую теорію съ ежедневно вновь открывающимися фактами, становились все болѣе натянутыми и не удовлетворительными и, наконецъ, человекъ, который впродолженіи всей своей жизни руководилъ всѣмъ научнымъ мышленіемъ въ области химіи, увидалъ себя покинутымъ почти всѣми своими сотрудниками.

Въ этомъ случаѣ Берцеліуса постигла судьба, почти неизбежная для каждаго вождя въ наукѣ, если только, онъ заблаговременно не умретъ или добровольно не сойдетъ съ своего отвѣтственнаго мѣста. Потомство судить о великихъ личностяхъ въ исторіи человѣчества обыкновенно такъ, какъ будто они въ теченіи всей своей дѣятельности, были окружены ореоломъ величія, потому что ихъ личность остается въ воспоминаніи такой, какой она была въ самый блестящій періодъ. Однако, жизнь каждаго человѣка, оставившаго тотъ или иной прочный слѣдъ въ исторіи своего времени, можно раздѣлить на три періода. Въ началѣ онъ стоитъ далеко впереди своихъ современниковъ, и ему приходится страдать отъ того, что его не понимаютъ и потому не слѣдуютъ за нимъ; къ этому присоединяется и естественное дѣйствіе закона инерціи, подъ влияніемъ котораго мы сопротивляемся всякому серьезному измѣненію воззрѣній, требующему отказа отъ обычныхъ путей мышленія. Но затѣмъ новыя мысли пробиваютъ себѣ дорогу и прежде всего привлекаютъ къ себѣ болѣе воспріимчивую молодежь, на которую, конечно, меньше всего дѣйствуетъ упомянутый законъ инерціи, во-первыхъ, уже потому, что старыя мысли и старыя воззрѣнія не вошли еще у нея въ плоть и кровь, а во-вторыхъ, оттого, что она обладаетъ еще большимъ запасомъ энергіи для новой работы; послѣ великой борьбы новыя мысли проникаютъ въ науку, и тогда наступаетъ время для дальнѣйшей работы именно этихъ молодыхъ силъ. Учитель же въ свое время принужденъ былъ затратить всю свою энергію

именно для того, чтобы только пробить новую дорогу и устранить наиболее крупныя препятствія. Его ученики идутъ уже проторенной дорогою до того самого пункта, котораго достигъ учитель, потративъ на это свои лучшія силы и, начиная съ этого пункта, ученики могутъ работать дальше съ сохранившимися силами. Такимъ образомъ, то, что первоначально являлось личнымъ творчествомъ учителя, теперь пріобрѣтаетъ свою собственную жизнь, свое собственное развитіе и тѣмъ плодотворнѣе, чѣмъ крупнѣе были эти новыя мысли, тѣмъ богаче и пынѣе ихъ дальнѣйшее развитіе. Но если это такъ, то рано или поздно долженъ наступить моментъ, когда вождь выбьется изъ силъ, а наука будетъ неуклонно продолжать свой путь. Если въ свои молодые годы вождь, напрягая всѣ свои силы, привелъ въ движеніе колесницу науки, то, во второмъ періодѣ, при участіи молодыхъ сотрудниковъ, движеніе это становится все быстрѣе и быстрѣе. Нѣкоторое время вождь еще можетъ стоять во главѣ движенія, такъ какъ работа передвиженія съ него переходить къ другимъ, а онъ долженъ только указывать дорогу. Но именно поэтому скоро прерывается его общеніе съ работающими силами; бессознательно онъ старается сохранить прежнее направленіе, хотя измѣнившіяся условія дѣлаютъ болѣе цѣлесообразнымъ новое направленіе. И прежде, чѣмъ онъ успѣетъ оглянуться, колесница идетъ уже по другой дорогѣ, а не по той, которую онъ указываетъ.

Тогда начинается третій періодъ, когда для вождя представляются двѣ возможности. Или онъ совсѣмъ отходитъ въ сторону и представляетъ колесницѣ идти безпрепятственно дальше, хотя бы самъ лично онъ былъ убѣжденъ въ ложности этого новаго пути. Такъ, напримѣръ, поступилъ въ свое время Вольта. До открытія своего столба онъ проявлялъ необыкновенную научную энергію, но затѣмъ почти совершенно замолкъ, хотя судьба послала ему долгую жизнь: онъ пережилъ свое великое открытіе на цѣлую четверть вѣка и могъ наблюдать переворотъ, произведенный имъ въ химіи. Однако, именно, химическая сторона гальванизма представляла для него меньше всего интереса, и потому понятно, что у него не было никакого желанія слѣдовать этимъ, по его мнѣнію, окольнымъ путемъ.

Иной исходъ ожидаетъ того, кто считаетъ себя обязан-

нымъ служить наукѣ по своему крайнему разумѣнію до тѣхъ поръ, пока хватаетъ сила. Тогда конфликтъ неизбеженъ. Чѣмъ сильнѣе былъ толчекъ, тѣмъ труднѣе остановить начавшееся движеніе; всякое сопротивленіе напрасно, и растущее движеніе устраняетъ съ своего пути того, кто стремится его задержать. Въ безплодной борьбѣ съ этимъ повымъ, которое онъ все меньше и меньше способенъ понимать и цѣнить, уходятъ его послѣднія силы, и личность, которой человечество обязано вѣчной благодарностью, умираетъ озлобленной и нравственно измученной, потому что, по его самому искреннему убѣжденію, то дѣло, которое онъ самъ создалъ, идетъ къ гибели. Такая судьба ожидаетъ самыхъ добросовѣстныхъ и искренно убѣжденныхъ работниковъ, потому что они считаютъ своимъ долгомъ бороться тѣмъ сильнѣе, чѣмъ дальше отходятъ новые пути отъ тѣхъ, которые они въ продолженіи своей долгой и плодотворной дѣятельности признавали правильными. Трагизмъ этого положенія заключается въ его неизбежности, въ непримиримомъ противорѣчій между развитіемъ науки, измѣряющимся тысячами и короткимъ періодомъ жизни отдѣльной личности.

У Берцелиуса обстоятельства сложились такъ, что ему пришлось испытать всю жестокость неотвратимой судьбы великихъ людей. Та же самая широта интересовъ и добросовѣстность въ частностихъ, которая въ продолженіи цѣлой человеческой жизни побуждала весь культурный міръ добровольно предоставлять ему гегемонію въ химіи, эти же самыя свойства теперь мѣшаютъ ему признать и даже просто замѣтить постепенно наступающее несоотвѣтствіе между его собственными силами и силами молодой науки. Чѣмъ дальше шла наука по новому пути, тѣмъ больше онъ считалъ себя обязаннымъ оберегать отъ искаженія и неправильнаго руководства то, что наполняло всю его жизнь. Такимъ образомъ, высшіе интересы на ряду съ бессознательно дѣйствовавшими низшими, одинаково заставляли его не прекращать борьбы, а вести ее до послѣдняго вздоха. Насколько рѣзко у него проявилось ранѣе описанное имъ самимъ смѣшеніе теорій съ фактами, это видно изъ того аргумента, который онъ не разъ приводилъ въ этотъ періодъ, а именно, что взгляды его противниковъ уже по тому не могутъ быть вѣрны, что

ихъ нельзя примирить съ электрохимической теоріей. Однако, не упрековъ, не говоря уже о насмѣшкахъ, заслуживаетъ этотъ великій человѣкъ. Пусть нашимъ сужденіемъ объ немъ будетъ то чувство глубокаго уваженія, связаннаго съ сожалѣніемъ, которое наполняетъ насъ, когда мы даже на величайшихъ умахъ видимъ всю ограниченность человѣческой природы, которую мы готовы такъ легко не замѣчать только изъ чувства благодарности къ великимъ людямъ.

Близжайшимъ послѣдствіемъ кореннаго противорѣчія между старой и новой теоріей было рѣзкое подчеркиваніе ихъ различій. При этомъ были устранены не только необоснованныя притязанія электрохимическаго дуализма, но и вполне основательныя. Въмѣсто *дуалистическаго* воззрѣнія выступило на сцену настолько же радикальное, насколько и не подходящее воззрѣніе, *унитарное*; и подобно тому, какъ Берцелиусъ не оцѣнилъ по достоинству рѣзко выраженнаго отсутствія дуалистической конституціи органическихъ соединений, такъ и теперь новое воззрѣніе не обратило вниманія на несомнѣнный дуализмъ въ соляхъ, и только въ последнее десятилѣтіе, съ развитіемъ рациональной электрохиміи, оказалась возможной правильная оцѣнка обѣихъ точек зрѣнія.

Какъ самое главное въ новомъ воззрѣніи, на первый планъ, выступилъ, конечно, вопросъ о *замѣщеніи*. Если два такихъ различныхъ элемента, какъ хлоръ и водородъ, могутъ, не измѣняя конституціи, замѣщать другъ друга, то у болѣе сходныхъ элементовъ это должно имѣть мѣсто еще въ болѣе высокой степени. Такимъ образомъ, вокругъ одного даннаго переходнаго соединенія располагается почти безконечное число производныхъ, получающихся изъ основнаго соединенія путемъ соответственныхъ замѣщениій. Водородное соединеніе явилось здѣсь естественнымъ исходнымъ пунктомъ, и поэтому органическая химія группировала свои вещества около *углеводородовъ*, такъ какъ ихъ водородные атомы могли замѣщаться другими элементами.

Такова была основная мысль теоріи ядеръ Лорана. Впрочемъ, она не встрѣтила всеобщаго признанія, хотя А. Гмелинъ ради ея простоты въ систематическомъ отношеніи, положилъ ее въ основу своего руководства химіи.

Какъ и всегда, даже при самыхъ, повидимому, корен-

ныхъ переворотахъ, большая часть стараго матеріала побѣжденной теоріи послужила для созиданія новой. Что извѣстныя группы, постольку ведутъ себя подобно элементамъ, поскольку они образуютъ сходныя соединенія съ другими одинаковыми элементами, это есть фактъ, который не зависитъ ни отъ какой теоріи и который поэтому вошелъ, какъ неунничтожимая составная часть, въ теорію радикаловъ. Такимъ образомъ, химическіе радикалы восприняты были теоріей замѣщенія, причеиъ эти радикалы принципиально разсматривались, какъ замѣщающія группы, подобныя элементамъ.

Благодаря этому открылась, конечно, неограниченная свобода комбинацій. Разсматривая въ свою очередь углеводородныя группы, какъ радикалы, можно было видѣть въ болѣе сложныхъ углеводородахъ производныя отъ болѣе простыхъ. Такимъ образомъ, ядра Лорана утратили большую часть своего систематическаго значенія и на ихъ мѣсто выступили различныя типы замѣщенія.

Этотъ шагъ былъ сдѣланъ сотрудникомъ Лорана, Жераромъ (Karl Gerhardt 1816—1856). Онъ установилъ типы

водорода HN , хлороводорода HCl , воды $O \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ и амміака $N \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$,

изъ которыхъ путемъ замѣщенія посредствомъ элементарныхъ или сложныхъ замѣщающихъ группъ можно вывести все остальные соединенія.

Бросается въ глаза, что въ этой классификаціи водородъ и хлороводородъ выдѣлены въ два различныхъ типа, хотя оба они одинаково состоятъ изъ двухъ атомовъ. Поэтому, впоследствии они и были соединены въ одинъ.

Благодаря своей простотѣ, это воззрѣніе очень скоро проложило себѣ путь и господствовало въ химіи въ теченіи нѣсколькихъ десятковъ лѣтъ. Оно было распространено также и на соли, причеиъ въ то же время, подъ влияніемъ теоріи водородныхъ кислотъ, онѣ разсматривались, какъ продукты замѣщенія, въ которыхъ водородъ замѣщенъ металломъ. Что такая схема просто игнорировала несомнѣнно дуалистическую природу солей, этому въ то время не придавали значенія, такъ какъ весь теоретическій интересъ сосредоточивался на органическихъ соединеніяхъ. Каждый день приносилъ новыя вещества и новыя превращенія, и самая

настоятельная задача заключалась въ томъ, чтобы поддержать въ нѣкоторомъ порядкѣ это чрезмѣрно растущее богатство.

Однако, постепенно внутри самой теоріи типовъ начали обнаруживаться процессы разложенія, который необходимо долженъ былъ привести къ ея крушенію. Причина ея гибели коренилась въ *отсутствіи единства* ея схемы. При желаніи можно было каждое, сколько-нибудь болѣе сложное, соединеніе подвести подъ какой угодно типъ. Яснѣе всего это видно у самихъ типовъ. Вода можетъ быть разсматриваема, какъ продуктъ замѣщенія водорода, у котораго одинъ изъ его атомовъ замѣщенъ гидроксильномъ: $O \frac{H}{H} = H(OH)$. Точно также амміакъ можно по желанію отнести къ типу водорода или типу воды: $H(NH_2)$ и $(NH) \frac{H}{H}$.

Такимъ образомъ, выбранные типы, не смотря на систематичность, которая выражалась въ правильномъ возрастаніи числа водородныхъ атомовъ, заключали въ себѣ еще произвольныя составныя части, которыя необходимо было устранить для того, чтобы избавиться отъ безцѣльной множественности ихъ значенія.

Путь къ этому открылся при разсмотрѣніи различныхъ величинъ замѣщаемости (Substitutionswerth) у различныхъ элементовъ и радикаловъ. Если отъ соединенія, способнаго существовать само-по-себѣ, мысленно отнять *одинъ* атомъ водорода, та остатокъ, разсматриваемый, какъ радикалъ, очевидно, можетъ опять соединиться съ *однимъ* атомомъ водорода. Точно также онъ можетъ замѣстить *одинъ* атомъ водорода въ другихъ соединеніяхъ. Это выражено особенно въ атомной группѣ OH , образующейся изъ воды черезъ потерю одного атома водорода. Уже при первыхъ опытахъ съ примѣненіемъ понятія о замѣщеніи эта группа выдвигалась такъ настойчиво, что ея слишкомъ частое появленіе и ея изомерія съ перекисью водорода были использованы, какъ аргументъ, доказывающій нелѣпность теоріи замѣщенія.

Позднѣе, особенно благодаря Жерару этотъ камень, отвергнутый строителями, былъ положенъ въ основу новой теоріи. Далѣе, если изъ какого-нибудь дѣйствительнаго

соединенія удалить два атома водорода, то получается остаток или радикаль, равноцѣнный двумъ атомамъ водорода въ другихъ соединеніяхъ и т. д. Такимъ же образомъ можно было измѣрить не только величину замѣщенія или значность сложныхъ радикаловъ, но также и элементовъ, и такимъ образомъ кислородъ оказался двузначнымъ, азотъ трехзначнымъ.

Это былъ путь, который велъ отъ радикаловъ опять обратно къ элементамъ и на которомъ развилось понятіе о неодинаковой значности элементовъ. Однако, этотъ шагъ получилъ полное свое значеніе только тогда, когда та же самая точка зрѣнія была примѣнена къ главному элементу органической химіи, къ углероду. При этомъ оказалось, что углеродъ долженъ быть принятъ за *четырезначный* элементъ, и поэтому болотный газъ, CH_4 , слѣдуетъ разсматривать, какъ самый общій типъ органическихъ соединеній. Замѣщеніемъ H въ болотномъ газѣ углеводородными радикалами и безконечнымъ повтореніемъ этой операціи, можно было, прежде всего, вывести всѣ углеводороды; что же касается остальныхъ соединеній, то ихъ можно вывести изъ углеводородовъ; какъ это давно уже показали Лоранъ.

При этомъ типы Жерара растворились въ болѣе общемъ понятіи значности элементовъ. Два однозначныхъ элемента, какъ, на примѣръ, водородъ и хлоръ, соединяясь между собой, могутъ дать первый типъ, и точно также и другіе типы представляютъ собой ничто иное, какъ простѣйшія соединенія многозначныхъ элементовъ съ водородомъ; поэтому данное соединеніе принадлежитъ ко столькимъ различнымъ типамъ, сколько участвуетъ въ немъ значностей или валентностей, входящихъ въ составъ его элементовъ, иначе говоря, оно принадлежитъ ко всѣмъ типамъ, начиная съ самой низшей значности, до самой высокой, которая представлена въ немъ какимъ-нибудь элементомъ.

Эта структурная теорія была одновременно и независимо другъ отъ друга развита Кекулэ, Куперомъ и Бутлеровымъ въ 1858 году. Быстрому и блестящему успѣху ея, больше всего содѣйствовалъ учебникъ, изданный Кекулэ. Въ этомъ учебникѣ нужно было показать примѣнимость новой точки зрѣнія ко всѣмъ известнымъ тогда органическимъ соединеніямъ. Впрочемъ, эта книга не представляетъ послѣдовательнаго выраженія только что изложен-

наго простаго взгляда; въ ней, наоборотъ, можно замѣтить, какъ во время самой систематической обработки матеріала, автору все яснѣе становились общія основныя положенія. Именно, благодаря этому обстоятельству, значительно облегчался переходъ отъ прежняго воззрѣнія къ новому; почти каждый химикъ, вмѣстѣ съ авторомъ, начиналъ съ своихъ собственныхъ прежнихъ взглядовъ и постепенно переходилъ къ новымъ. Это внутреннее развитіе, къ которому прибавилось во второй части названнаго труда еще новая весьма важная систематическая мысль, созданіе шестигульного символа для бензола, такъ сильно повліяла на самаго автора, что онъ не могъ справиться со всѣми новыми мыслями и никогда не окончилъ своей книги, отрывшей новый путь въ наукѣ.

Значеніе структурной теоріи заключалось въ двухъ пунктахъ. Съ одной стороны, она давала возможность лучшей и болѣе опредѣленной систематики органическихъ соединений, чѣмъ старое ученіе о типахъ. Съ другой, она дала поразительно удачную картину извѣстныхъ тогда и открытыхъ за это время явленій *изомеріи*. Какъ уже раньше было указано, тотъ фактъ, что существуютъ вещества одинаковыя по составу, но различныя по своимъ свойствамъ, требовалъ систематизаціи (или такъ называемаго объясненія) на основаніи какого-нибудь подходящаго методическаго принципа. Теорія радикаловъ дала уже нѣсколько указаній въ этомъ смыслѣ; такъ, Берцелиусъ утверждалъ, что, еслибы удалось получить основную сѣрнистокислую соль окиси олова, то она имѣла бы совершенно тотъ же составъ, какъ и сѣрнокислая соль закиси олова.

Въ этомъ случаѣ неодинаковое содержаніе кислорода въ кислотахъ компенсируется соответствующимъ различіемъ въ обоихъ основаніяхъ, такъ что общій эмпирическій составъ остается одинъ и тотъ же. Вообще, существуетъ почти неограниченное число возможныхъ распредѣленій атомовъ какого-нибудь соединенія въ его радикалахъ.

Эта схема, конечно, была слишкомъ шаткой для того, чтобы ею можно было воспользоваться для опредѣленія числа возможныхъ изомеровъ соединенія при данномъ составѣ; дѣйствительно, для этой цѣли она никогда и не применялась. Тѣ же самыя замѣчанія относятся и къ теоріи типовъ; тамъ

также никогда нельзя было сказать съ увѣренностью, выражаютъ ли два различныхъ расположенія однихъ и тѣхъ же элементовъ по различнымъ типамъ дѣйствительное различіе соответствующихъ соединений—или же нѣтъ. И только структурныя формулы внесли нѣкоторую опредѣленность въ соотношенія между формулой и веществомъ; формуламъ, которыя нельзя было свести къ одинаковой схемѣ соединенія между атомами, должны отвѣчать различныя вещества; напротивъ того, въ тѣхъ случаяхъ, когда структурныя формулы не давали никакихъ различій, тамъ и нельзя было ожидать различныхъ веществъ.

Поэтому понятно, что въ свое время возбудило большой интересъ то обстоятельство, что на основаніи литературныхъ данныхъ, казалось, можно допустить существованіе двухъ различныхъ соединений CH_3Cl . Въ четырехзначномъ углеродѣ не могутъ быть различно расположены три однозначныхъ атома водорода и одинъ однозначный атомъ хлора, и потому структурная теорія допускаетъ существованіе только одного хлористаго метила. Изслѣдованіе, сдѣланное А. фонъ-Байеромъ въ бытность его студентомъ, подъ руководствомъ Бунзена, казалось, подтвердило различіе двухъ хлористыхъ метиловъ (изъ какадиловой кислоты и метиловаго спирта), и потому это наблюденіе было использовано въ смыслѣ теорій радикаловъ противъ структурной теоріи; однако, впоследствии выяснилось, что наблюдавшееся различіе только кажущееся; оно зависѣло отъ того, что въ то время было еще очень трудно получить въ чистомъ видѣ это вещество, газообразное при обыкновенныхъ условіяхъ.

Много такихъ триумфовъ выпало на долю структурной теоріи; она оказалась весьма пригодной не только для объясненія имѣющихся случаевъ изомеріи и предсказанія еще неизвѣстныхъ, но она, указывала также пути, которыми ихъ можно получать.

Если про государства говорятъ, что ихъ существованіе поддерживается тѣми же самыми средствами, которыми они были основаны, то относительно химическихъ теорій скорѣе можно утверждать противоположное: ихъ существованію грозятъ тѣ самыя проблемы, благодаря которымъ они въ свое время достигли побѣды. Вокругъ проблемы изомеріи вращались всѣ успѣхи и всѣ споры, которые выросли на почвѣ

конституціонной химіи и которые сначала способствовали расширенію структурныхъ воззрѣній, а въ настоящее время постепенно начинаютъ подкапываться подъ самое существованіе этой теоріи.

Разсмотримъ прежде всего предположенія, лежащія въ основѣ структурной теоріи. Для того, чтобы изъ ученія о взаимномъ связываніи или насыщеніи валентностей элементарныхъ атомовъ получить определенное изображеніе дѣйствительности (или по крайней мѣрѣ единую схему ея), эти валентности должны разсматриваться, какъ совершенно определенныя, неизмѣнныя величины. Для Кекулэ была совершенно ясна эта необходимость, и поэтому онъ всегда утверждалъ, что валентность есть неизмѣнное свойство элементарныхъ атомовъ. Однако, это предположеніе не во всѣхъ пунктахъ совпадаетъ съ опытомъ; съ одной стороны, существуютъ соединенія, структурная формула которыхъ имѣетъ для известныхъ элементовъ *меньше* связующихъ штриховъ чѣмъ ихъ должно было бы быть на основаніи этого предположенія, а съ другой, существуютъ соединенія, структурная формула, которыхъ не можетъ быть построена безъ допущенія *большаго* числа такихъ штриховъ.

Оба случая были известны Кекулэ; поэтому онъ постарался примирить ихъ, по крайней мѣрѣ формально, введеніемъ двухъ дополнительныхъ понятій, посредствомъ которыхъ эти неправильности должны были найти свое выраженіе. Вещества перваго рода онъ называлъ *ненасыщенными*, причемъ онъ допустить, что при нѣкоторыхъ условіяхъ имѣющіяся валентности не насыщаются, не смотря на ихъ присутствіе въ данныхъ элементахъ. Вещества другого рода онъ называлъ *молекулярными соединеніями*, причемъ ихъ образованіе онъ приписывалъ уже другимъ силамъ, а не тѣмъ, которыя образуютъ настоящія химическія соединенія. Произвольность этого послѣдняго понятія ограничивалась тѣмъ положеніемъ, что молекулярныя соединенія не могутъ существовать въ газообразномъ состояніи; когда же поздиѣе, все-таки, было открыто существованіе такихъ соединеній въ парообразномъ состояніи, то приверженцы ученія о постоянной валентности, не смущаясь, писали цѣлыя разсужденія о томъ, что и молекулярныя соединенія могутъ существовать въ газообразномъ состояніи. Такимъ образомъ, въ резуль-

татѣ осталось опредѣленіе, по которому только тѣ соединенія являются истинно химическими, которые удовлетворяютъ закону постоянства валентности, а всѣ другія нужно отнести къ молекулярнымъ соединеніямъ.

Какъ мы видимъ введеніе этихъ дополнительныхъ попятій уничтожаетъ самое главное преимущество структурной теоріи. установленіе опредѣленнаго отношенія между формулой и веществомъ. И если несмотря на это, названная теорія продержалась въ существенныхъ чертахъ еще цѣлое полу столѣтіе, то нужно заключить, что другія ея преимущества были такъ велики, что позволяли пренебречь ея недостатками; это дѣйствительно такъ. Эта теорія вполне удовлетворительно выражаетъ строеніе главнѣйшихъ веществъ, сложныхъ органическихъ соединеній, и тамъ, гдѣ она не совпадаетъ съ дѣйствительностью у нѣкоторыхъ простыхъ веществъ, тамъ эти отклоненія, какъ исключенія, легко удерживаются въ памяти. Такимъ образомъ, эта теорія вполне удовлетворительно выполняетъ свое систематическое и педагогическое назначеніе, и потому за нее держатся еще и до сихъ поръ, несмотря на нѣкоторыя имѣющіяся въ ней слабія мѣста.

Въ первое время очень наивно думали, что структурные чертежи, какъ ихъ изображали на бумагѣ, представляютъ собою достаточно полное выраженіе возможныхъ взаимныхъ отношеній и изомерій. Случайное указаніе на то, что въ сущности только пространственныя изображенія могутъ вполне достигать своей цѣли, не встрѣтило сочувствія до тѣхъ поръ, пока, съ одной стороны, не было сдѣлано нагляднымъ различіе между плоскостнымъ и пространственнымъ изображеніемъ, а съ другой, не было показано, что введеніе этого новаго графическаго различія дѣлаетъ наглядными особенные случаи разнообразія химическихъ соединеній. Только послѣ того, какъ это было сдѣлано теоріей Van't Hoff'a о тетраэдрическомъ углеродѣ (1877), начинаютъ понемногу обращать вниманіе на эту точку зрѣнія. Затѣмъ, нѣсколько блестящихъ предсказаній и подтвержденій привлекли вниманіе широкихъ круговъ химиковъ къ этому развитію структурной картины, и въ настоящее время приложеніе ея, *стереохимія*, занимаетъ важное мѣсто въ химической систематикѣ.

И въ этомъ случаѣ первенствующую роль сыграла опять-таки проблема изомерій; она сдѣлала необходимымъ указан-

ное развитіе. Уже давно были извѣстны двѣ изомерныя кислоты, производныя яблочной, маленновая и фумаровая, которымъ ни въ какомъ случаѣ нельзя было приписать различнаго строенія въ смыслѣ плоскостной структуры. Весьма поучительно, — хотя и слишкомъ долго останавливаться на этомъ — наблюдать, какъ сначала были испробованы всевозможныя ухищренія для того, чтобы сдѣлать понятнымъ различіе структуры названныхъ двухъ соединеній и всегда съ однимъ и тѣмъ же отрицательнымъ результатомъ. Стали извѣстны другія подобныя пары соединеній, на примѣръ, кротоновыя кислоты, и въ тѣхъ учебникахъ семидесятыхъ годовъ, которые, претендуя на полноту, не могли не коснуться этихъ непослушныхъ вещей, имъ отводилось особое мѣсто, своего рода заднее мѣсто для бѣдныхъ грѣшниковъ.

Вантъ Гоффъ и одновременно и независимо отъ него Де Бель показали, что *пространственныя* структурныя формулы позволяютъ ожидать изомерій какъ разъ въ этихъ случаяхъ, тогда какъ формулы, представленныя въ одной плоскости, не выражаютъ никакого различія или, по крайней мѣрѣ, такого, которое можно было бы считать важнымъ. Смотри по тому, представлять ли четыре единицы сродства углерода расположенными въ плоскости въ видѣ квадрата или же въ пространствѣ по угламъ тетраэдра, получаются различные возможные случаи. На примѣръ, двѣ различныхъ пары A, A и B, B можно размѣстить въ квадратѣ двумя различными способами, а именно $ABAB$ или попарно $AA BB$, тогда какъ всевозможныя расположенія по угламъ тетраэдра совмѣщаются между собой, т.-е., являются равноцѣпными. Опытъ показалъ, что именно число различныхъ расположеній въ тетраэдрѣ соотвѣтствуетъ наблюдаемымъ изомернымъ различіямъ углерода; поэтому пространственная схема сказывается болѣе подходящей.

Другое соотвѣтствіе, благодаря которому и побѣдило воззрѣніе Вантъ Гоффа, заключалось въ изомеріи особаго рода. Та же самая *виноградная кислота*, которая имѣла такое рѣшающее значеніе для Берцеліуса, дала опять толчекъ для цѣлаго ряда весьма важныхъ мыслей. Именно, еще въ 1848 году Пастеръ показалъ, что виноградную кислоту можно разложить двумя различными способами на двѣ составныя части, изъ которыхъ одна оказывалась обыкновен-

повенной, оптически вращающейся вправо, винной кислотой, а другая представляет собою тоже винную кислоту, которая, хотя и сходна во всѣхъ химическихъ и физическихъ свойствахъ съ правой кислотой, но только она вращаетъ плоскость поляризаціи настолько же влѣво, на сколько первая кислота — вправо. Вантъ Гоффъ показалъ, что его пространственныя формулы какъ разъ у винной кислоты приводятъ къ двумъ случаямъ, вполне согласующимся между собой въ смыслѣ расположенія атомовъ въ пространствѣ, по скольку это касается реберъ и угловъ тетраэдра. Но только полученные пространственныя изображенія не совмѣщаются между собой, а относятся другъ къ другу, какъ предметъ къ своему зеркальному изображенію, которыя такъ же нельзя совмѣстить другъ съ другомъ, какъ правую перчатку съ лѣвой. Затѣмъ, удалось доказать, что во всѣхъ случаяхъ, когда по пространственной формулѣ можно предполагать этотъ родъ различія, тогда наблюдаются и соответствующія оптическія различія, между тѣмъ, какъ въ случаѣ такихъ формулъ, которыя нельзя расположить въ различныхъ формахъ, соответствующихъ предмету и его зеркальному изображенію, соответствующія вещества не оказываютъ никакого вліянія на положеніе плоскости поляризаціи.

Послѣ того, какъ удалось устранить нѣкоторыя противорѣчія, основывавшіяся на экспериментальныхъ ошибкахъ, стереохимія встрѣтила очень теплый пріемъ и живой интересъ. Въ общемъ она до сихъ поръ во всемъ и вездѣ оказывалась столь цѣлесообразной, что не можетъ быть сомнѣнія, что ея формулы дѣйствительно съ очень большимъ приближеніемъ выражаютъ разнообразіе химическихъ явленій. Въ обоихъ направленіяхъ, въ которыхъ, вообще, можетъ быть полезна рабочая гипотеза, а именно въ систематизаціи сдѣланныхъ наблюденій и въ постановкѣ новыхъ изслѣдованій, результаты которыхъ они, болѣе или менѣе точно, позволяютъ предсказывать, гипотеза о тетраэдрическомъ атомѣ углерода оказалась въ высшей степени плодотворной. Поэтому естественно, что она въ настоящее время заняла вполне прочное мѣсто въ наукѣ, и изложеніе ея вводятъ даже въ элементарный курсъ преподаванія органической химіи.

Однако, если прослѣдить судьбы всѣхъ прежнихъ химическихъ теорій, то наблюдается слѣдующее регулярное яв-

леніе. Всякая теорія создается прежде всего для того, чтобы посредством многообъемлемости избранной схемы представить разнообразіе извѣстныхъ химическихъ соединеній. Конечно, никто не предложитъ такой схемы, подъ которую нельзя было бы подвести все разнообразіе соединеній; поэтому каждая теорія всегда болѣе или менѣе точно выражаетъ состояніе знаній ея времени. Это состояніе науки не есть нѣчто неизмѣнное: сумма знаній постоянно увеличивается, поэтому рано или поздно долженъ наступить моментъ, когда обѣ стороны этого разнообразія: фактическое разнообразіе опыта и схематическая многообъемлемость теоріи уже не соотвѣтствуютъ другъ другу. Сначала обыкновенно пытаются формально подчинить факты, если теорія, возможные выводы которой легче охватить, ничего больше не можетъ дать; но такъ какъ факты въ концѣ концовъ всегда оказываются непримиримѣ, чѣмъ всякая теорія или вѣрнѣе всѣ ея консервативныя приверженцы, то становится необходимымъ или расширить соотвѣтственнымъ образомъ старую теорію или же замѣнить ее новой, болѣе подходящей. Новая гармонизація фактовъ и теоріи, лучше приспособленная къ извѣстнымъ уже фактамъ, именно, поэтому то и дѣлаетъ возможнымъ предсказаніе другихъ, еще неизвѣстныхъ, но съ точки зрѣнія новой теоріи аналогичныхъ, фактовъ, и вотъ тогда новая теорія и находитъ „поразительное подтвержденіе“. Смотря по тому, насколько удачно приспособлена новая теорія, такое состояніе продолжается болѣе или менѣе продолжительное время, но въ концѣ концовъ опять такъ наступаетъ, обыкновенно, такое положеніе, что какіе нибудь вновь открытые факты не могутъ быть вполне согласованы и съ этой теоріей. Тогда начинаются усиленные старанія вновь взаимно приспособлять факты и теорію, старанія, которыя характеризуются преобладаніемъ требуемыхъ вспомогательныхъ гипотезъ, и такъ идетъ дѣло до тѣхъ поръ, пока, наконецъ, не убѣдится въ тщетности всѣхъ такихъ попытокъ исправленія, ~~тогда~~ не станетъ ясною неизбежною радикальной перестрой

По видимому, и современная структурная химія, развившаяся въ стереохимію, медленно приближается къ этому второму ~~перу~~ у, и притомъ, несоотвѣтствія здѣсь принимаютъ двойную форму. Во-первыхъ, открыты случаи изомерій, болѣе мно-

гочисленныхъ, чѣмъ ихъ можно было бы ожидать на основаніи плоскостныхъ и пространственныхъ формулъ, а во-вторыхъ, какъ разъ въ области, гдѣ стереохимія праздновала свои наибольшіе триумфы, въ области оптически-дѣятельныхъ соединений, пришлось встрѣтиться съ явленіями, которыя производятъ тѣмъ болѣе угрожающее впечатлѣніе, что они касаются сравнительно простаго случая.

Дѣло идетъ о превращеніи оптически дѣятельныхъ тѣлъ въ другія вещества и обратномъ превращеніи этихъ продуктовъ въ соединенія первоначальнаго состава; при этомъ можно было ожидать, что въ томъ случаѣ, когда только одинъ атомъ замѣщается другимъ, а затѣмъ эта операція повторяется въ обратномъ порядкѣ, получится вещество съ первоначальнымъ направленіемъ вращенія. Правда, извѣстны случаи, въ которыхъ, при такомъ воздѣйствіи оптическая дѣятельность исчезаетъ совсѣмъ. Но это происходитъ отъ того, что смѣсь или соединеніе двухъ противоположныхъ веществъ является самой устойчивой изъ всѣхъ возможныхъ формъ и потому она должна образоваться, если вообще происходятъ такіа превращенія (напримѣръ, подъ вліяніемъ каталитически дѣйствующихъ веществъ). Однако, непосредственное и полное превращеніе дѣятельнаго вещества въ противоположное ему никогда не наблюдалось, да и стояло бы въ противорѣчій съ законами энергетикки.

Но въ послѣднее время Вальденъ сдѣлалъ наблюденіе, что, хотя при превращеніи яблочной кислоты въ галондопроизводную янтарную к., дѣйствіемъ галонднаго фосфора, и получаютъ, принимая соответствующія мѣры предосторожности, вполне правильные результаты, т. е., что изъ лѣво-вращающей яблочной кислоты всегда получается правовращающая галондозамѣщенная янтарная кислота и наоборотъ; но при обратномъ превращеніи галондозамѣщенной янтарной въ яблочную кислоту дѣйствіемъ оснований, въ зависимости отъ основанія, которое было взято, можно получить или первоначальную яблочную кислоту или оптически противоположную ей. Точно также изъ аспарагиновой кислоты, смотря по реакціямъ, которыми пользовались, можно получить ту или другую дѣятельную яблочную кислоту. Возможно, значить, при полномъ сохраненіи оптической дѣятельности получить изъ одного и того же вещества противоположныя конфигураціи, не проходя при этомъ промежуточной стадіи рацемическихъ соединеній.

По моему этотъ фактъ стоитъ въ принципиальномъ противорѣчїи съ основами стереохимїи. Обычное въ такихъ случаяхъ объясненіе—перегруппировка, въ данномъ случаѣ не применимо, такъ какъ при внутренней перегруппировкѣ атомовъ можетъ получиться только рацемическое соединеніе, а не противоположное дѣятельное. Конечно, нельзя утверждать, чтобы изъ этого затрудненія не было никакого выхода, но выходъ этотъ долженъ значительно потрясти или измѣнить прежнія основанія стереохимическихъ воззрѣній.

На протяженіи всей этой лекціи, я пользовался безъ стѣсненія языкомъ атомистической и молекулярной теорїи, такъ какъ не существуетъ другаго для разсматривавшихся здѣсь явленій, и поэтому я рисковалъ бы остаться непонятымъ, еслибы попытался ввести новый способъ обозначенія. До сихъ поръ мои усилія были направлены къ тому, чтобы, очистивъ отъ гипотетической оболочки фактическія данныя, выразить ихъ въ формѣ закономѣрныхъ отношеній между измѣряемыми и опредѣляемыми величинами, поэтому, естественно, является вопросъ, возможна ли такая операція и съ понятіемъ о конституціи въ органической химїи.

Когда я въ разговорахъ со многими учеными друзьями указывалъ на возможность обойтись безъ понятія объ атомѣ для изложенія и пониманія основныхъ фактовъ химїи, то всегда получалъ отвѣтъ: да, но соотношенія органическихъ соединеній не могутъ быть изложены безъ помощи атомистической теорїи, что и доказываетъ необходимость ея существованія.

Я признаюсь, что мнѣ неизвѣстенъ способъ изложенія этихъ явленій безъ помощи атомистической теорїи, и что я не могу даже дать образцкъ такого изложенія, хотя бы на нѣсколькихъ прикиѣрахъ. И въ этомъ нѣтъ ничего удивительнаго; почти цѣлое столѣтіе всѣ результаты научныхъ изслѣдованій въ этой области излагались исключительно въ рамкахъ атомистической теорїи и больше того, изслѣдованіе шло неволью по этому пути, такъ что взаимное приспособленіе нашихъ познаній и этихъ воззрѣній стало необходимою. Но тѣмъ не менѣе, я долженъ высказать свое убѣжденіе, что можетъ быть въ не очень отдаленномъ будущемъ и здѣсь будетъ возможно излагать факты, не прибѣгая къ гипотезамъ, и вотъ тѣ основанія, которыя заставляютъ меня думать такъ.

Химическія соединенія съ ихъ генетическими отношеніями представляютъ опредѣленное закономѣрное разнообразіе. Если бы законы этого разнообразія были намъ извѣстны въ отвѣленно-математической формѣ, то они дали бы полную систематику извѣстныхъ и неизвѣстныхъ соединеній и выразили бы въ общей формѣ генетическія отношенія между ними. Для этого только нужно изобразить свойства всѣхъ веществъ, какъ функціи опредѣленныхъ переменныхъ. Составъ принадлежитъ во всякомъ случаѣ къ этой группѣ опредѣляющихъ переменныхъ величинъ; но что этого недостаточно, это ясно изъ самаго факта существованія изомерныхъ веществъ. Намъ нужно, значить, подыскать другія, болѣе общія переменныя, которыя не были бы гипотетическими и обладали бы свойствомъ измѣряемости.

Такое свойство мы находимъ *въ энергіи*, заключающейся въ веществѣ. Изомеры всегда отличаются тѣмъ, что при одинаковыхъ условіяхъ, они имѣютъ различное количество энергіи, такъ что опредѣленіе изомерныхъ веществъ, какъ такихъ, которыя имѣютъ одинаковый составъ при различномъ содержаніи энергіи, будетъ самымъ правильнымъ, такъ какъ оно свободно отъ недоказанныхъ гипотезъ и притомъ указываетъ самый опредѣленный отличительный признакъ. Эта разница въ содержаніи энергіи обуславливаетъ то, что въ общемъ при данныхъ условіяхъ *устойчивой является только одна форма*. Въ случаѣ твердаго состоянія, это можетъ быть чистое вещество, если только различные изомеры не образуютъ другъ съ другомъ твердыхъ растворовъ. Если же мы имѣемъ дѣло съ жидкостью или газомъ, то устойчивая форма представляетъ собою всегда растворъ изъ всѣхъ возможныхъ изомеровъ, отношенія которыхъ зависятъ отъ давленія и температуры.

Правда, изомеры въ органической химіи обладаютъ, болѣею частью, значительною *устойчивостью*, т. е., они такъ медленно превращаются въ устойчивую форму, что обыкновенно совсѣмъ не приходится наблюдать этого процесса превращенія. Съ другой стороны, понятно, что до сихъ поръ интересы органиковъ, занимавшихся полученіемъ тѣхъ или другихъ препаратовъ, естественно, направлялись болѣе на реализацію условій, при которыхъ получаются по возможности *индивидуальные продукты*, чѣмъ на такого рода со-

стоянія равновѣсія. Такимъ образомъ, органическая химія представляетъ собой въ большей своей части химію способныхъ къ превращенію *промежуточныхъ формъ*; и для пониманія имѣющихся здѣсь возможностей извѣстные до настоящаго времени законы химической механики, въ общемъ больше относящіяся къ *устойчивымъ* формамъ, еще конечно недостаточны.

Подводя теперь итогъ этимъ разсужденіямъ, мы приходимъ къ заключенію, что мы будемъ имѣть систематку органическихъ соединений, независимую отъ гипотезъ, не раньше, чѣмъ будетъ установленъ характеръ разнообразія устойчивыхъ формъ на основаніи состава и содержанія энергіи. Однако, этимъ будетъ исчерпана сравнительно только небольшая часть имѣющихся разнообразій, такъ какъ слѣдуетъ принять во вниманіе еще и неустойчивыя промежуточныя формы, ученіе о которыхъ еще надо создать и которое только и дастъ полное представленіе объ извѣстныхъ и возможныхъ веществахъ. Эти неустойчивыя промежуточныя вещества имѣютъ слѣдующее удивительное свойство. При сравнительно быстрыхъ процессахъ они ведутъ себя, какъ опредѣленные вещества съ опредѣленными специфическими свойствами. Но чѣмъ медленнѣе совершаются процессы (или чѣмъ короче становится время нужное для взаимнаго превращенія, напримѣръ, подъ влияніемъ катализаторовъ), тѣмъ больше затемняется самостоятельность отдѣльныхъ формъ и, наконецъ, остается одна единственная форма, свойства которой вообще опредѣляются свойствами тѣхъ отдѣльныхъ веществъ. Извѣстно нѣсколько органическихъ соединеній, преимущественно простаго состава и потому обладающихъ по общему правилу значительной скоростью реакцій, у которыхъ указанныя взаимныя превращенія совершаются такъ быстро, что совѣтъ и нельзя изолировать отдѣльные продукты. Реакціи этихъ веществъ совершаются по формуламъ ихъ обоихъ изомерныхъ составныхъ частей и относительно ихъ природы очень много спорили, прежде чѣмъ эти соединенія ввели въ систематку подъ названіемъ тавтомерныхъ соединеній.

Заслуживаетъ вниманія тотъ фактъ, что тавтомерія связана только съ *жидкимъ* состояніемъ, твердымъ же веществамъ соответствуютъ опредѣленные формы. Это происходитъ

отъ того, что взаимные растворы изъ двухъ или нѣсколькихъ изомерныхъ веществъ (а таковыми должны разсматриваться тавтомерныя соединенія) встрѣчаются только въ жидкомъ состоянн, но не въ твердомъ. Отсюда получается весьма удивительный для обычныхъ воззрѣннй результатъ, что конституція и формула химическаго соединенія зависятъ отъ того, находится ли оно въ твердомъ или жидкомъ, т. е. растворенномъ состоянн.

Эти соотношенія между различными изомерами показываютъ, что на ряду съ абсолютно устойчивыми формами существуютъ еще относительно устойчивыя побочныя формы, существованн и приготовленн которыхъ будущая общая теорія органическихъ соединенн должна будетъ удѣлить должное вниманн. „Функция существованн“ органическихъ соединенн, являющаяся функцией состава и содержанн энергн, будетъ имѣть весьма своеобразное свойство, такъ какъ она при данномъ составѣ не позволяетъ ввести какія угодно величины энергн, а только конечное число прерывныхъ величинъ энергн. Кромѣ этихъ общихъ замѣчанн, я въ настоящее время ничего не могу сообщить объ этой проблемѣ. Мы видимъ, что органическая химія сначала и не могла пойти другимъ путемъ, нежели тотъ, которымъ она дѣйствительно шла, удовлетворившись предварительной схематизацей на основанн наблюдавшихся генетическихъ реакцн и реакцн превращенн. Тотъ фактъ, что эти схематизацн держались исключительно на атомистической теорн, это просто историческая случайность, которую вовсе не слѣдуетъ признавать безусловно необходимой.

Лекція пятая.

Электрохимія.

Изъ предыдущей лекцн ясно видно то громадное влннн, которое оказала электрохимическая теорія Берцеліуса на развитн конституціонной проблемы въ химн. Поэтому весьма интересно, не только прослѣдить исторн возникновенн названной теорн, но и представить себѣ вообще связь, существующую между химическими и электрическими явленнми.

Современному читателю кажется вполне естественнымъ, что при первомъ же изслѣдованіи *гальваническихъ явленій* должна была обратить на себя вниманіе ихъ связь съ химическими явленіями. Однако, не слѣдуетъ забывать, что въ первый періодъ т. наз. простого гальванизма, именно до открытія „батарей“, получаемыхъ изъ соединенія какого угодно числа элементовъ, въ распоряженіи были только тѣ электродвижущія силы, которыя получаются путемъ комбинаціи двухъ металловъ съ одной жидкостью, т.-е. въ лучшемъ случаѣ силы, нѣмого превышающія напряженіе въ одну вольтъ. Съ другой стороны, неблагоприятнымъ факторомъ являлась и поляризація, которая возникаетъ при обыкновенныхъ электролизахъ, и ослабляетъ ихъ дѣйствіе или прекращаетъ ихъ совсѣмъ. Поэтому никогда не происходило правильнаго электролиза, и установить какую нибудь закономерную связь между химическими процессами и наступающими при такихъ условіяхъ слабыми явленіями представлялось весьма трудной задачей.

Александръ Вольта (Alessandro Volta), гениальный физикъ, который, исходя изъ опыта Гальвани съ лягушками, далъ блестяще разработанную теорію возбужденія электричества подъ влияніемъ контакта, удивительнымъ образомъ совсѣмъ не задумался надъ этими химическими явленіями, на которыя онъ безпрестанно натыкался при своихъ опытахъ. Онъ смотрѣлъ на окисленіе своихъ цинковыхъ пластинокъ не болѣе, какъ на докучливое сопутствующее явленіе своихъ опытовъ, которое вынуждало его постоянно очищать пластинки, но не какъ на существенную составную часть процессовъ. Такимъ образомъ, на долю другого изслѣдователя досталось установить тотъ основной фактъ, что *рядъ напряженія металловъ*, составленный съ такимъ большимъ остроуміемъ и экспериментально обоснованный Вольта, не отличается отъ ихъ *ряда окисленія*: на положительномъ концѣ стоятъ очень легко окисляющіеся металлы, на отрицательномъ—благородные металлы, а между тѣми и другими металлы располагаются какъ разъ въ той послѣдовательности, въ какой они осаждаютъ другъ друга изъ ихъ растворовъ. Такимъ послѣдователемъ былъ Іоганнъ Вильгельмъ Риттеръ (1776—1810), и ему мы обязаны этимъ фундаментальнымъ открытіемъ. Его имя мало извѣстно, хо-

тя оно заслуживаетъ мѣста среди первыхъ именъ въ области электрохиміи. Дѣло въ томъ, что, помимо этого открытія, онъ сдѣлалъ еще цѣлый рядъ другихъ, которыя получили первостепенное значеніе для электрохиміи. Имя Риттера осталось въ тѣни подъ вліяніемъ ореола такихъ именъ, какъ Вольта и Деви. И другія причины, въ особенности туманный и высокопарный языкъ, способствовали этому незаслуженному забвенію; однако исторія науки начинаетъ отдавать уже запоздалую дань справедливости, и въ лицѣ Риттера все болѣе и болѣе призываетъ одну изъ крупныхъ величинъ въ области электрохиміи. Между тѣмъ, ни неожиданное соотношеніе, открытое Риттеромъ, ни интересные опыты, которыми онъ его выяснилъ, не возбуждали вниманія ученаго міра. Это случилось лишь тогда, когда Вольта изобрѣлъ свой столбъ и тѣмъ далъ средство повышать напряженіе въ цѣпи до какой угодно величины. Весьма забавно читать слова, которыми Вольта начинаетъ описаніе своего великаго открытія. Онъ прежде всего подчеркиваетъ, что въ сущности въ этомъ открытіи дѣло идетъ о чемъ то совершенно излишнемъ. — Онъ разработалъ цѣлую теорію гальваническихъ явленій и подкрѣпилъ еѣ измѣреніями. Правда, это были лишь незначительныя силы, которыя подвергались измѣренію, и такъ какъ находятся люди, которымъ мало того, что соломёнки его электрометра расходятся всего лишь на нѣсколько линій, а не раздвигаются такъ, чтобы ударяться о стеклянныя стѣнки сосуда, равнымъ образомъ, какъ они не довольствуются, видя лишь слабую искру, безъ настоящаго треска, то онъ, чтобы имѣть возможность представить такимъ невѣрующимъ эти мелочи своей теоріи въ большомъ масштабѣ, указываетъ способъ усиленія электрическаго дѣйствія путемъ складыванія отдѣльныхъ звеньевъ въ столбики. А затѣмъ описываетъ свое великое открытіе въ его главныхъ формахъ, въ формѣ *столба* и въ формѣ *батареи изъ банокъ*.

Главный интересъ своего открытія Вольта видитъ преимущественно въ томъ, что при помощи его аппарата можно подражать ударамъ *электрическихъ рыбъ*, и считаетъ нужнымъ подробно описывать, какъ можно такой столбъ обшить кожей, придѣлать искусственную голову и хвостъ, чтобы по возможности точно имитировать электрическаго

угря. Для насъ особенно интересно здѣсь то обстоятельство, что при этихъ опытахъ онъ случайно погрузилъ обѣ проволоки, идущія отъ концовъ его столба, въ сосудъ съ водою. Въ этотъ моментъ, безъ сомнѣнія, долженъ былъ наступить электролизъ, съ выдѣленіемъ газовъ, однако Вольта ни слова не упоминаетъ объ этомъ. Пораженъ ли онъ былъ слѣпотою или онъ предчувствовалъ, что обнаруживающіеся здѣсь химическія явленія со временемъ уничтожатъ его теорію контактнаго электричества, которую онъ развилъ съ такимъ большимъ остроуміемъ.

Какъ бы тамъ ни было, *Вольтовъ столбъ* едѣлся лучшимъ орудіемъ электрохиміи лишь послѣ того, какъ онъ попалъ въ другія руки, и притомъ сейчасъ же. Вольта описалъ свое открытіе въ письмѣ, адресованномъ на имя Банкаса (Banks), президента Лондонскаго Королевскаго Общества, для напечатанія въ журналѣ этого Общества, *Philosophical Transactions*. Банксъ, прежде чѣмъ напечатать письмо, пустилъ его въ обращеніе среди своихъ друзей, которые въ свою очередь успѣшили повторить замѣчательные опыты, описанные Вольта. При этомъ двое изъ нихъ Никольсонъ и Карлейль (Nicholson, Carlisle), которые ни до этого, ни послѣ не выдѣлялись какими-нибудь научными открытіями, замѣтили, что, если проводящие провода, идущіе отъ концовъ Вольтова столба, находились въ массѣ воды, не касаясь другъ друга, то на обоихъ концахъ начиналось выдѣленіе газовъ. Въ одномъ изъ выдѣляющихся газовъ сразу былъ обнаруженъ, съ несомнѣнностью, водородъ, другой же газъ оказался кислородомъ. Точно также удалось замѣтить выдѣленіе различныхъ металловъ изъ растворовъ ихъ солей, при чемъ металлы постоянно появлялись на той проводкѣ, которая была соединена съ отрицательнымъ концомъ столба.

Эти опыты послужили поводомъ къ безчисленному множеству другихъ экспериментовъ, которые были произведены въ самыхъ различныхъ направленіяхъ и которые быстро создали особую науку, *электрохимию*. Взаимныя отношенія между этой наукой и общей химіей были весьма различны: то дочь иногда вполне подчиняла себѣ мать, то она исчезала почти совершенно. Лишь въ самое послѣднее время установились, повидному, прочныя отношенія, а именно,

электрохимія заняла твердую почву въ принадлежащей ей области (область электролитовъ) и, отказавшись отъ захвата сосѣднихъ областей при помощи поражающихъ гипотезъ, спокойно работаетъ надъ разрѣшеніемъ вопроса, какъ далеко она можетъ, пожалуй, еще распространить свое вліяніе законными средствами.

Можно различать три главныхъ направленія, въ которыхъ развивалась электрохимія. Во-первыхъ, Вольтовъ столбъ является могущественнымъ средствомъ для *производства химическихъ реакцій*. Въ этомъ смыслѣ *препаративная* электрохимія существовала не только въ началѣ описываемаго здѣсь періода, но и существуетъ до настоящаго дня. Съ помощью электрическаго тока мы открываемъ какъ новыя, въ научномъ или техническомъ отношеніи, вещества, такъ и новые способы приготовленія. Во-вторыхъ, изслѣдованіе *электропроводности въ электролитахъ* привело къ очень важнымъ, широкимъ обобщеніямъ. Представлявшіяся здѣсь проблемы разрабатывались постепенно, особенно же напряженная работа происходила во время, болѣе близкое къ нашимъ днямъ. Наконецъ, *вопросъ объ источникѣ электричества, возбуждаемаго въ цѣпи*, сдѣлался проблемой, которая была выдвинута еще Вольта и, повидимому, казалась разрѣшенной; однако для нея потребовалась новая работа, и окончательное ея разрѣшеніе даже и теперь еще не вполне достигнуто. Мы прослѣдимъ параллельно эти три указанія направленія.

Изъ всѣхъ изслѣдователей, посвятившихъ себя изученію дѣйствій Вольтова столба, никто не достигъ такихъ блестящихъ результатовъ, какъ Гумфри Деви (1778—1829), который незадолго передъ тѣмъ былъ назначенъ профессоромъ Royal Institution *). Благодаря дѣятельности Деви и

*) Royal Institution не слѣдуетъ смѣшивать съ Royal Society, о которомъ выше была рѣчь. Последнее представляетъ собой общество, въ родѣ академіи илукъ на континентѣ, тогда какъ Royal Institution является частнымъ фрейлпомъ, члены котораго поддерживаютъ учрежденіе своими ежегодными членскими взносами, и въ которомъ читаются научные доклады, большей частью общедоступнаго содержанія. Для болѣе успешной постановки этихъ докладовъ учрежденіе было соединено съ лабораторіей, и назначался одинъ ученый (позднѣе нѣсколько), который служилъ указаннымъ просвѣтительнымъ цѣлямъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ въ свободные часы могъ заниматься собственными изслѣдованіями. Въ выборѣ этихъ лицъ общество всегда оказывалось очень счастливымъ.

его ближайшаго преемника Фарадея, успѣхи электрохиміи въ теченіи долгаго времени были тѣсно связаны съ небольшою лабораторіей названнаго Общества.

Работы Деви имѣли скромное начало. Очень скоро было подмѣчено, что вокругъ отрицательнаго конца проволоки, послѣ того, какъ пѣкоторое время проходилъ токъ, появлялась *щелочная* реакція, а на положительномъ обнаруживалась *кислая* реакція. Это, повидимому, наступало не только въ томъ случаѣ, когда брали растворы солей, но даже когда была чистая вода, и люди съ богатой фантазіей строили на этомъ необщипованныя теоріи. Деви прежде всего поставилъ себѣ задачей, выяснить фактическую сторону явленія и на первыхъ порахъ, дѣйствительно, получилъ результаты, которые какъ будто указывали на образованіе названныхъ веществъ изъ воды, такъ какъ и самая чистая вода у него обнаруживала это явленіе, хотя и въ довольно слабой степени. Последнее обстоятельство подтверждало его убѣжденіе, что здѣсь дѣло могло быть только въ примѣсяхъ, потому что чѣмъ чище была вода, тѣмъ меньше получалось кислоты и щелочи; стеклянные сосуды, палпримѣръ, уже сами отаивали водѣ достаточное количество растворимыхъ веществъ, потому требовались особенныя мѣры предосторожности для того, чтобы устранить эти ошибки. Перейдя на золотые сосуды (платиновая посуда въ то время еще не была известна), Деви, наконецъ, добился того, что при прохожденіи тока уже не получалось ни кислоты, ни щелочи, и такимъ то образомъ проблема была разрѣшена.

Мы не можемъ слѣдовать за Деви во всѣхъ дальнѣйшихъ стадіяхъ его работъ. Онъ скоро узналъ, какое сильное разлагающее дѣйствіе оказываетъ электрической токъ на всякаго рода химическія соединенія, и подвергалъ одно вещество за другимъ дѣйствію этого новаго агента. Въ заключеніе онъ воспользовался электрическимъ токомъ для разрѣшенія одного стараго вопроса. До того времени щелочи не были разложены на болѣе простыя составныя части, хотя во многихъ отношеніяхъ онѣ вели себя сходно съ окислами металловъ. Деви испыталъ на нихъ дѣйствіе электрическаго тока, и, дѣйствительно, ему удалось вызвать ихъ разложеніе: съ одной стороны, какъ и можно было ожидать, появлялся кислородъ, съ другой, какой то металлъ съ

совершенно неожиданными, даже неслыханными свойствами. Это былъ металлъ не только чрезвычайно легкій, но кромѣ того, воспламенявшійся на воздухѣ, особенно же, если его бросить въ воду. Поэтому было очень трудно собрать его въ количествѣ, достаточномъ для изслѣдованія; однако, Деви получилъ этого металла столько, что могъ опредѣлить важнѣйшія свойства калия и натрія.

Эти опыты возбудили огромное вниманіе и сразу сдѣлали ихъ автора европейской знаменитостью. Всюду они повторялись и всюду давали тотъ же самый результатъ; въ то время они стояли въ центрѣ всеобщаго интереса, подобно тому, какъ въ наше время X-лучи и радій.

Послѣдующее развитіе этой стороны электрохиміи не принесло какихъ либо крупныхъ неожиданностей или теоретически важныхъ открытій. Приблизительно полстолѣтія спустя Бунзенъ показалъ, что при помощи электролиза галогидныхъ солей въ расплавленномъ состояніи можно получать цѣлый рядъ трудно доступныхъ металловъ, а съ тѣхъ поръ, какъ быстрое развитіе электротехники въ послѣднюю четверть прошлаго столѣтія предоставило въ распоряженіе химика эту удобную форму энергіи въ обильномъ количествѣ и по недорогой цѣнѣ, выросла обширная и важная отрасль—техническая электрохимія. Однако эти успѣхи не сопровождались какими нибудь повыши руководящими идеями и, напримѣръ, фабричное полученіе натрія производится въ настоящее время тѣмъ же самымъ способомъ, какъ и во времена Деви.

Приблизительно въ одно время съ блестящими открытіями Гумфри Деви была опубликована другая работа, которая въ свое время прошла почти незамѣченной, потому что она касалась очень незамѣтныхъ процессовъ, но которой впоследствии суждено было оказать болѣе важное вліяніе, нежели вышеназванная работа Деви. Она была опубликована двумя молодыми шведскими учеными Берцеліусомъ и Гизингеромъ и также касалась разложенія сложныхъ веществъ электрическимъ токомъ. Были изслѣдованы, главнымъ образомъ, наиболѣе извѣстныя соли: селитра, глауберова соль, поваренная соль и др., при чемъ уже отмѣченный фактъ, что кислота собирается на положительномъ полюсѣ, щелочь на отрицательномъ, оказался общимъ

явленіемъ. На основаніи этого наблюденія (которое далеко нельзя признать вѣрнымъ вообще, такъ какъ изъ солей тяжелыхъ металловъ при этомъ выдѣляются сами металлы, а не гидраты ихъ окисей), Берцеліусъ, какъ мы видѣли, рассматривалъ кислоту и основаніе не только, какъ вещества, изъ которыхъ можно *приготавливать* соли, но и вообще, какъ *составныя части* солей, которыя и въ готовыхъ соединеніяхъ еще обладаютъ нѣкоторою самостоятельностью. Если, такимъ образомъ, можно было считать соли состоящими изъ одной положительной и одной отрицательной части, то такое воззрѣніе скоро было распространено и на всѣ другія вещества. Въ представленіи Берцеліуса всякое соединеніе состояло изъ положительной и отрицательной части. Но два противоположныхъ свойства по этой теоріи не вполне уничтожали другъ друга, такъ что получающееся соединеніе всегда еще носило положительный или отрицательный характеръ, смотря по природѣ его составныхъ частей и само, въ качествѣ положительнаго или отрицательнаго соединенія, вступало въ соединенія высшаго порядка. То же самое было приложимо и къ этимъ соединеніямъ, только положительная и отрицательныя свойства здѣсь должны были быть тѣмъ слабѣе, чѣмъ выше былъ порядокъ соединенія. Это и есть знаменитая электрохимическая теорія Берцеліуса.

Эта электрохимическая теорія Берцеліуса собственно не принадлежитъ исторіи электрохиміи. Это видно уже изъ того, что она не вызвала никакихъ дальнѣйшихъ изслѣдованій въ области, общей электричеству и химіи, да и самъ Берцеліусъ позже никогда не возвращался къ подобнаго рода экспериментамъ. Ея значеніе заключалось цѣликомъ въ области химической систематики, а съ этой стороны мы уже познакомились съ ней подробно.

Но и блестящія экспериментальныя изслѣдованія Деви не въ состояніи были вызвать связнаго ряда электрохимическихъ изслѣдованій. Химія пошла другими путями, и вещества, которыя здѣсь привлекали все большее и большее вниманіе, органическія соединенія, не обнаруживали ясныхъ отношеній къ вопросамъ электричества. Съ другой стороны, ученіе объ электричествѣ развивалось первоначально въ сущности подъ влияніемъ воззрѣній Вольты, теорія котораго о происхожденіи электричества въ его цѣпи, сво-

дивная вопросъ къ *соприкосновенію* различныхъ проводниковъ, благодаря ей формальной приѣмлемости, не только получила безусловное господство у физиковъ, но и увлекла на свой путь и тѣхъ немногихъ химиковъ, которые еще занимались относящимися сюда вопросами.

Такимъ образомъ, нужны были новыя существенныя открытія, чтобы вызвать потребность работы въ новомъ направлении. Въ самомъ дѣлѣ, какъ мы увидимъ, одного открытія оказалось недостаточно, потребовался цѣлый рядъ новыхъ толчковъ, пока наконецъ могла возникнуть научная электрохимія. И только два десятилѣтія тому назадъ, слѣдовательно, послѣ того, какъ цѣлый рядъ руководителей тщетно пытались съ своей стороны достигнуть этой цѣли, наступилъ тотъ моментъ, когда непрерывно обрабатывавшаяся почва оказалась подходящей для нормальнаго урожая.

Теперь мы обращаемся къ изслѣдованіямъ явленія проводимости въ жидкостяхъ, способныхъ разлагаться. Уже Вольта различалъ проводники перваго и втораго класса. Къ первому классу принадлежатъ металлы, которые проводятъ электрическій токъ, не испытывая какихъ либо измѣненій, тогда какъ проводники, принадлежащіе ко второму классу въ тоже самое время химически разлагаются. Къ этому второму классу относятся, главнымъ образомъ, водные растворы солей, кислотъ и оснований.

Уже первыя изслѣдованія Никольсона и Карлейля показали, что химическое разложеніе подъ вліяніемъ тока является не единственнымъ фактомъ, заслуживающимъ вниманія. Въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ приводящіе и отводящіе проводники погружены въ водный растворъ, выдѣляются газы: съ одной стороны, чистый кислородъ, съ другой, чистый водородъ. Какъ оказалось, это не зависитъ отъ разстоянія въ жидкости между указанными мѣстами и поэтому сейчасъ же возникъ вопросъ: какимъ образомъ объяснить себѣ моментальное появленіе водорода на одной сторонѣ при одновременномъ выдѣленіи кислорода на другой? Вѣдь трудно было представить, что водородъ какимъ нибудь образомъ проскакиваетъ черезъ всю толщю жидкости, да и кромѣ того, оказалось, что можно включать на пути какіе угодно проводники втораго класса, даже такіе, которые реагируютъ съ водородомъ или кислородомъ, и все таки появленіе газовъ не прекращается.

Первая попытка разрѣшенія этой задачи была сдѣлана Гротхусомъ (Theodor von Grotthus, 1775—1822), опубликовавшимъ еще двадцатилѣтнимъ молодымъ человекомъ теорію, которая въ исторіи электрохиміи носить его имя. Эта теорія сводилась къ тому, что атомы расположены въ ряды, составленные попеременно изъ кислорода и водорода, при чемъ электрическій зарядъ металлическихъ проводниковъ дѣйствуетъ на эти ряды индуцирующимъ образомъ. Если допустить, что реакціи соединенія и разложенія чередуются между собой, при чемъ эта чередующаяся игра идетъ по схемѣ „grande chaîne“ въ полонезѣ, то становится понятнымъ, почему элементы выдѣляются только на металлическихъ проводникахъ, тогда какъ происходящія внутри жидкости разложенія постоянно сопровождаются обратными соединеніями, такъ что въ концѣ концовъ мы находимъ жидкость неизмѣнившейся.

Эта теорія очень долго пользовалась добрымъ именемъ и, на самомъ дѣлѣ, на ряду съ преходящими элементами, она заключаетъ въ себѣ нѣкоторыя здоровыя и прочныя идеи. Прежде всего ту мысль, что, разъ возможно разъединить другъ отъ друга составныя части разлагаемаго проводника такъ, чтобы однѣ передвигались по направленію положительнаго тока, другія—въ обратномъ, то промежуточныя области проводника будутъ содержать эти составныя части въ неизмѣнномъ отношеніи, и измѣненія и разложенія могутъ обнаруживаться только въ конечныхъ пунктахъ, гдѣ токъ входитъ и выходитъ. Позднѣе мы увидимъ, что дальнѣйшее развитіе этого вопроса идетъ въ рамкахъ указаннаго представленія, хотя и болѣе свободно, нежели это могъ сдѣлать Гротхусъ, соотвѣтственно научнымъ понятіямъ своего времени.

Правда, эта мысль намѣчала только возможность объясненія; для дѣйствительнаго же пониманія соотвѣствующихъ явленій требовались еще болѣе точныя фактическія данныя.

Вскорѣ послѣ Гротхуса экспериментальная разработка нашей проблемы сильно подвинулась впередъ благодаря работамъ преемника Деви въ Royal Institution, Михаила Фарадѣя (Michael Faraday, 1791—1867). Фарадѣй составилъ уже себѣ крупное имя въ наукѣ своимъ открытіемъ электрической и электромагнитной индукціи, когда

онъ, исходя изъ общихъ задачъ, обратился къ изслѣдованію электричества Вольта. Сначала вопросъ шелъ о томъ, чтобы рѣшить, существуютъ ли помимо хорошо извѣстнаго различія между положительнымъ и отрицательнымъ электричествомъ еще и другія различія, въ зависимости отъ происхожденія электричества, въ родѣ того, какъ, наиримѣръ, для свѣта, кромѣ различій въ интенсивности, существуютъ различія въ цвѣтѣ, т.-е. въ числѣ колебаній. Для этой цѣли необходимо было измѣрить различныя дѣйствія электричества и убѣдиться, остаются ли они пропорціональными между собой и при перемѣлѣ источника электричества или же нѣтъ. Для этой цѣли могли служить, съ одной стороны, извѣстныя физическія дѣйствія, какъ отклоненія магнитной стрѣлки, выдѣленіе теплоты и др., съ другой стороны, могли быть использованы химическія дѣйствія тока. Однако, въ качествѣ послѣдняго, былъ извѣстенъ только общій фактъ химическаго разложенія подъ вліяніемъ тока, между тѣмъ не знали отъ какихъ факторовъ зависитъ эта величина. Изслѣдованіе этого вопроса скоро привело къ двумъ замѣчательнымъ законамъ, которые носятъ имя Фарадея и которые говорятъ, что, во-первыхъ, въ каждомъ случаѣ величина разложенія пропорціональна количеству проходящаго электричества, каковъ бы вещество ни подвергалось разложенію, во-вторыхъ, количества веществъ, выделяющіяся, при прохожденіи одинаковыхъ количествъ электричества, изъ различныхъ соединений относятся между собой, какъ соединительныя вѣса этихъ веществъ или какъ простыя дробныя части соединительныхъ вѣсовъ. Количества веществъ, выделяемая даннымъ количествомъ электричества пропорціональны какъ разъ эквивалентнымъ вѣсамъ этихъ веществъ, поэтому они называются *электрохимическими эквивалентами*.

Въ одной изъ предыдущихъ лекцій уже было показано что здѣсь дѣло идетъ о законѣ, который имѣетъ большое сходство съ закономъ газовыхъ объемовъ, такъ какъ и въ этомъ случаѣ факторъ емкости опредѣленной формы энергій, электрической энергій, пріобрѣтаетъ одинаковое значеніе для химически сравнимыхъ количествъ различныхъ веществъ. Существуетъ еще нѣсколько другихъ законовъ того же самаго типа.

Законы Фарадея приводят къ представлению, согласно которому съ известными количествами вещества связаны опредѣленные количества положительнаго или отрицательнаго электричества, и оба они одновременно движутся при прохожденіи тока, что до известной степени согласуется съ теоріей Берцеліуса. Поэтому, можно было бы ожидать, что онъ съ удовольствіемъ приметъ неожиданное подкрѣпленіе изъ лагеря физиковъ, однако здѣсь случилось то же самое, что и съ Далътономъ и закономъ Ге-Люссака. Берцеліусъ сначала выразилъ сомнѣніе въ вѣрности закона, а впослѣдствіи даже самымъ рѣшительнымъ образомъ доказывать его ошибочность. Главный его доводъ основывался на одномъ заблужденіи, которое, впрочемъ, было впознѣ простиительно для того времени. Именно, утвержденіе Фарадея, по которому одинъ и тотъ же токъ выдѣляетъ эквивалентныя количества самыхъ разнообразныхъ соединений, Берцеліусъ истолковалъ въ такомъ смѣслѣ, что какъ будто для разложенія различныхъ соединений требуется одна и та же *работа*, противъ чего онъ и возражалъ, указывая, что въ различныхъ соляхъ составныя части ихъ удерживаются совершенно различными средствами. Только гораздо позднѣе оказалось, что различія въ средствахъ находятъ свое выраженіе въ различной величинѣ *электродвижущей силы* или *поляризаціи* при электролизѣ, тогда какъ другой факторъ электрической энергіи, количество электричества, сохраняетъ одинаковую величину, независимо отъ природы вещества. Такимъ образомъ, Берцеліусъ подобно тому, какъ Далътонъ отнесся къ закону Ге-Люссака, отказался признать тотъ законъ, которому впослѣдствіи суждено было стать основаніемъ для возрожденія его собственнаго ученія, но такъ же, какъ и Далътонъ, онъ не нашелъ сочувствія своему возраженію, и законъ Фарадея быстро приобрѣлъ всеобщее признаніе.

Впрочемъ, въ одномъ важномъ отношеніи и самъ Фарадей смотрѣлъ неправильно на свой законъ, а именно въ томъ, что касается его точности и общей приложимости. Дѣло въ томъ, что онъ считалъ возможнымъ и даже думалъ, что имѣеть въ своемъ распоряженіи такіе примѣры, въ которыхъ на ряду съ проводимостью, связанной съ химическимъ разложеніемъ, или электропроводностью въ электролитахъ, существуетъ еще

проводимость, являющаяся независимой отъ разложенія, или металлическая проводимость. Въ такомъ случаѣ разложенное количество веществъ не было бы строго пропорціоально проходящему электричеству. Последующія точныя изслѣдованія доказали строгую приложимость закона Фарадея въ самыхъ широкихъ предѣлахъ.

Изъ того, что въ проводникахъ второго класса химическіе процессы совершаются только тамъ, гдѣ токъ входитъ въ проводникъ или выходитъ изъ него, Фарадей заключалъ далѣе, что электричество внутри этихъ проводниковъ, *электролитовъ*, передается при посредствѣ ихъ электрически заряженныхъ частицъ, и что въ мѣстахъ вхожденія и выхожденія тока, на *электродахъ*, электричество движется въ дальнѣйшемъ само по себѣ, тогда какъ его химическій носитель остается здѣсь и своимъ выдѣленіемъ въ разряженномъ состояніи производитъ химическій процессъ. Эти частички электролитовъ, странствующія по направленію тока или противъ тока, онъ называлъ *ионами*, и притомъ—*катіонами* тѣ, которыя идутъ съ положительнымъ зарядомъ, *аніонами*— съ отрицательнымъ зарядомъ. Какія частички слѣдуетъ разсматривать, какъ іоны, Фарадей рѣшилъ не вполне окончательно и опредѣленно; онъ считалъ таковыми, съ одной стороны, металлы и галоиды—въ расплавленномъ серебрѣ, которое было излюбленнымъ объектомъ въ его экспериментахъ, дѣйствительно, нельзя допустить существованіе какихъ либо другихъ простыхъ іоновъ, кромѣ серебра и хлора,—но въ щелочныхъ соляхъ онъ готовъ былъ признать также за іоны кислоты и основанія, равно какъ въ аммонійныхъ соляхъ амміакъ, NH_3 .

Съ этого времени вопросъ объ электропроводности въ электролитахъ сосредоточиваетъ на себѣ вниманіе электрохимиковъ и разработка его ведется въ духѣ основныхъ положеній Фарадея, съ тѣми только измѣненіями, которыя были вызваны нѣкоторыми второстепенными ошибками, допущенными самимъ Фарадеемъ.

Прежде всего работами Даніэля (John Frederic Daniell, 1790—1845) было установлено общее понятіе о іонѣ. Названный англійскій химикъ сохранился въ памяти послѣдующихъ поколѣній, главнымъ образомъ, благодаря устроенному имъ элементу изъ мѣди и цинка, и

этотъ несложный аппаратъ сыгралъ дѣйствительно весьма значительную роль въ послѣдующемъ развитіи науки. Это былъ первый постоянный элементъ и, какъ таковой, послужилъ не только основаніемъ для болѣе точнаго измѣренія электродвижущихъ силъ, но и типомъ идеальнаго электрохимическаго аппарата. Слѣдуетъ сказать, что лишь съ тѣхъ поръ, какъ, вмѣсто основнаго опыта Вольта, исходнымъ пунктомъ ученія о контактномъ электричествѣ сумѣли сдѣлать элементъ Даніэля, стала возможна послѣдовательная научная разработка этого отдѣла.

Не менѣе важно было и то толкованіе явленій, которое далъ Даніэль своимъ анализомъ электролитическаго процесса проводимости. Именно, имъ было доказано, что у солей, составленныхъ изъ пары элементовъ, вопросъ о томъ, какія части этихъ солей представляютъ собой іоны, можетъ быть рѣшенъ въ одномъ общемъ смыслѣ. Даніэль, вопреки принятому въ то время различію между галоидными и кислородными солями, склонялся къ защищавшемуся уже Деви воззрѣнію, что и въ такъ называемыхъ кислородныхъ соляхъ *металлы* образуютъ одинъ іонъ, а всѣ остальные входящіе элементы въ совокупности—другой іонъ. Согласно же тогдашнимъ воззрѣніямъ, созданнымъ главнымъ образомъ Берцеліусомъ, сернокислый магній, $MgSO_4$, напримѣръ, состоитъ изъ основанія MgO и кислоты SO_3 , причемъ, слѣдовательно, за основаніе и кислоту необходимо было признать ангидриды двухъ веществъ, $Mg(OH)_2$ и H_2SO_4 . Напротивъ того, по мнѣнію Деви, составными частями соли являются металлъ Mg и группа SO_4 , сульфатіонъ, какъ называлъ её Даніэль, или сульфатъ-іонъ, какъ мы называемъ ее теперь.

Весьма замѣчательно, что почти одновременно путемъ чисто химическихъ соображеній кислородная теорія кислотъ Берцеліуса смѣнилась водородной теоріей Деви. Дибихъ убѣдительно образумъ доказалъ, что только при помощи послѣдней теоріи сложныя отношенія многоосновныхъ кислотъ могутъ получить простое выраженіе. Впрочемъ, то обстоятельство, что эта реформаторская работа была произведена въ сущности въ интересахъ органической химіи, обусловливало сравнительно медленное проникновеніе этой идеи въ круги представителѣй неорганической химіи и элект-

трохимин, которые еще долго придерживались воззрѣній Берцеліуса.

Даніэль изложилъ свое исправленное понятіе о іонѣ въ рядѣ работъ, которыя были посвящены особому удивительному явленію, а именно, накопленію или исчезновенію опредѣленныхъ растворенныхъ электролитовъ на электродахъ или въ мѣстахъ разложенія. Однако, ему не удалось добиться полного выясненія этого явленія. Это было сдѣлано лишь изслѣдованіями Вильгельма Гитторфа (Wilhelm Hittorf, род. 1824), который не только разъяснилъ указанные вопросы, но и пошелъ значительно дальше впередъ въ выясненіи того, что такое представляютъ собой электролитическіе проводники.

Если принять за исходный пунктъ основное воззрѣніе Фарадея, по которому электричество движется черезъ электролитъ при посредствѣ іоновъ, то можетъ явиться вопросъ о *скорости*, съ которой происходитъ это движеніе. Эти скорости должны выражаться какъ разъ въ тѣхъ явленіяхъ, которыми раньше занимался Даніэль. Пусть *K* представляетъ катионъ, *A*—анионъ какого нибудь электролита, тогда мы можемъ высказать слѣдующее соображеніе. Въ томъ случаѣ, когда передвигается одинъ катионъ, анионъ же остается въ покоѣ, тогда послѣ прохожденія опредѣленнаго тока концентрація аниона должна вездѣ остаться прежней, между тѣмъ какъ къ аноду должно перейти нѣкоторое количество катиона, которое отвѣчаетъ закону Фарадея и которое должно появиться на анодѣ, какъ равный по величинѣ избытокъ. Такъ какъ іоны послѣ отдачи электрическаго заряда большей частью не могутъ существовать, то, конечно, необходимо позаботиться о томъ, чтобы на электродахъ могли происходить такіе химическіе процессы съ іонами электролита, которые давали бы возможность опредѣлить ихъ некомпны количества. Наоборотъ, когда перемѣщается только одинъ анионъ, то концентрація катиона должна вездѣ оставаться неизмѣнной, а концентрація аниона должна соответствующимъ образомъ измѣняться на электродахъ. Наконецъ, если перемѣщаются оба іона, то на анодѣ будетъ наблюдаться опредѣленная убыль катиона, на катодѣ — соответствующая убыль аниона, и эти потери стоятъ между собой въ отношеніи скоростей, съ которыми перемѣщаются оба іона.

Въ этомъ заключается простая и важная мысль Гитторфа. Путемъ анализа растворовъ въ окрѣжности электродовъ можно опредѣлить отношеніе скоростей, съ которыми движутся іоны въ электролитахъ.

Гитторфъ въ дѣломъ рядѣ классическихъ работъ опредѣлялъ эти отношенія скоростей для большого числа электролитовъ. Полученныя при этомъ данныя выяснили многое относительно спорныхъ въ то время вопросовъ. Казалось бы, что значительное упрощеніе, вытекающее для всей проблемы изъ этихъ наблюдений, сразу должно было бы привести къ всеобщему признанію этой новой точки зрѣнія. Случилось, однако, совсѣмъ иначе. Гитторфъ былъ молодой, мало извѣстный человѣкъ, а надъ разрѣшенной имъ проблемой въ то время безуспѣшно работали нѣкоторые руководящіе ученые. Вслѣдствіе несимпатичной, но слишкомъ человѣческой, т.-е. общераспространенной психической реакціи, на первый планъ выступило не удовольствіе отъ достигнутаго интеллектуальнаго успѣха, но чувство зависти къ болѣе плодотворной работѣ неизвѣстнаго автора, и вслѣдствіе молчаливаго соглашенія заинтересованныхъ лицъ, которые руководятъ общественнымъ мнѣніемъ въ наукѣ, результаты, полученные Гитторфомъ, въ первое время были оставлены безъ всякаго вниманія.

Дѣло измѣнилось только тогда, когда Ф. Кольраушъ выработалъ способъ легкаго и точнаго измѣренія проводимости электролитовъ и съ помощью его произвелъ большое число изслѣдованій. При этомъ онъ нашелъ слѣдующее: если назвать *молекулярной электропроводностью* такую проводимость, которая обнаруживается между двумя электродами, находящимися на разстояніи одного сантиметра, если одинъ моль (т.-е. молекулярный вѣсъ въ граммахъ) соответствующаго вещества помѣщается въ этомъ объемѣ вмѣстѣ съ своимъ растворителемъ, то оказывается, что для различныхъ солей она складывается аддитивно изъ двухъ постоянныхъ, которыя опредѣляются обоими іонами соли. Если разсматривать эти константы, какъ *скорости странствованія* іоновъ, то можно сказать, что скорость каждаго іона не зависитъ отъ другихъ іоновъ, съ которыми онъ образуетъ соль. Поэтому Кольраушъ называетъ свой законъ *закономъ независимаго странствованія іоновъ*.

Такимъ образомъ, получались два совершенно независи-
мыхъ данныхъ для скорости странствованія. Опыты Гит-
торфа давали *отношеніе* между каждымъ двумя скорости-
ми странствованія, тогда какъ опыты Кольрауша — сум-
му каждыхъ двухъ скоростей. Въ результатѣ этого между
„числами переноса“ Гитторфа и числами электропровод-
ности Кольрауша должно, очевидно, существовать со-
вершенно определенное численное отношеніе. Если обозна-
чить скорость странствованія катионовъ K_1, K_2, K_3 и т. д.,
черезъ u_1, u_2, u_3 и т. д., а для анионовъ A_1, A_2, A_4 и т. д.,
черезъ v_1, v_2, v_3 и т. д., то количественныя определенія Гит-
торфа даютъ отношенія u/v , а определенія Кольрауша —
суммы $u + v$. Если для пары іоновъ, напримѣръ, K_1 и A_1 ,
отношеніе u_1/v_1 определено посредствомъ переноса, то если
раздѣлить проводимость $u_1 + v_1$ пропорціонально найденному
отношенію, то мы получимъ *скорость странствованія іоновъ*
 A_1 и K_1 . Опредѣляя проводимости другихъ солей $A_1K_2,$
 A_1K_3, A_1K_4 и т. д. и A_2K_1, A_3K_1, A_4K_1 и т. д., по-
лучаемъ величины для $u_1 + v_2, u_1 + v_3, u_1 + v_4$ и т. д., равно
какъ и для $u_2 + v_1, u_3 + v_1, u_4 + v_1$ и т. д.; значить, путемъ
вычитанія u_1 или u_2 изъ ранѣе найденныхъ суммъ, можно
получить скорости странствованія какихъ угодно другихъ
іоновъ. Съ помощью же такихъ данныхъ въ свою очередь
можно вычислить соотвѣтствующія отношенія u/v и полу-
ченные числа сравнить съ эмпирически найденными Гит-
торфомъ. Точно также можно заранѣе вычислить прово-
димости всѣхъ другихъ комбинацій между іонами, т.-е. дру-
гихъ соотвѣтствующихъ солей и сравнить ихъ съ непосред-
ственными определеніями. Однимъ словомъ, дѣло идетъ о
нѣкоторой группѣ соотношеній, которая совершенно сходна
съ найденными Рихтеромъ для эквивалентныхъ нѣсовъ
кислотъ и оснований, и которая допускаютъ соотвѣтствующую
повѣрку опытнымъ путемъ. Кольраушъ доказалъ,
что всѣ эти соотношенія дѣйствительно вѣрны, и этимъ са-
мымъ убѣдительнымъ образомъ показалъ всю плодотворность
взглядовъ Гитторфа.

Но еще гораздо болѣе богаты слѣдствіями оказались ре-
зультаты этихъ количественныхъ определеній. Тотъ фактъ,
что определенныя іоны странствуютъ съ одинаковой ско-
ростью, каковы бы ни были другіе іоны, съ которыми

онъ „соединенъ“ въ соли, доказываетъ, что самый фактъ этого „соединенія“ совершенно не оказываетъ никакого вліянія на подвижность іоновъ. Это было бы совершенно непонятно, если представить себѣ, какъ въ то время принимали, что іоны соединены другъ съ другомъ химическимъ средствомъ, которое въ томъ или другомъ случаѣ принималось неодинаковымъ по величинѣ. Такъ, напримѣръ, калий-іонъ движется съ такою же скоростью, какъ и аммоній-іонъ во всѣхъ соответственныхъ соляхъ, а между тѣмъ калийныя соли разсматривались, какъ связанныя самыми сильными средствами, тогда какъ аммонійныя соли — очень слабыми. Уже Гитторфъ указалъ на такія противорѣчія съ общепринятыми воззрѣніями. Калийныя соли проводятъ токъ лучше всѣхъ солей, значитъ, оказывается, что онѣ легче всего распадаются на свои іоны, тогда какъ ртутныя соли проводятъ очень слабо, слѣдовательно, обнаруживаютъ болѣе прочную связь своихъ іоновъ, т.-е. какъ разъ обратное тому, что вытекало изъ общепринятыхъ взглядовъ на химическое средство.

Кромѣ того было извѣстно, что до тѣхъ поръ, пока поляризація на электродахъ не принимается въ расчетъ, явленіе электропроводности въ электролитахъ не отличается отъ проводимости въ металлахъ; самая ничтожная электродвижущая сила производитъ соответствующій токъ, который зависитъ только отъ проводимости. Если бы соли электролита должны были сперва расщепляться дѣйствіемъ тока на іоны, то для этого требовалась бы нѣкоторая электродвижущая сила, и только при наличности таковой могло бы начаться прохожденіе тока. Такъ какъ это противорѣчитъ прямому опыту, то уже Р. Клаузіусъ въ 1857 году на основаніи молекулярной гипотезы допустилъ, что небольшое количество молекулъ соли, вслѣдствіе столкновенія ихъ другъ съ другомъ, расщепляется на свои іоны, и что онѣ то и обуславливаютъ проводимость электрическаго тока. Однако, изъ этого допущенія вытекало, что молекулярная проводимость должна быть тѣмъ меньше, чѣмъ болѣе разведенъ растворъ, потому что столкновеніе и зависящее отъ него расщепленіе должно происходить тѣмъ въ меньшемъ количествѣ молекулъ, чѣмъ дальше онѣ, благодаря возрастающему разжиженію, движутся другъ отъ друга. Но опытъ показываетъ какъ разъ об-

ратное: молекулярная проводимость возрастает съ увеличеніемъ разжиженія и при этомъ стремится къ нѣкоторому максимуму, который для многихъ солей практически достигается уже при измѣримыхъ разжиженіяхъ. Слѣдовательно, по смыслу этой гипотезы нужно было бы скорѣе допустить, что іоны въ разведенномъ растворѣ совершенно *разъединены* другъ отъ друга и *соединяются* тѣмъ скорѣе, чѣмъ чаще они встрѣчаются въ болѣе концентрированныхъ растворахъ.

Клаузіусъ еще не могъ вывести этого заключенія, потому что ему не былъ извѣстенъ послѣдній изъ указанныхъ фактовъ. Оно было выведено Сванте Арреніусомъ (род. въ 1859 г.) въ 1887 году, и съ этого начался новый періодъ электрохиміи. Это допущеніе прежде всего можно освободить отъ его гипотетическихъ элементовъ, если опираться на законъ химическаго дѣйствія массъ. Если разсматривать іоны, какъ вещества, которыя при извѣстныхъ условіяхъ могутъ существовать самостоятельно, то изъ указанного закона непосредственно вытекаетъ, что съ повышеніемъ концентрации долженъ наступать возрастающій процессъ соединенія, а съ увеличеніемъ разжиженія—возрастающій процессъ расщепленія. Въ самомъ дѣлѣ, законъ позволяетъ даже предвидѣть зависимость расщепляемой части отъ разжиженія, и опыты строго количественно подтвердили это предсказаніе въ очень большомъ числѣ случаевъ.

Точно также въ согласіи съ теоріей оказалось и то, что законъ Кольрауша о независимомъ странствованіи іоновъ получаетъ точное значеніе лишь при очень значительномъ разжиженіи, при которомъ расщепленіе на іоны или *электролитическая диссоціація* практически оказывается полной. При меньшихъ разжиженіяхъ законъ имѣетъ приближенное значеніе, если сравнивать между собой такіе электролиты, диссоціація которыхъ приблизительно одинакова.

Но блестящее подтвержденіе теоріи Арреніуса получила благодаря теоріи осмотическаго давленія Вантъ-Гоффа (стр. 18). Дѣло въ томъ, что въ то время какъ эта теорія давала вполнѣ удовлетворительное объясненіе явленіямъ, наблюдавшимся въ растворахъ органическихъ соединеній, въ чрезвычайно важномъ случаѣ водныхъ растворовъ солей она, повидимому, оказывалась совершенно несостоятельной.

Осмотическія давленія, пониженія точки замерзанія и повышенія точки кипѣнія, всѣ указанныя величины, наблюдаемыя въ случаѣ водныхъ растворовъ солей, оказывались слишкомъ большими. Для солей типа хлористаго калия онѣ были почти вдвое больше, чѣмъ ожидаемыя, а для сѣрно-кислаго калия и ему подобныхъ солей получались величины, почти втрое большія, чѣмъ теоретически вычисленныя. Для солей, сходственныхъ по типу, отклоненія были одинаковыми по величинѣ и по знаку.

Возможность какой нибудь полимеризаціи раствореннаго вещества исключалась, такъ какъ она имѣла бы прямо противоположное слѣдствіе, т.-е. давала бы слишкомъ малыя значенія для осмотическаго давленія и связанныхъ съ нимъ величинъ. Нельзя было, повидимому, допустить диссоціацію въ какой нибудь формѣ, такъ какъ и безъ того дѣло шло о простѣйшихъ формулахъ, какія только можно было написать. Такъ какъ константа закона Вантъ-Гоффа согласовалась съ газовой константой, то исключалась также возможность допустить полимеризацію у органическихъ соединений, которыми пользовались, какъ типами, для получения вѣрныхъ значеній для солей; кромѣ того, различныя типы солей показывали *разнородныя* отклоненія и, поэтому дѣлали невозможнымъ общее вычисленіе въ такомъ смыслѣ. Короче говоря, противорѣчія были настолько значительны, что Вантъ-Гоффъ принужденъ былъ оставить ихъ неразрѣшенными, почему онъ и ввелъ, для выраженія ирраціональнаго отношенія названныхъ веществъ, мѣкоторый ирраціональный коэффициентъ i и писалъ для нихъ уравненіе осмотическаго давленія въ видѣ $pv = iRT$.

Здѣсь то Арреніусъ и обнаружилъ, что этотъ злобѣщій коэффициентъ i появляется постоянно и только въ случаѣ такихъ растворовъ, *которые проводятъ электрическій токъ, и, значитъ, являются электролитами*. Если допустить, что въ такихъ растворахъ существуютъ соли, не какъ таковыя, но что онѣ съ увеличеніемъ разжиженія progressively распадаются на свои іоны, то всѣ противорѣчія сразу объясняются. Въ растворѣ, содержащемъ одинъ моль или 74,5 гр. хлористаго калия находится *не одинъ* моль раствореннаго вещества, но при значительномъ разжиженіи, когда вся соль распалась на хлоръ-іонъ и калий-іонъ, въ

немъ оказывается два моля. Поэтому и осмотическое давленіе вдвое больше, чѣмъ вычисленное для неразложеннаго хлористаго калия, точно также вдвое больше и связанныя съ нимъ измѣненія точки замерзанія и кипѣнія. Въ менѣе разведенныхъ растворахъ распаденіе на іоны происходитъ не сполна, и отклоненія, соотвѣтственно, бываютъ меньше. Соли типа сѣрниокислаго калия K_2SO_4 распадаются на три моля іоновъ, $2K$ и SO_4 , и поэтому обуславливаютъ въ предѣльномъ случаѣ второе большее отклоненіе. Короче, все видимыя противорѣчія съ теоріей осмотическаго давленія устраняются при допущеніи *электролитической диссоціаціи* и превращаются въ такое же число подтвержденій этой теоріи и теоріи электролитической диссоціаціи.

Наконецъ, эта теорія объясняетъ давно извѣстные, но до нея непонятные *химическіе* факты. Аналитическая химія солеобразныхъ соединений характеризуется тѣмъ, что различныя реактивы не открываютъ различныхъ солей, но позволяютъ лишь констатировать сходственные составныя части или іоны какихъ угодно солей. Такъ, солеобразныя хлористыя соединенія даютъ осадки съ солями серебра, независимо отъ металла, или радикала съ которымъ связанъ (или вѣрнѣе былъ связанъ) хлоръ, а также въ качествѣ реактива на такія соединенія хлора не нужно, скажемъ, брать именно азотнокислое серебро: какая угодно другая серебряная соль производитъ осадокъ, разъ только она сама растворима въ водѣ. Какимъ образомъ существуетъ такое простое соотношеніе, этого раньше никакъ нельзя было понять, и если перестали этому удивляться, то только потому, что приходилось переживать это каждый день. Теперь же все стало сразу ясно: аналитическія реакціи происходятъ между *іонами*, а для того, чтобы онѣ наступали, должны быть на лицо только соотвѣтствующіе іоны. Серебро-іонъ является реактивомъ на хлоръ-іонъ, и если оба эти іоны встрѣчаются въ одномъ растворѣ, то получается осадокъ хлористаго серебра, совершенно независимо отъ того, какіе другіе іоны присутствуютъ при этомъ. Дѣло въ томъ, что они не имѣютъ никакого вліянія, такъ какъ существуютъ свободно на ряду съ названными іонами.

Я не въ состояніи охватить здѣсь всего того, что дала эта

геніальная теорія для объясненія самыхъ разнообразныхъ явленій. Въ этомъ, впрочемъ, нѣтъ и надобности, такъ какъ въ настоящее время каждый начинающій уже знакомъ съ основными началами ученія о свободныхъ іонахъ и умѣетъ ихъ примѣнять, такъ какъ оказалось, что именно элементарное изученіе химіи чрезвычайно выигрываетъ въ смыслѣ ясности и интереса, благодаря этой теоріи. Такимъ образомъ, достаточно указать, что едва ли есть какой нибудь отдѣлъ химіи солей, который не получилъ бы объясненія и развитія благодаря теоріи Арреніуса. То, чего не сдѣлала электрохимическая теорія Берцеліуса, т.-е. статья теоріей *химическихъ процессовъ*, было достигнуто теоріей электролитической диссоціаціи. Но вмѣстѣ съ тѣмъ обнаружился и предѣлъ ея, игнорированіе котораго стало столь роковымъ для возрѣній Берцеліуса. Теорія находитъ свое приложеніе прежде всего исключительно къ *системамъ, проводящимъ электрическій токъ*, т.-е. главнымъ образомъ къ воднымъ растворамъ солей, затѣмъ къ солямъ въ расплавленномъ состояніи. Что касается непроводниковъ, которые составляютъ наибольшую часть органическихъ соединеній, то къ нимъ эта теорія въ ея современномъ состояніи не можетъ быть приложима. Нѣтъ, конечно, ничего невозможнаго въ томъ, что и сложные эфиры, алкоголи, кетоны и т. д. когда нибудь впоследствии дадутъ возможность приложить эту теорію и къ нимъ, потому что они вѣдь не совсѣмъ лишены проводимости, а она, почти навѣрное, электролитическаго происхожденія и, слѣдовательно, предполагаетъ наличность іоновъ. Но эти вопросы требуютъ прежде всего точнаго экспериментальнаго изслѣдованія, которое представляетъ значительныя затрудненія, вслѣдствіе огромнаго вліянія ничтожныхъ загрязненій.

Въ заключеніи этихъ разсужденій слѣдуетъ сказать еще нѣсколько словъ о природѣ іоновъ. Съ точки зрѣнія атомистической гипотезы ихъ разсматривали, какъ электрически заряженные тѣльца, которыя, благодаря специфической особенности, могутъ содержать лишь вполне опредѣленные количества электричества или ихъ простыя кратныя. Физическія же изслѣдованія послѣдняго времени относительно электропроводности въ газахъ привели къ такому взгляду, что эти количества являются элементами „электричества“,

дальше уже недѣлимыми и, подобно вѣсомымъ атомамъ, представляющими собой крайній предѣлъ возможнаго дѣленія электричества. Впрочемъ, эти взгляды мы можемъ оставить здѣсь безъ разсмотрѣнія, ибо какъ бы ни были интересны тѣ результаты, которые они дали въ области проводимости газовъ, они все таки не выдвинули никакихъ сколько нибудь важныхъ новыхъ точекъ зрѣнія по вопросу о проводимости въ электролитахъ. Съ нашей общей точки зрѣнія мы можемъ только сказать, что прохожденіе электрическихъ количествъ черезъ поверхности электролитовъ, согласно опыту, связано съ выдѣленіемъ соответствующихъ количествъ вещества. Что касается того, какъ нужно представлять себѣ *внутри* электролита связь между этими веществами и электрической энергіей, то опытъ не даетъ никакой точки опоры за исключеніемъ того, что всякій электролитическій проводникъ, при прохожденіи тока, ничемъ не отличается въ своихъ отношеніяхъ къ внѣшнему міру отъ проводника перваго класса съ одинаковой проводимостью. Поэтому и не требуется никакихъ особыхъ предположеній въ этомъ смыслѣ.

Химическое пониманіе іоновъ въ цѣломъ таково, что они представляютъ собой *особенныя вещества съ специфическими свойствами*. Въ первое время существованія іонной теоріи много писалось и говорилось относительно того, что элементарные іоны совершенно отличны отъ соответствующихъ элементовъ. Представленіе, наиболѣе свободное отъ какихъ нибудь предположеній, заключается въ томъ, чтобы признавать тѣ и другіе за *аллотропическія* состоянія, аналогичныя кислороду и озону или красному и желтому фосфору. Единственное же опредѣленіе аллотропизма, не заключающее въ себѣ ничего гипотетическаго (стр. 100), состоитъ въ томъ, что аллотропическія видоизмѣненія представляютъ себѣ, какъ вещества одинаковаго состава, но различнаго *запаса энергіи*. Это опредѣленіе удовлетворяетъ и различію между газообразнымъ хлоромъ и хлоръ-іономъ, однако имъ еще не исчерпывается все. Всѣ іоны обладаютъ еще тѣмъ свойствомъ, что они могутъ являться лишь одновременно съ эквивалентными количествами противоположныхъ іоновъ. Какіе химическія свойства этихъ другихъ іоновъ, это совершенно безразлично, существенно только то, что всегда должны быть на лицо одновременно эквивалентныя количества катиона

и аниона въ одной жидкости. Только въ томъ случаѣ, когда эта жидкость, какъ цѣлое, несетъ электрическіе заряды, можно и нужно допустить наличность нѣкотораго избытка соответствующихъ іоновъ, которые одновременно съ зарядомъ расположены на поверхности проводника. Однако, эти количества при всѣхъ обстоятельствахъ чрезвычайно малы, такъ какъ незначительнымъ количествамъ вещества соответствуютъ весьма большія количества электричества. Такимъ образомъ, мы получаемъ цѣльное представленіе о свойствахъ іоновъ, рассматривая ихъ, какъ вещества, которыя связаны съ опредѣленными, весьма значительными количествами электричества, и которыя поэтому обладаютъ иными отношеніями энергій, а также иными физико-химическими свойствами, нежели вещества одинаковаго съ ними состава, по только не іонизированныя. Подобно тому, какъ газовое состояніе характеризуется наличностью большого объема, такъ и іонное состояніе—большими количествами электричества, и въ обоихъ случаяхъ преобладаніе опредѣленнаго вида энергій (объемная энергія и электрическая энергія) обуславливаетъ вполне опредѣленные простыя и общія свойства.

Теперь мы обращаемся въ третьей великой проблемѣ электрохиміи, къ вопросу о мѣстѣ и источникѣ электродвижущей силы въ цѣпи.

Крупная заслуга Вольта при разработкѣ явленій, открытыхъ Гальвани, заключалась въ томъ, что онъ выдѣлилъ изъ нихъ чисто физическую часть и разъяснилъ экспериментально полученіе и измѣреніе электрическихъ возбужденій при соединеніи различныхъ проводниковъ, такъ что соответственно знанію того времени, этотъ вопросъ можно было считать принципиально разрѣшеннымъ. Вольта доказалъ, что для осуществленія электрическихъ дѣйствій требуется, по крайней мѣрѣ, три различныхъ проводника, а именно, два металлическихъ и одинъ жидкій. Впрочемъ, не долго пришлось ожидать также и доказательства того, что и одинъ металлическій проводникъ съ двумя жидкими, или же три жидкости могутъ вызывать электрическія явленія.

Если расположить въ цѣпь два металла M_1 и M_2 съ одной жидкостью F , то получается три пункта соприкосновенія, именно два между металломъ и жидкостью и одно между обоими металлами. Мѣстомъ электрическаго возбужденія

можетъ быть каждый изъ названныхъ пунктовъ, и Вольта поставилъ себѣ задачу рѣшить, гдѣ оно находится.

Прежде всего онъ убѣдился въ томъ, что нельзя приготовить активнаго цѣпи изъ однихъ металловъ. Какъ бы ни располагать проводники перваго класса, между ними ни въ какомъ случаѣ не обнаруживается электрическаго дѣйствія, слѣдовательно, нетрудно было придти къ тому заключенію, что въ мѣстахъ соприкосновенія металловъ электродвижущая сила не возникаетъ. Поэтому, приходилось искать ее въ мѣстахъ соприкосновенія металловъ съ жидкостью.

Но этому противорѣчилъ тотъ опытъ, который, въ качествѣ *фундаментальнаго опыта* Вольта, попалъ во всѣ учебники и сдѣлался предметомъ особеннаго вниманія преподавателей физики, — послѣднее въ виду того, что онъ часто не удавался. Въ первоначальномъ видѣ Вольта ставилъ этотъ опытъ такимъ образомъ, что, прикладывая другъ къ другу двѣ хорошо приполированные пластинки изъ разныхъ металловъ, главнымъ образомъ, изъ цинка и мѣди, разнималъ ихъ потомъ, по возможности, параллельно другъ другу, и испытывалъ затѣмъ ихъ электрическое состояніе. Когда опытъ удается, то цинкъ оказывается заряженнымъ положительно, мѣдь — отрицательно.

Въ болѣе чистой формѣ, въ которой опытъ пригоденъ и для измѣренія, Вольта производилъ его такимъ образомъ: онъ помѣщалъ двѣ пластинки почти параллельно, изолируя ихъ другъ отъ друга, соединялъ ихъ на одинъ моментъ проволокой, сдѣланной изъ какого нибудь изъ двухъ металловъ, и затѣмъ, удаливъ проволоку, прерывалъ сообщеніе. Обѣ пластинки оказывались заряженными и притомъ такъ, какъ сказано было выше. Измѣряя электрическое напряженіе, существовавшее во время ихъ положенія другъ противъ друга, получаютъ почти тѣ же самыя величины, какія находятъ, если оба металла погрузить въ какую нибудь водную жидкость и при этихъ условіяхъ измѣрить напряженіе цѣпи.

Вольта и вслѣдъ за нимъ очень многіе естествоиспытатели послѣдующаго времени толковали эти, видимо, противорѣчивые опыты слѣдующимъ образомъ. На основаніи того факта, что изъ однихъ металловъ нельзя построить дѣйствующую цѣпь, повидимому, слѣдуетъ, что между ними не

существует никакой электродвижущей силы, напротив того, основной опыт, въ которомъ отсутствуютъ жидкіе проводники, показываетъ, что всю электродвижущую силу цѣпи слѣдуетъ приписать металлическому контакту. Чтобы примирить оба вывода, нужно допустить, что между металлами, конечно, существуютъ электродвижущія силы, но что онѣ связываются между собой такъ, что въ цѣпяхъ изъ однихъ металловъ взаимно уничтожаютъ другъ друга. Слѣдовательно, если мы имѣемъ три металла A , B и C и располагаемъ ихъ въ замкнутую цѣпь, то здѣсь оказываются электродвижущія силы $A:B + B:C + C:A$; слѣдовательно $A:B + B:C + C:A = 0$ или $A:B + B:C = A:C$, такъ какъ нужно допустить, что $A:C = -C:A$, потому что смыслъ напряженія измѣняется въ зависимости отъ направленія въ обратную сторону: если C на нѣкоторую величину болѣе электроотрицательно, чѣмъ A , то A настолько же электроположительнѣе, чѣмъ C . Но уравненіе $A:B + B:C = A:C$ говоритъ, что напряженіе между двумя металлами становится одинаковымъ, безразлично, соприкасаются ли металлы непосредственно или же между ними включенъ какой нибудь другой металлъ (или же какое угодно число другихъ металловъ, какъ это не трудно доказать).

Слѣдовательно, теорія гальванической цѣпи Вольта состояла въ томъ, что электродвижущая сила цѣпи возникаетъ въ мѣстѣ соприкосновенія двухъ металловъ, и что въ обоихъ мѣстахъ соприкосновенія, металлъ : жидкость, не оказывается ни какихъ или сколько нибудь замѣтныхъ силъ. Позднѣйшія изслѣдованія привели къ необходимости допустить электродвижущія силы и въ этихъ мѣстахъ, хотя здѣсь онѣ большей частью значительно слабѣе, чѣмъ вызываемыя металлическими контактами.

Несмотря на всю свою искусственность, теорія Вольта быстро приобрѣла всеобщее признаніе. Причина этого отчасти лежитъ въ авторитетности имени Вольта, а главнымъ образомъ она подкупила физиковъ своей формальной законченностью. Такимъ образомъ, ни блестящія электрохимическія открытія Деви, ни всеобщее признаніе электрохимической теоріи Верцеліуса не помогли развитію химической теоріи гальваническихъ явленій.

Даже походъ, предпринятый Женевскимъ физикомъ Де-

ляривомъ (De la Rive) въ пользу химической теоріи цѣли, прошелъ безрезультатно; и только послѣ того, какъ поблѣднѣлъ первый ослѣпительный блескъ теоріи Вольта, возникли полусознательныя сомнѣнія въ ея вѣрности, потому что она, хотя и указывала *мѣсто* электродвижущей силы въ цѣли, но ничего не говорила о ея *источникѣ*. Въ настоящее время мы не задумываясь, указали бы на то, что простое соприкосновеніе безъ какого бы то ни было сопутствующаго измѣненія никогда не можетъ произвести электрическаго тока, который, какъ мы видимъ, проходить въ цѣли и совершаетъ работу, слѣдовательно необходимо, чтобы въ какомъ нибудь мѣстѣ расходовалась энергія для этихъ процессовъ, а ее можно искать только въ химическихъ явленіяхъ, совершающихся между металлами и жидкостью. Но мы не должны забывать, что описанныя событія относятся къ первымъ десятилѣтіямъ прошлаго столѣтія, когда законъ сохранения энергіи и, то лишь какъ неясное предчувствіе, существовалъ только для нѣкоторыхъ очень немногихъ передовыхъ умовъ. Правда, нѣкоторые изслѣдователи уже выработали у себя, какъ результатъ общаго научнаго опыта, извѣстное инстинктивное отвращеніе къ явнымъ нарушеніямъ названнаго закона; но если бы въ то время поставить знаменитый вопросъ: что лежитъ въ основѣ такого отношенія, инстинктъ или сознательная дѣятельность мысли, то отвѣтъ могъ быть только одинъ: инстинктъ.

Но такъ какъ возраженія защитниковъ химической теоріи гальванизма могли быть почерпнуты не изъ этой туманной области, то они должны были довольствоваться мѣнѣе вѣскими аргументами, противъ которыхъ контактисты съ успѣхомъ могли защищаться. Тщетно, напримѣръ, „химики“ приводили противъ основнаго опыта Вольта такое соображеніе, что вслѣдствіе неустранимаго присутствія воздуха и влаги ни въ коемъ случаѣ не исключается химическое дѣйствіе. Противники резонно отвѣчали, что это дѣло „химиковъ“ доказывать вліяніе воздуха и влажности; но для этого еще было недостаточно экспериментальныхъ средствъ того времени. Лишь въ самое послѣднее время они настолько усовершенствовались, что стало возможнымъ привести это доказательство. Съ другой стороны, у химиковъ не было никакой ясной теоріи на счетъ того, какимъ образомъ хи-

мическій процессъ прямо или косвенно долженъ быть связанъ съ электрическимъ. Правда, уже Риттеръ ясно высказался, что *только тѣ химическіе процессы, которые безъ одновременныхъ электрическихъ не происходятъ совсѣмъ, могутъ вызывать эти послѣдніе*, и на нѣкоторыхъ примѣрахъ облекъ это общее положеніе въ конкретную форму. Однако, это замѣчаніе вмѣстѣ съ остальными работами Риттера было забыто, и его пришлось вновь открывать въ самое новѣйшее время, причемъ, разумѣется, и общее условіе оказалось возможнымъ выразить въ болѣе опредѣленной формѣ.

До времени же допускали, что, если въ какомъ нибудь мѣстѣ цѣпи происходитъ химическая реакція, то въ этомъ же мѣстѣ возбуждается и электричество. Когда, на примѣръ, опускаютъ цинкъ и мѣдь въ разведенную сѣрную кислоту, то цинкъ растворяется, значить, здѣсь же и должно развиваться электричество. Это допущеніе, на самомъ дѣлѣ невѣрное, и привело къ экспериментальному опроверженію химической теоріи, которая казалась столь убѣдительною, что даже Берцеліусъ принималъ ее, хотя раньше, на ряду съ своей электрохимической теоріей химическихъ соединений, онъ признавалъ вѣрною и химическую теорію цѣпи.

Дѣло въ томъ, что если помѣстить цинкъ въ какую нибудь нейтральную соль, а мѣдь въ азотную кислоту (которая отдѣлена отъ цинка при помощи пористой перегородки или въ силу разности плотностей), то бурная химическая реакція идетъ не около цинка, а около мѣди. Но такая кара, съ обращеннымъ химическимъ процессомъ, не мѣняетъ, однако, своего тока въ обратномъ смыслѣ и показываетъ то же самое направленіе тока, какъ и пара цинкъ-мѣдь въ сѣрной кислотѣ, причемъ токъ оказывается даже сильнѣе, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда химическій процессъ происходитъ около цинка. Отсюда слѣдуетъ, — такъ заключали представители контактной теоріи, — что на токъ влияетъ не химическій процессъ, но только природа металла, какъ это и вытекало изъ ихъ теоріи.

Нужно сознаться, что съ точки зрѣнія тогдашнихъ знаній противъ такого заключенія ничего нельзя было возразить, и что Берцеліусъ, поэтому, имѣлъ право видѣть въ такомъ опытѣ доказательство въ пользу контактной тео-

ріа. Что бурный химическій процессъ при мѣди ничего не имѣетъ общаго съ возникновеніемъ тока, и что, несмотря на нейтральныя свойства жидкости, окружающей цинкъ, во время прохожденія тока цинкъ въ ней растворяется, этого въ то время не знали и, лишь пользуясь многими открытыми въ позднѣйшее время фактами и объясненіями, можно было дать теорію указаннаго опыта въ смыслѣ химическихъ возрѣній.

Существенный шагъ впередъ по сравненію съ этими безплодными шатаніями сдѣланъ былъ лишь открытіями Фарадэя, которыя доказали неразрывную связь между проводимостью и разложеніемъ при прохожденіи электричества черезъ проводники второго класса. Едва ли нужно особенно настаивать на томъ, что Фарадэй сразу сталъ на сторону химиковъ. Мы не станемъ вдаваться въ массу экспериментовъ, которые онъ приводилъ въ подтвержденіе своего взгляда; эти новые факты не могли, однако, нарушить формальной послѣдовательности теоріи Вольта, и для нея всегда оказывалось возможнымъ подходящими допущеніями, если даже большей частью они очень искусственны, истолковывать факты по ея схемѣ. Это происходитъ отъ того, что во всѣхъ опытахъ всегда играли роль суммы *нѣсколькихъ* напряженій въ различныхъ мѣстахъ соприкосновенія. Въ результатѣ является то, что число отдѣльныхъ напряженій всегда оказывается больше, чѣмъ число независимыхъ измѣреній, такъ что объ *одномъ* отдѣльномъ напряженіи можно дѣлать какое угодно допущеніе, соотвѣтственно которому послѣ вычисляются остальные напряженія, и такимъ образомъ устраняется возможность впасть въ противорѣчіе съ фактами.

Лишь въ концѣ своихъ электрохимическихъ изслѣдованій Фарадэй высказалъ мысль, которая уже раньше была указана, какъ открывающая новые пути. Онъ замѣчаетъ, что гальванический токъ можетъ производить *работу*. Если простымъ соприкосновеніемъ, какъ это утверждалъ Вольта, создается причина тока, то это было бы равносильно созиданію работы изъ ничего, а это является абсурдомъ.

Нужно принять во вниманіе, что это соображеніе было высказано въ 1840 году, т. е. за два года до того, какъ послѣдовала первая формулировка закона сохраненія энергіи Г. Р. Майеромъ. То, что въ настоящее время намъ кажется

тривиальнымъ, въ то время было не только новой, но и спорной мыслью; достаточно указать на то, что въ то время однимъ изъ самыхъ ярыхъ защитниковъ теоріи Больта, кильскимъ профессоромъ физики, Пфаффомъ эта неисчерпаемость была провозглашена, какъ нечто, относящееся къ сущности силъ природы. Тѣмъ больше заслуга Фарадэя, который вѣрнымъ инстинктомъ провидѣлъ такое приложеніе принципа сохраненія энергіи, хотя изъ его позднѣе опубликованныхъ статей мы можемъ видѣть, что онъ далеко не былъ въ состояніи уяснить себѣ во всей полнотѣ указанный принципъ. Во всякомъ случаѣ Фарадэй при всѣхъ своихъ многочисленныхъ и многостороннихъ изслѣдованіяхъ постоянно пользуется, въ качествѣ руководящей идеи, мыслью о взаимной превращаемости различныхъ силъ природы.

Спустя короткое время появилось и *сознательное* приимѣненіе закона сохраненія энергіи къ гальванической парѣ. Вилльямъ Томсонъ и Гельмгольцъ, независимо другъ отъ друга, развивали одну и ту же мысль, которая можетъ быть выражена слѣдующимъ образомъ: электрическая энергія есть произведеніе изъ количества электричества и напряженія; первый факторъ данъ закономъ Фарадэя, по которому при прохожденіи одинаковыхъ количествъ электричества черезъ какія нибудь цѣпи превращенію подвергаются эквивалентныя количества входящихъ веществъ. Различія въ химической энергіи этихъ процессовъ въ цѣпи, обнаруживающіяся при непосредственной формѣ этихъ процессовъ въ выдѣленіи различныхъ количествъ тепла, должны, слѣдовательно, выражаться въ неоднаковыхъ величинахъ *электродвижущей силы*. Поэтому, если раздѣлить количество выдѣляющагося при реакціи тепла на количество электричества, которое, по закону Фарадэя, отвѣчаетъ наблюдаемому количеству вещества, то получается электродвижущая сила.

Вилльямъ Томсонъ сдѣлалъ это вычисленіе для элемента Даніэля, что въ то время въ виду употребленія различныхъ единицъ было далеко несовсѣмъ просто. Въ названномъ элементѣ химическая реакція состоитъ въ томъ, что сѣрнокислая мѣдь и цинкъ превращаются въ сѣрнокислый цинкъ и металлическую мѣдь. Выдѣленіе тепла при этомъ процессѣ можетъ быть опредѣлено, если просто помѣститъ цинкъ въ сѣрнокислую мѣдь; тогда химическая энер-

гія не превращается въ электрическую, но непосредственно переходитъ въ теплоту. Джауль (Joule) сдѣлалъ это опредѣленіе, и вычисленіе дало блестящее подтвержденіе теоріи.

Впослѣдствіи оказалось, что эта простаз теорія не вполне удовлетворительна, и пришлось замѣнить ее другой, нѣсколько болѣе сложной; кромѣ того обнаружилось, что поправка, въ которой нуждается болѣе совершенная теорія, въ элементѣ Даниэля случайно равна нулю, такъ что найденное для него соотвѣтствіе, не наблюдалось въ большинствѣ другихъ примѣровъ, которые были изслѣдованы позднѣе. Но во всякомъ случаѣ эта теорія представляетъ весьма важный шагъ впередъ, что окончательно упрочило положеніе химической теоріи гальванической цѣпи.

Замѣчательнымъ образомъ оба ученые, которымъ мы обязаны указаннымъ рѣшительнымъ доказательствомъ въ пользу химической теоріи пары, вовсе не считали, что этимъ опровергнуты воззрѣнія Вольта. Хотя было доказано, что безъ сомнѣнія *энергія* тока въ цѣпи беретъ начало въ химическомъ процессѣ, однако *напряженія* вполне могутъ распространяться такъ, какъ допуская раньше Вольта. Они должны давать какъ разъ только такую сумму, чтобы удовлетворять указанному теоретическому соотношенію. Такъ какъ отдѣльныя напряженія неизвѣстны, то всегда можно принять ихъ такими, чтобы они удовлетворяли указанному предположенію. Такъ сильно дѣйствуетъ традиція даже на самостоятельные умы, на передовыхъ людей!

Самымъ существеннымъ въ этихъ работахъ является установленіе опредѣленной и несомнѣнной связи электродвижущей силы съ химическимъ процессомъ. Относительно всякой системы, дѣйствующей, какъ пара, возникалъ вопросъ о томъ, какой химической процессъ происходитъ въ ней; при этомъ оказалось, что въ парахъ, гдѣ этотъ процессъ является неопредѣленнымъ или измѣнчивымъ, нельзя наблюдать постояннаго напряженія. Другими словами, элементъ Даниэля обязанъ своей константностью тому обстоятельству, что въ немъ вполне опредѣленный процессъ, связанный съ прохожденіемъ тока, именно, осажденіе металлической мѣди, находитъ въ соотвѣствующихъ мѣстахъ требуемая вещества. Можно устроить сколько угодно постоян-

ныхъ паръ, если только обезпечить выполненіе указаннаго условія.

Но какъ выразить это условіе въ общей формѣ? И здѣсь теорія свободныхъ іоновъ, уже объяснившая столько химическихъ процессовъ, даетъ намъ окончательныя разъясненія, разработкой которыхъ мы обязаны В. Нернсту (род. въ 1864 г.). Мы разберемъ этотъ вопросъ опять таки на классическомъ элементѣ Даніэля.

Элементъ Даніэля, какъ сказано, состоитъ изъ мѣдной пластинки, погруженной въ сѣрнокислую мѣдь, и цинковой пластинки, помѣщенной въ сѣрнокислому цинку, при чемъ оба раствора находятся въ сообщеніи при посредствѣ пористаго сосуда. *Непосредственный* химическій процессъ не можетъ происходить при такомъ расположеніи, но только косвенный. Цинкъ стремится переходить въ растворъ. Это совершается такъ, что металлическій цинкъ переходитъ въ цинкъ-іонъ; для этого послѣднему нуженъ положительный зарядъ, которымъ іоны и отличаются отъ элементовъ въ обыкновенномъ состояніи. Если помѣстить цинкъ прямо въ растворъ мѣдной соли (содержащій мѣдь въ формѣ іона), то онъ отнимаетъ у мѣди-іона необходимый ему зарядъ, превращается въ цинкъ-іонъ, а мѣдь разряжается, т.-е. выдѣляется въ видѣ металла. Въ открытомъ элементѣ Даніэля это не можетъ происходить, потому что цинкъ не приходитъ въ соприкосновеніе съ мѣдью-іономъ. Но если замѣнить цѣпь, т.-е. установить проводящее сообщеніе между обоими металлами, то при посредствѣ провода мѣдь-іонъ можетъ отдавать свой зарядъ цинку, который поэтому переходитъ въ растворъ, тогда какъ мѣдь-іонъ, отдавши свой зарядъ, выпадаетъ въ металлическомъ видѣ. Слѣдовательно, происходитъ тотъ же самый процессъ, что и при непосредственномъ соприкосновеніи. Но здѣсь онъ происходитъ лишь по мѣрѣ того, какъ протекаетъ электричество черезъ соединяющій проводникъ; но какъ только прерывается проводящее сообщеніе, прекращается и процессъ.

Но почему цинкъ отнимаетъ у мѣди ея зарядъ? Это зависитъ отъ того, что при переходѣ цинка въ цинкъ-іонъ освобождается гораздо больше энергіи, чѣмъ при переходѣ мѣди въ мѣдь-іонъ. По существу дѣла можно сравнивать тенденцію металловъ переходить въ состояніе іоновъ съ да-

влениемъ пара летучихъ жидкостей. Представимъ себѣ цилиндръ, замкнутый съ обѣихъ сторонъ и освобожденный отъ воздуха; въ цилиндрѣ находится подвижный поршень; съ одной стороны, цилиндръ находится въ соединеніи съ котломъ, наполненнымъ водою, съ другой стороны, — съ котломъ, наполненнымъ эфиромъ. Такъ какъ эфиръ имѣетъ гораздо большую упругость пара, то онъ будетъ передвигать поршень, и водяной паръ будетъ сжиматься. Точно также и цинкъ имѣетъ болѣе значительное давленіе іоновъ, нежели мѣдь; поэтому цинкъ-іонъ будетъ образовываться на счетъ мѣди-іона; роль поршня здѣсь играетъ количество электричества, а электродвижущая сила соотвѣтствуетъ разности давленія.

Эта простая и наглядная схема оказывается достаточной для объясненія всего разнообразія цѣпей типа Даніэлевскаго элемента. Соотвѣствующимъ расширеніемъ схемы, принимая особенно во вниманіе то, что, по закону Фарадея, всякое движеніе іоновъ (не только образованіе, но и обратное превращеніе іоновъ) связано съ соотвѣствующими электрическими движеніями, электродвижущая сила которыхъ можетъ быть вычислена на основаніи производимыхъ при этомъ работъ (большей частью осмотическія свойства), можно дать теорію и другихъ элементовъ, такъ что проблему Вольта, по крайней мѣрѣ, въ основѣ можно признать разрѣшенной. Экспериментальное исслѣдованіе такихъ случаевъ, которые могутъ быть заранѣе вычислены съ помощью этой теоріи, показало такую полноту соотвѣтствій, что невозможно сомнѣваться въ общей приложимости этой теоріи.

Прѣсматривая въ заключеніи развитіе электрохиміи въ цѣломъ, мы видимъ, что во всѣхъ трехъ направленіяхъ: въ препаративномъ электролизѣ, въ ученіи о проводимости тока и въ ученіи объ электродвижущихъ силахъ, чистая химія собрала самые обильные плоды изъ результатовъ родственной ей науки. И хотя исключительное господство электрохимическихъ воззрѣній миновало и едва ли когда повторится, все же очень большая часть нашихъ современныхъ общихъ представленій опредѣлилась электрохимическими фактами, и притомъ, замѣчательнымъ образомъ, такими, которые не были извѣстны во времена единаго господства электрохимическихъ теорій. Ученіе объ электродвижущихъ силахъ въ концѣ концовъ привело къ болѣе вѣрному и болѣе общему пониманію проблемы

химическаго средства, — вопроса о томъ, какія работы могутъ производиться химическими процессами, и каковы необходимыя условія для этого. Исторіей этой послѣдней проблемы мы и займемся въ слѣдующей лекціи.

Лекція шестая.

Средство.

Послѣ того, какъ установился взглядъ на химическіе процессы, какъ на результаты какого-то взаимодѣйствія различныхъ веществъ, естественно, возникъ вопросъ о томъ, какими условіями опредѣляется это взаимодѣйствіе. Значительное разнообразіе и кажущаяся произвольность во взаимныхъ отношеніяхъ веществъ дали поводъ къ сравненію ихъ съ проявленіями человѣческой воли, и въ классической повѣсти Гёте „Избирательное средство“ обычное въ то время обозначеніе причины разложеній химическихъ соединеній не только употреблено въ заглавіи, но и изображеніе ея дѣйствія вполнѣ вошло въ изложеніе, какъ наглядное представленіе взаимнаго вліянія заинтересованныхъ людей.

„Въ этомъ отчужденіи и сближеніи, въ этомъ раздѣлѣ и сляніи видишь какъ будто въ самомъ дѣлѣ назначеніе свыше, въ такихъ существахъ предполагаешь волю и выборъ, которые вполнѣ оправдываютъ техническое выраженіе избирательное средство... Надо собственными глазами видѣть дѣятельность этихъ мнимо мертвыхъ, но внутренно всегда готовыхъ на дѣло существъ; надо съ участіемъ смотрѣть, какъ они другъ друга ищутъ, притягиваютъ, проникаютъ, разрушаютъ, истребляютъ, поглощаютъ; и потомъ выступаютъ изъ тѣснѣйшаго союза въ обновленномъ, новомъ, неожиданномъ образѣ: тогда-то только начинаешь вѣрить, что въ нихъ есть вѣчная жизнь, даже разсудокъ и смыслъ ибо чувства наши едва способны вѣрно наблюдать ихъ, разумъ едва въ силахъ понимать“.

Изъ этого отрывка прежде всего ясно, насколько далеки были къ то время отъ пониманія простой закономерности, до котораго дошли въ другихъ областяхъ, напримѣръ, въ астрономіи, и которое являлось изучнымъ идеаломъ всякаго

изслѣдованія природы. Далѣе, очень наглядно выдвигается на первый планъ специфическая природа этихъ явленій, ихъ разнообразіе, въ зависимости отъ качества участвующихъ веществъ.

Въ самомъ дѣлѣ при первыхъ попыткахъ понять закономерность процессовъ образованія и разложенія веществъ обращалось вниманіе исключительно на это обстоятельство. Уже Сталь (E. Stahl), творецъ теоріи флогистона, указалъ на взаимное вытѣсненіе металловъ изъ ихъ солей, какъ на типичное явленіе, и въ теоріи флогистона мы безъ труда узнаемъ отраженіе этихъ опытныхъ данныхъ въ гипотетическихъ соединеніяхъ веществъ съ флогистономъ. Тѣ ряды, въ которые располагались реакціи, позднѣе были расширены и систематизированы французскими изслѣдователями, правда въ неудачной формѣ, которая вызывала возраженіе современниковъ и насмѣшки съ ихъ стороны надъ „токарями таблицъ“. Наконецъ, Бергманъ (Torbern Bergmann, 1735—1784) сумѣлъ связать воедино теоретическія представленія и фактическія данныя, относящіяся къ концу восемнадцатаго столѣтія.

Основная мысль всѣхъ этихъ опытовъ заключалась въ томъ, что природа составныхъ частей опредѣляетъ ихъ способность къ взаимному соединенію, и притомъ такъ, что тамъ, гдѣ имѣется болѣе сильное „средство“, образуется и соответствующее соединеніе, нарушая прежде существовавшія отношенія. Другихъ дѣйствующихъ факторовъ въ то время не принимали въ расчетъ; лишь Бергманъ при систематическомъ сопоставленіи имѣющихся экспериментальныхъ данныхъ и при установленіи новыхъ фактовъ, что часто получаютъ различные результаты въ зависимости отъ того, дѣйствуютъ ли вещества другъ на друга въ водномъ растворѣ или въ расплавленномъ состояніи. Поэтому онъ различалъ средство *мокрымъ* и *сухимъ* путемъ.

Это было первымъ шагомъ въ пониманіи того, что, помимо природы веществъ, еще и другіе факторы вліяютъ на результаты химическаго взаимодѣйствія. Крупная заслуга отысканія такихъ факторовъ и доказательства съ помощью наглядныхъ опытовъ ихъ вліянія принадлежитъ Бертолле (Claude Louis Berthollet, 1748—1822), имя котораго мы уже встрѣчали въ другомъ мѣстѣ. Новая мысль, которую внесъ

Бертолле въ данную проблему, заключалась въ понятіи о *частичной* реакціи. Для старыхъ химиковъ существовало только или—или, въ ихъ представленіи всё процессы идутъ въ томъ или другомъ направленіи до конца. Такой взглядъ являлся естественнымъ слѣдствіемъ того, что химическія явленія въ то время представляли почти исключительно техническій интересъ; поэтому важно было отыскивать только такіе химическіе процессы, которые давали бы желаемые препараты въ возможно чистомъ и однородномъ видѣ. Почти исключительное знакомство съ процессами, практически идущими до конца, явилось естественной причиной того, что на закономѣрное существованіе процессовъ, идущихъ не до конца, совсѣмъ не было обращено вниманія.

Въ противоположность этому Бертолле указалъ, что какъ разъ наоборотъ *неполные* процессы, при которыхъ данная реакція ограничивается противоположной ей реакціей, вызывающей новое образованіе исходныхъ веществъ изъ продуктовъ реакціи, должны быть признаны, какъ болѣе общее явленіе, и что процессы, идущіе до конца, пріобрѣтаютъ эту особенность только благодаря вторичнымъ условіямъ. При этомъ онъ высказалъ свой принципъ *дѣйствія массъ*, которое приводитъ къ нѣкоторому химическому *равновѣсію*, подобно тому, какъ одновременное дѣйствіе нѣсколькихъ силъ на одну точку даетъ равнодѣйствующую, въ величинѣ и направленіи которой каждая изъ составляющихъ силъ участвуетъ, соотвѣтственно своимъ свойствамъ.

Бертолле, развивая эти общіе взгляды, опирался, съ одной стороны, на эксперименты, которые онъ производилъ для доказательства своей мысли, съ другой, на основныя воззрѣнія, которымъ онъ безъ сомнѣнія приписывалъ болѣе высокое значеніе. Онъ представлялъ себѣ химическіе процессы, какъ результатъ тяготѣнія, дѣйствующаго между атомами, и чувствовалъ себя очень увѣренно въ своей надеждѣ, что въ скоромъ времени создастся химическая механика, которую можно было бы поставить на ряду съ небесной механикой. Поучительно, что Т. Бергманъ, съ воззрѣніями котораго Бертолле рѣзко расходился, обосновалъ свои собственные взгляды также на допущеніи тяготѣнія, существующаго между атомами. Отсюда видно, насколько ничтожное значеніе имѣютъ подобныя общія гипотезы для

выводимыхъ изъ нихъ заключеній; въ обоихъ случаяхъ они опредѣлялись лишь фактическими свѣдѣнiями того и другого изслѣдователя въ области химiи.

Въ понятiи дѣйствующихъ массъ Бертолле, правда, имѣеть одного предшественника, который не только по времени значительно опередилъ его, но и высказалъ со всей желаемой ясностью количественный законъ дѣйствующихъ массъ. Это былъ Венцель (K. F. Wenzel, 1740—1793), съ именемъ котораго мы познакомились по поводу неправильно приписанныхъ ему открытiй Рихтера. Въ 1777 году Венцель выпустилъ книгу о сродствѣ, въ которой онъ ни много ни мало какъ, пытался сдѣлать количественное измѣренiе химическихъ силъ, при томъ, что еще удивительнѣе, по существу довольно правильнымъ путемъ. Руководила имъ также механическая аналогiя: подобно тому, какъ тѣло движется тѣмъ быстрѣе, чѣмъ больше дѣйствующая на него сила, такъ и вещество, по его мнѣнiю, обладаетъ тѣмъ большимъ сродствомъ, чѣмъ быстрѣе оно производитъ химическую реакцiю. Въ качествѣ примѣра онъ изслѣдовалъ дѣйствiе кислотъ на металлы. Вообще ясно сознавая, что это дѣйствiе пропорционально поверхности, онъ придавалъ сравниваемымъ металламъ форму одинаковыхъ по величинѣ цилиндровъ, которые покрывалъ со всѣхъ сторонъ, кромѣ основанiя, предохранительнымъ слоемъ, на который кислоты не дѣйствовали; далѣе, онъ описываетъ даже, какъ слѣдуетъ наливать жидкую ртуть въ полый цилиндръ одинаковой ширины, чтобы тѣмъ самымъ имѣть возможность производить сравнимыя опредѣленiя. Кромѣ того, отъ него не ускользаетъ и то, что концентрированныя кислоты дѣйствуютъ гораздо сильнѣе, чѣмъ разведенныя, и онъ ясно выражается, что *скорость изъ дѣйствiя нужно считать пропорциональной концентраци*.

Бертолле безъ сомнѣнiя не зналъ объ этой попыткѣ измѣрительнаго приѣма въ рѣшенiи проблемы сродства, такъ какъ мы не находимъ у него никакихъ указанiй или примѣненiя этой идеи. Его вниманiе было направлено не на *теченіе* процессовъ, но на ихъ конечный *результатъ*; этотъ *статическiй* характеръ возрѣнiй обнаруживается и въ главнiи его главнаго сочиненiя: „*Statique chimique*“. Впрочемъ, изъ этой простой мысли о химическомъ равновѣсiи Бертолле сумѣлъ вывести цѣлый рядъ замѣчательныхъ слѣдствiй.

Прежде всего то, что для каждого химическаго равновѣсія необходимо продолжительное присутствіе *всѣхъ* участвующихъ веществъ. Тамъ, гдѣ то или другое вещество удаляется изъ сферы взаимодѣйствія, сейчасъ же устанавливается новое равновѣсіе, но уже помимо этого вещества. Бертолле знаетъ два способа такого удаленія: одинъ случай, когда вещество становится *газообразнымъ*, и второй случай, когда оно становится *твердымъ*. И постольку летучесть и сѣвление, какъ онъ называетъ причины этихъ измѣненій, вліяютъ, подобно химическимъ силамъ, на конечный результатъ.

Всѣ эти мысли совершенно вѣрны; но много времени должно было пройти, прежде чѣмъ онѣ нашли свое подтвержденіе. Бертолле лично занималъ чрезвычайно почетное положеніе въ наукѣ; главное его произведеніе неоднократно было переведено на разные языки, и всѣ согласно признавали, что оно содержитъ въ себѣ руководящія идеи для развитія высшей химіи. И тѣмъ не менѣе мы видимъ, что за этимъ многообѣщающимъ началомъ не послѣдовало дальнѣйшаго развитія, что, напротивъ того, интересъ къ проблемѣ химическаго сродства совершенно исчезъ почти на цѣлое столѣтіе. Какимъ же образомъ слѣдуетъ объяснить это замѣчательное явленіе?

Наиболѣе вѣрное объясненіе этому лежитъ въ слѣдующемъ. Раньше мы имѣли случай видѣть, что Бертолле, исходя изъ своего пониманія химическаго равновѣсія, пришелъ къ отрицанію соединеній съ постояннымъ составомъ. Если мы будемъ разсматривать этотъ вопросъ съ абсолютной точки зрѣнія, то и въ настоящее время придется сознаться, что Бертолле въ сущности былъ правъ, такъ какъ приготовленіе абсолютно чистаго вещества точно такъ же не осуществимо, какъ и достиженіе какой нибудь другой абсолютной цѣли, напримѣръ, осуществленіе абсолютно пустаго пространства. Этому абсолютному положенію мы можемъ, однако, противопоставить тотъ фактъ, что въ дѣйствительности мы все таки можемъ приготовить очень большое число веществъ, въ которыхъ уже не удастся обнаружить присутствія постороннихъ примѣсей, которыя, слѣдовательно, практически являются чистыми. Такимъ образомъ, Бертолле ошибался только относительно предѣла, до котораго практически можно производить раздѣленія, и поэтому то онъ и былъ опроверг-

путь Пру (Proust); но что, несмотря на экспериментальное опроверженіе, въ воззрѣніяхъ Бертолле заключалось ядро истины, это не было оцѣнено современниками, да и не могло быть выведено изъ знаній того времени.

Это пораженіе Бертолле въ спорѣ съ Пру, конечно, сыграло немаловажную роль въ томъ, что сочиненіе Бертолле не произвело надлежащаго дѣйствія, но что это была не единственная причина, видно изъ того, что слава Бертолле замѣтно не уменьшилась и по окончаніи его спора съ Пру. Однако его сочиненіе долгое время принадлежало къ числу тѣхъ, которыя каждый хвалить, но никто не читаетъ; и даже если теперь, во всоружіи данныхъ современной науки, попробовать углубиться въ сочиненіе Бертолле, то скоро съ разочарованіемъ отложишь его въ сторону. Оно содержало въ себѣ слишкомъ мало предѣльнаго, экспериментально доступнаго, чтобы могло оказать глубокое вліяніе въ той наукѣ, въ которой чуть ли не ежедневно открывались новые факты, возбуждавшіе изумленіе и требовавшіе своего изученія.

Рѣшающими для исторіи развитія химіи оказались другія открытія приблизительно того же времени, начала девятнадцатаго столѣтія. Съ наиболѣе важными изъ нихъ мы уже познакомились. Прежде всего это были стехіометрическіе законы въ наглядномъ изображеніи атомистической теоріи, которые подтверждались повсюду, гдѣ только ни пробовали ихъ примѣнять, затѣмъ, внушительныя открытія электрохиміи, и наконецъ вскорѣ всѣхъ увлекло развитіе органической химіи, которая не только открыла наукѣ совершенно новыя области работы, но которой суждено было сдѣлаться основаніемъ колоссальнаго технического приложенія. Всѣ эти вещи давали и требовали непосредственной работы, и что было самымъ главнымъ, ихъ можно было рѣшать, по крайней мѣрѣ, для первоначальной надобности, безъ разрѣшенія тѣхъ старыхъ проблемъ.

Дѣло въ томъ, что это была по прежнему *препаративная* химія, которая продолжалась здѣсь въ новыхъ областяхъ. По прежнему вопросъ объ условіяхъ реакцій считался удовлетворительно разрѣшеннымъ, разъ только удавалось найти выгодный способъ приготовленія, и никто не имѣлъ охоты возиться съ плохими методами, при которыхъ обра-

зуются различные продукты одновременно. Въдъ и безъ того изслѣдователю приходилось затрачивать не мало остроумія на то, чтобы выдѣлить ожидаемый продуктъ изъ смѣси, непосредственно полученной отъ реакціи. Такимъ образомъ, проблема сродства выступаетъ въ новой наукѣ очень поздно и имѣетъ совершенно другой исходный пунктъ: не чистая химія даетъ начало, а совершенно другая область, та область, изъ которой и для физики выросла новая жизнь.

Вдохнуло эту новую жизнь въ химію открытіе *законовъ энергіи*. Правда, эти идеи о законахъ энергіи прививались въ области химіи значительно медленнѣе, чѣмъ въ физикѣ, такъ какъ вначалѣ, главнымъ образомъ, физики развивали и разрабатывали эти новыя идеи объ энергіи, хотя онѣ и вытекали изъ химическихъ проблемъ. Въдъ въ самомъ дѣлѣ, какъ Майеръ и Гельмгольцъ, мыслямъ которыхъ импульсъ былъ данъ вопросомъ о выдѣленіи теплоты въ животномъ тѣлѣ, такъ и Джоуль, сдѣлавшій свое открытіе во время опытовъ съ примѣненіемъ химической энергіи Вольтова столба для производства работы, исходили изъ превращеній *химической* энергіи въ другія формы. Мало того, и это заслуживаетъ особаго вниманія, въ области химіи частный законъ, вытекающій изъ приложения общаго закона энергіи къ превращенію химической энергіи въ теплоту, былъ открытъ раньше, чѣмъ самъ общій законъ.

Фактически уже въ 1840 г. Гессъ (I. G. Hess 1802—1856) въ Петербургѣ формулировалъ *законъ постоянныхъ суммъ тепла*, по которому общее выдѣленіе тепла для каждаго опредѣленнаго химическаго процесса опредѣляется единственно начальнымъ и конечнымъ моментомъ процесса, и не зависитъ отъ какихъ бы то ни было промежуточныхъ стадій. Гессъ пришелъ къ своему закону экспериментальнымъ путемъ, однако онъ сразу понялъ всю его теоретическую важность и въ частности показалъ, какъ можно пользоваться имъ для вычисленія косвеннымъ путемъ теплотъ реакцій, которыя недоступны непосредственному опыту. Сознательное примѣненіе между тѣмъ открытаго и въ общемъ выясненнаго закона сохранения энергіи къ химическимъ процессамъ было проведено въ пятидесятыхъ годахъ Томсономъ (Julius Thomson, род. 1826) въ Копенгагенѣ.

Такъ какъ выдѣленіе тепла при какомъ нибудь химичес-

скомъ процессѣ, по смыслу этого закона, выражаетъ разность энергіи, существующую между начальными веществами и продуктами реакцій, то казалось, что старая проблема химическаго сродства прямо можетъ быть разрѣшена путемъ термохимическихъ измѣреній. Дѣло въ томъ, что процессъ, при которомъ освобождается большее количество энергіи, очевидно, будетъ имѣть преимущество передъ всякимъ другимъ возможнымъ процессомъ, который приводитъ къ меньшему выдѣленію энергіи. И такъ какъ разности энергіи непосредственно опредѣляются выдѣляемыми количествами тепла, то выводъ просто говорилъ: изъ числа возможныхъ процессовъ будетъ имѣть мѣсто тотъ, который выдѣляетъ наибольшее количество тепла.

Такимъ путемъ вѣдь и былъ установленъ принципъ Ю. Томсена, и послѣ того какъ Томсенъ убѣдился, что этотъ принципъ далеко не всегда сохраняетъ свое значеніе, онъ былъ вновь провозглашенъ Бертоло, который защищалъ его отъ многочисленныхъ нападокъ, затрачивая массу остроумія, а тамъ, гдѣ не хватало остроумія, не жалѣя краснорѣчія. Что этотъ принципъ встрѣтилъ массу возраженій, это весьма понятно; вѣдь въ сущности онъ, — и это слѣдуетъ уяснить себѣ прежде всего, — представляетъ собой не что иное, какъ воскрешеніе стараго ученія Сталъ-Бергманна о безусловномъ перевѣсѣ самаго сильнаго вещества. Шагъ впередъ, сдѣланный Бертолле, установившимъ, что кромѣ природы вещества, на результатъ химическаго взаимодействія имѣеть рѣшающее вліяніе его относительное количество или точнѣе, *концентрація*, былъ забытъ. Это случилось тѣмъ легче, что химическіе факты, говорившіе въ смыслъ воззрѣній Бертолле, были мало извѣстны и еще того меньше обращали на себя вниманіе. Правда, уже первая попытка Томсена приложить термохимическіе методы къ проблемѣ образованія солей и къ вопросу о дѣйствіи нѣсколькихъ кислотъ на одно основаніе, дала подтвержденіе взглядовъ Бертолле на химическое равновѣсіе, однако это воззрѣніе было слишкомъ чуждо мышленію того времени, чтобы оно могло возбудить вниманіе, а тѣмъ болѣе оказать какое нибудь вліяніе.

Такимъ образомъ, началась продолжительная и упорная борьба, казалось, давно уже похороненнаго ученія Берг-

манна въ его новой формѣ; съ одной стороны, противъ фактовъ, съ другой, противъ болѣе зрѣлаго пониманія рѣшающихся законовъ. Дѣло шло здѣсь о совершенно такой же ошибкѣ, какая была сдѣлана при вычисленіи электродвижущей силы цѣпи на основаніи общаго тепловаго эффекта (стр. 132), и здѣсь, какъ и тамъ, эта ошибка была устранена только тогда, когда явилось пониманіе, что не разность *всей* энергіи управляетъ явленіями, а лишь разность въ *доступной измѣренію* или *свободной* энергіи. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ количество свободной энергіи не очень отличается отъ количества общей; въ такомъ случаѣ непосредственное наблюденіе выделяющейся теплоты даетъ результаты, которые не далеки отъ истины. Эти то случаи возбудили вѣру въ правильность общаго положенія и поддерживали ее, вопреки накопляющимся противорѣчіямъ. Что же касается закона дѣйствующихъ массъ, влияние котораго выступало все рѣзче и рѣзче, то эта теорія не имѣла никакого выраженія и никакого объясненія, что и заставило въ концѣ концовъ отказаться отъ нея.

Указанный процессъ совершался съ двухъ сторонъ. Съ одной стороны, оказалась доступной экспериментальному рѣшенію раньше считавшаяся неразрѣшимой задача количественнаго опредѣленія химическаго состоянія въ гомогенной системѣ, безъ нарушенія существующаго состоянія равновѣсія. Это оказалось возможнымъ послѣ того, какъ научились примѣнять физическіе методы, вмѣсто методовъ вѣсового анализа. И по мѣрѣ того, какъ росло и разнообразилось приложеніе такихъ физико-химическихъ методовъ, все яснѣе также становилось, что именно въ гомогенныхъ системахъ допущенное Бертолле состояніе равновѣсія, при которомъ каждое имѣющееся вещество удовлетворяетъ своимъ средствамъ, соотвѣтственно своему количеству въ неодинаковой степени, является общимъ правиломъ, и что причины реакцій, кажущихся конечными, въ большинствѣ случаевъ лежали въ томъ, что тѣ или другія вещества удалялись изъ сферы реакцій въ видѣ газовъ или осадковъ. Такимъ образомъ, глубокія мысли Бертолле снова медленно входили въ честь, особенно когда Гульдбергъ и Вааге въ Христианіи облекли ихъ въ первый разъ въ 1867 году въ доступную математическую форму, такъ что химическому

міру могло быть представлено количественное подтверждение теоретически сдѣланнаго предположенія. Извѣстный упрекъ Канта, будто химія не является наукой, потому что не доступна математической обработкѣ, этимъ былъ, строго говоря, впервые устраненъ.

Фундаментальная работа Гульдберга (Sato M. Guldberg, 1836—1902) и Вааге (Peter Waage, 1833—1900) не обратила на себя достаточнаго вниманія. Въ *Jahresberichte der Chemie* о ней не было сдѣлано реферата, и, когда двѣнадцать лѣтъ спустя авторы вновь выступили по аналогичному случаю съ новой статьей, они могли назвать не болѣе дюжины появившихся въ этотъ промежутокъ времени работъ, изъ которыхъ можно было заимствовать экспериментальный матеріалъ для дальнѣйшей провѣрки ихъ положенія. Только благодаря работѣ Ю. Томсена, опубликованной въ 1869 году, оно сдѣлалось нѣсколько болѣе извѣстнымъ. Томсенъ, соотвѣтственно основнымъ положеніямъ своей юношеской работы, примѣнилъ тепловые явленія при образованіи солей къ тому, чтобы выяснитъ себѣ вопросы о состояніи въ гомогенномъ растворѣ, и при этомъ нашель, что его результаты вполне удовлетворительно могутъ быть выражены теоріей Гульдберга и Вааге. Слѣдуетъ подчеркнуть, что тепловые эффекты были использованы при этомъ только, какъ характеристика даннаго состоянія, и совершенно независимо отъ разобраннаго выше положенія, по которому должна происходить именно реакція, связанная съ наибольшимъ выдѣленіемъ тепла. Слѣдовательно, эти выводы совершенно независимы отъ правильности или неправильности названнаго положенія, почему впоследствии при провѣркѣ они и удержались, какъ вполне правильные. Напротивъ того, эти работы заключаютъ въ себѣ экспериментальныя опроверженія указаннаго положенія, такъ какъ онѣ доказываютъ, что сѣрная кислота является болѣе слабой кислотой, нежели соляная и азотная, хотя при образованіи солей она даетъ значительно больше тепла, нежели послѣдняя. Позднѣе къ работамъ Томсена прибавились другія въ томъ же направленіи, которыя иными путями приводили къ тому же самому выводу и, такимъ образомъ, подтверждали съ нѣсколькихъ сторонъ правильность закона дѣйствующихъ массъ Гульдберга и Вааге.

На ряду съ этой экспериментальной разработкой проблемы можно прослѣдить и ея теоретическое развитіе, начало котораго лежитъ за предѣлами химіи. Было уже указано, что первая попытка приложить вновь открытые законы энергіи къ рѣшенію проблемы средства потерпѣла неудачу, потому что она основывалась на невѣрномъ предположеніи, будто, помимо химической энергіи и теплоты, въ химическихъ процессахъ не участвуетъ никакой другой формы энергіи. Какимъ образомъ нужно разрабатывать болѣе сложные проблемы превращенія энергіи, это показали Клаузиусъ и Вилльямъ Гомсенъ въ началѣ второй половины девятнадцатаго столѣтія, при чемъ они опирались на рядъ идей, которыя были опубликованы еще задолго до открытія Майера, а именно, въ 1824 году, рано умершимъ артиллерійскимъ офицеромъ Карно (Sadi Carnot, 1796—1832). Карно занимался вопросомъ о томъ, какимъ законамъ подчинено полученіе механической работы изъ теплоты въ паровой машинѣ, для которой какъ разъ въ то время начинался развѣтъ, и пришелъ къ слѣдующему заключенію. Тепловая машина можетъ быть приведена въ дѣйствіе только въ томъ случаѣ, если имѣется на лицо *разность* температуръ. Вся теплота при одинаковой температурѣ не имѣетъ ровно никакой цѣнности для указанной цѣли, потому что при отсутствіи температурной разницы нѣтъ никакой причины для передвиженія тепла изъ одного мѣста въ другое. Слѣдовательно, когда работаетъ тепловая машина, то при этомъ нѣкоторое количество теплоты съ болѣе высокой температурой будетъ опускаться до болѣе низкой температуры, подобно тому, какъ, напримѣръ, масса воды, чтобы производить работу въ мельницѣ, должна падать съ болѣе высокаго мѣста на лежащее ниже. Съ другой стороны, теплота, которая принимаетъ болѣе низкую температуру просто въ силу теплопроводности, не производитъ никакой работы; слѣдовательно, тепловая машина должна обладать такимъ свойствомъ, чтобы пониженіе температуры въ ней происходило только вслѣдствіе работы, и если она должна быть совершенной, то теплота совсѣмъ не должна принимать болѣе низкую температуру вслѣдствіе теплопроводности, т. е. всѣ измѣненія температуры должны происходить помимо теплопроводности, и всѣ движенія тепла должны совершаться при одинаковой темпера-

турѣ. Вслѣдствіе этого совершенная тепловая машина пріобрѣтаетъ еще другой признакъ: ея дѣйствіе должно быть *обратимымъ*, такъ какъ переходы тепла между одинаково нагрѣтыми мѣстами совершаются въ томъ и другомъ направленіи при равныхъ условіяхъ. Если привести въ дѣйствіе такую тепловую машину въ обратномъ направленіи, то въ ней работа тратилась бы на поднятіе теплоты отъ низшей температуры до высшей, и совершенная тепловая машина, чтобы довести то же самое количество теплоты до прежней, болѣе высокой температуры, снова израсходовала бы на это какъ разъ ту работу, которая произведена была ею вслѣдствіе паденія теплоты.

Если согласиться съ этимъ, то можно доказать, что производительность совершенной тепловой машины зависитъ *только отъ разности температуръ*, при которой она работаетъ, а не отъ иныхъ ея свойствъ. Дѣло въ томъ, что если бы существовали двѣ совершенныя машины *A* и *B*, изъ которыхъ, допустимъ, *A*, между одинаковыми температурами, изъ одного и того же количества тепла производить больше работы, чѣмъ *B*, то стоило бы только пустить *B* въ одною направленіи, а насчетъ работы, полученной изъ *B*, пустить *A* въ обратномъ направленіи, чтобы машина *A* доводила большее количество тепла до болѣе высокой температуры, нежели машина *B* расходовала для производства требуемой работы. Другими словами, можно было бы какія угодно большія количества тепла довести отъ низшей температуры до высшей и съ помощью ихъ произвести сколько угодно работы, т. е., можно было бы построить *Perpetuum mobile*. Но такъ какъ построить его не удастся, то допущеніе оказывается повѣрнымъ. Одинаковымъ образомъ доказывается, что и *B* не можетъ работать производительнѣе, чѣмъ *A*. Такимъ образомъ, остается только одно, чтобы обѣ машины обнаруживали одинаковое отношеніе между паденіемъ тепла и работой, а это и требовалось доказать.

Какъ видимъ, при этомъ разсужденіи совсѣмъ не пользовались закономъ сохраненія энергіи, такъ какъ вопросъ о томъ, какимъ образомъ изъ теплоты возникаетъ работа, былъ оставленъ нерѣшеннымъ. Карно сначала думалъ, что для полученія работы достаточно одного только паденія температуры въ теплотѣ, подобно паденію воды, безъ одновремен-

наго уменьшенія количества тепла или количества воды. Позднѣе, какъ можно видѣть изъ оставшихся послѣ него замѣтокъ, онъ, повидимому, подошелъ къ правильному взгляду, что при этомъ расходуется часть теплоты, но эти замѣтки появились въ свѣтъ лишь тогда, когда весь вопросъ уже былъ выясненъ послѣдующими изслѣдователями. Однако, существеннымъ является то, что умозаключеніе Карно, дѣйствительно, возможно сдѣлать безъ знанія закона сохраненія энергіи или перваго закона. Поэтому, *Perpetuum mobile*, невозможность котораго была доказана Карно, представляеть собой нѣчто совсемъ другое, нежели двигатель, который можно было бы заставить работать путемъ *созиданія* энергіи, потому что оно, вѣдь, совершенно не зависитъ отъ перваго закона энергетики. *Perpetuum mobile* Карно могло бы быть построено, если бы, напримѣръ, намъ удалось заставить теплоту нѣкоторой массы воды съ равномерной температурой отчасти превращаться въ другую форму энергіи, напримѣръ, въ электрическую. Опытъ показывать, что это столь же невозможно, какъ и созиданіе энергіи. Слѣдовательно, здѣсь мы имѣемъ другой законъ, независимый отъ перваго, который и называется *вторымъ закономъ* энергетики, и который въ связи съ только что изложенными соображеніями можетъ быть выраженъ въ обобщенной формѣ: *покоющаяся энергія самопроизвольно не приходитъ въ движеніе*. Или же, если назвать только что описанный двигатель Карно *Perpetuum mobile* второго рода, можно сказать: *Perpetuum mobile* второго рода невозможно.

Великая мысль Карно въ первое время не оказала никакого вліянія, какъ это было и со многими другими идеями, которыя на много опережали свое время. Небольшая книжка, въ которой она изложена, была совершенно забыта. Дѣло не измѣнилось и тогда, когда спустя десять лѣтъ одинъ инженеръ, по имени Клапейронъ, воспринялъ эту мысль и далъ ей изящное аналитическое выраженіе; не помогло распространенію ея и то, что приблизительно лѣтъ десять спустя Пюггендорфъ въ своихъ широко распространенныхъ анналахъ напечаталъ еще разъ по нѣмецки работу Клапейрона, появившуюся первоначально на французскомъ языкѣ, съ особеннымъ подчеркиваніемъ ея значенія. Только Р. Клаузіусъ и В. Томсенъ оказались способными

(1850) оцѣнить все значеніе мысли Карно, и въ особенности первый доказаль, что положеніе Карно, какъ сказано выше, не зависитъ отъ перваго закона энергетики, а потому, несмотря на неправильное предположеніе Карно, что въ тепловыхъ машинахъ теплота не расходуется, оно приводитъ къ правильнымъ результатамъ, если его связать соответствующимъ образомъ съ первымъ закономъ. Точно также В. Томсенъ съумѣлъ использовать положеніе Карно для важныхъ заключеній, не рѣшая въ то же время вопроса, вѣренъ ли первый законъ или нѣтъ.

Благодаря этому случилось то, что въ то время, какъ первый законъ легко понимается и въ настоящее время входитъ въ курсъ элементарнаго преподаванія, второй законъ получилъ характеръ чего-то трудно понимаемаго, почти даже таинственнаго. Приложенія его, благодаря двумъ названнымъ великимъ физико-математикамъ, связанны были съ нѣкоторыми математическими операціями, правильность которыхъ можно было понять и результатамъ которыхъ можно было изумляться, но понимая, однако, зачѣмъ должны были понадобиться эти двукратныя дифференцированія, чтобы послѣ исчезновенія вторыхъ дифференціаловъ, получить конечныя простыя соотношенія. Съ другой стороны, открытіе второго закона на двадцать лѣтъ раньше перваго какъ разъ доказываетъ, что въ немъ скрывается такое же общее отношеніе, какъ и въ законѣ сохранения энергіи. Лишь въ познѣйшее время обнаружилось, что, во-первыхъ, второй законъ въ той формѣ, какъ его примѣнили Клаузіусъ и Томсенъ, не ограничивается ученіемъ о теплотѣ, но сохраняетъ свое значеніе и при всѣхъ формахъ энергіи, и во-вторыхъ, что онъ представляетъ общее условіе или опредѣленіе того, *что вообще что-то происходитъ*. Вѣдь первый законъ говоритъ только: *если что нибудь происходитъ, то исчезающія и появляющіяся количества энергіи накладываются между собой въ эквивалентномъ отношеніи*, но нисколько не говоритъ о томъ, *происходитъ ли что нибудь и когда происходитъ*, но предполагаетъ уже заранѣе самый фактъ происходящаго. Вотъ тутъ то и выступаетъ второй законъ и опредѣляетъ условіе, при которомъ что нибудь вообще происходитъ, и при томъ на основаніи совершенно такихъ же соображеній, какія представилъ Карно для теплоты. Точно такъ же, какъ разница

температуры опредѣляетъ, происходитъ ли что нибудь со стороны теплоты, такъ и разность электрическаго *напряженія* опредѣляетъ, происходитъ ли что нибудь со стороны *электрической* энергій, и разность давленія опредѣляетъ соотвѣтствующій *механическій* процессъ. Какъ показываетъ тщательное изслѣдованіе, для всякой энергій можно опредѣлить такую величину, которая имѣетъ для нея то же самое значеніе, какое имѣетъ температура для теплоты, значить, для каждой формы энергій приложимы соображенія Карно. Такъ, въ частномъ случаѣ и для химической энергій существуетъ такой „химическій потенциалъ“; именно онъ и представляетъ точное выраженіе того, что подъ именемъ химическаго средства скорѣе искали, нежели знали. Этотъ химическій потенциалъ при посредствѣ соединительныхъ вѣсовъ находится въ ближайшей связи съ нѣкоторой величиной, которую раньше называли свободной энергіей, и для того, чтобы происходилъ какой нибудь химическій процессъ, необходимымъ условіемъ является разность химическаго потенциала.

Правда, сначала химія была очень далека отъ того, чтобы воспользоваться тѣми успѣхами, которые испытала физика благодаря открытію и приложенію законовъ энергетики. Дѣло въ томъ, что соотвѣтственно исторіи своего возникновенія эти проблемы коснулись раньше всего теоріи паровыхъ и другихъ тепловыхъ машинъ, которая и была создана на основѣ этихъ законовъ. Хотя Клаузіусъ вскользь и указалъ на то, что выработанныя имъ понятія и найденныя съ помощью ихъ законы могли бы найти приложеніе въ химіи, однако самъ онъ не показалъ пути для этого. Это было сдѣлано впервые Горстманномъ (August Horstmann, род. 1842 году) въ 1870 году, и при томъ въ принципѣ вполне удовлетворительнымъ образомъ. Горстманнъ примѣнилъ формулы Клаузіуса, въ особенности его принципъ наибольшей энтропій, къ случаю химическихъ процессовъ въ газахъ, въ которыхъ введенныя Клаузіусомъ общія функціи допускаютъ математическое вычисленіе, и этимъ путемъ нашель, между прочимъ, тотъ же самый законъ дѣйствующихъ массъ, который экспериментальнымъ путемъ былъ открытъ Гульдбергомъ и Вааге. Разумѣется, выводъ Горстманна сначала имѣлъ значеніе только для

газовъ; но онъ ясно высказался, что на основаніи существующихъ фактовъ вещества въ растворѣ обнаруживаютъ тотъ же самый видъ опредѣляющей функціи, что и газы, такъ что на нихъ могутъ быть перенесены найденные для газовъ законы. Это замѣчаніе, при дальнѣйшемъ его развитіи, приводитъ къ идеямъ, высказаннымъ Вантъ-Гоффомъ.

Независимо отъ Горетманна, подобныя же мысли развивались мѣсколько позднѣе французскими изслѣдователями, хотя и въ болѣе узкомъ смыслѣ. Самая же широкая и самая радикальная работа была произведена американскимъ изслѣдователемъ Джиббсомъ (Willard Gibbs, 1889—1904), который, также опираясь на Клаузіуса, придалъ опредѣленное направленіе всему дальнѣйшему развитію химической энергетикѣ.

В. Джиббсъ опубликовалъ свои обширныя изслѣдованія въ почти неизвѣстномъ и очень мало распространенномъ журналѣ Transactions der Connecticut Academy. Такъ какъ, кромѣ того, онъ принадлежалъ къ классическому типу ученыхъ, для которыхъ точность и строгость его доказательствъ стоятъ выше всего, и у которыхъ обыкновенно отсутствуетъ потребность въ сообщеніи и вмѣстѣ съ тѣмъ способность и склонность къ увлекательному изложенію, то онъ и не создалъ непосредственно школы, что сильно помѣшало распространенію его изслѣдованій. Такимъ образомъ, нѣтъ ничего удивительнаго въ томъ, что и эти гениальныя работы первоначально оставались совершенно неизвѣстными, и лишь благодаря другимъ отдѣльнымъ изслѣдователямъ, которые болѣе или менѣе случайно находили въ нихъ скрытыя сокровища и старались сдѣлать ихъ доступными для своихъ современниковъ, онѣ сдѣлались извѣстными, хотя и относительно поздно.

Полное содержаніе открытій Джиббса пока еще не можетъ быть изложено въ общепонятной формѣ, потому что въ настоящее время оно не сдѣлалось общимъ достояніемъ научной мысли; кромѣ того, оно настолько богато и разнообразно, что даже специалисты далеко еще не исчерпали его въ полной мѣрѣ, несмотря на то, что изъ открытій Джиббса уже сдѣлано такое богатое и разнообразное приложеніе. Поэтому, приходится ограничиться самой общей характеристикой научной работы, произведенной Джиббсомъ.

Изъ всѣхъ областей теоретической физики самой точной и наиболѣе разработанной оказывается термодинамика, или *энергетика*, такъ какъ первое названіе слишкомъ узко. Опираясь на два основныхъ начала энергетики, съ которыми мы передъ этимъ познакомились, и пользуясь другими общими законами (законъ газовъ, законъ Фарадея и др.), можно установить опредѣленные численные отношенія между самыми разнообразными свойствами физическихъ системъ. Многія изъ нихъ были неизвѣстны экспериментально до того, какъ они были найдены теоретически; опыты, произведенныя на основаніи теоріи, въ дальнѣйшемъ каждый разъ давали не только общее, но и количественное подтвержденіе этихъ законовъ. Въ качествѣ примѣра, приведемъ вліяніе давленія на точку плавленія. Бунзенъ нашелъ, что нѣкоторыя изслѣдованныя имъ вещества, какъ воскъ, спермацетъ и др., повышаютъ свою точку плавленія отъ сильнаго давленія. Спустя нѣкоторое время этотъ вопросъ былъ изслѣдованъ теоретически, при чемъ обнаружилась связь между вліяніемъ давленія на точку плавленія, теплотой плавленія и измѣненіемъ объема при плавленіи, а это привело къ тому неожиданному выводу, что у воды отношенія должны быть обратны тому, что нашелъ Бунзенъ для своихъ веществъ: температура плавленія воды должна *понижаться* отъ давленія, а не повышаться. Опытъ не только вообще подтвердилъ этотъ теоретическій выводъ, но и вычисленное заранее (очень незначительное) пониженіе точки плавленія совпало съ найденнымъ эмпирически настолько точно, насколько это позволяли ожидать погрѣшности опыта.

Слѣдовательно, примѣненіе двухъ основныхъ началъ позволяетъ перенести въ область приложенія *теоріи комбинацій* экспериментальную естественную исторію такихъ системъ, энергетическія отношенія которыхъ извѣстны. Стоитъ только примѣнить въ полной мѣрѣ методы, введенные Клаузіусомъ, Томсеномъ и Джиббсомъ, ко всѣмъ мыслимымъ комбинаціямъ участвующихъ формъ энергіи, чтобы опредѣлить всевозможныя закономѣрныя отношенія между ними. Высшій идеалъ науки, который только могъ вообразить себѣ Лейбницъ, оказывается, такимъ образомъ, достигнутымъ въ областяхъ, завоеванныхъ энергетикой.

Значеніе работъ Джиббса заключается именно въ томъ,

что онъ создалъ такое положеніе для ученія о химическомъ равновѣсіи. Въ физикѣ съ давнихъ поръ было признано, что термодинамика представляетъ собой не только одну изъ самыхъ плодотворныхъ областей, но и одну изъ самыхъ точныхъ. Въ этомъ отношеніи она не уступаетъ теоретической механикѣ, которую, съ другой стороны, даже значительно превосходитъ своей болѣе тѣсной связью съ опытомъ. Джиббсъ своими работами проложилъ путь въ соответствующую область химіи, и съ тѣхъ поръ, какъ химики научились пользоваться его методами и открытіями, была собрана обильная жатва важныхъ научныхъ результатовъ. При этомъ, соответственно гораздо большому разнообразію химическихъ явленій сравнительно съ термодинамическими, поле такъ мало исчерпано, что почти ежедневно собираются новые плоды, и повсюду чувствуется просто недостатокъ рукъ, чтобы срывать только одни близко висящіе плоды.

Чтобы охарактеризовать особенность произведенной Джиббсомъ работы, я нѣсколько детальнѣе изложу одинъ изъ многихъ открытыхъ имъ законовъ, законъ фазъ. Значеніе этого закона было признано раньше другихъ, почему онъ, благодаря особенно трудамъ Вакхутса Роозебоомъа (род. 1854), нашелъ самое разнообразное приложение. На этомъ примѣрѣ одновременно выяснится и широта тѣхъ соотношеній, которыя сумѣлъ открыть Джиббсъ.

Если изслѣдовать однородное тѣло, все равно будетъ ли то твердое, жидкое или газообразное, относительно возможныхъ его измѣненій отъ теплоты и механическаго дѣйствія (при этомъ мы ограничимся равномернымъ давленіемъ), то мы найдемъ, что состояніе тѣла можетъ быть определено вполне точно и неизмѣнно, разъ мы знаемъ температуру и давленіе, при которыхъ оно находится. Это непосредственно видно въ случаѣ газа, къ которому приложимо уравненіе $pv = RT$; въ этомъ уравненіи двумъ изъ трехъ переменныхъ можно придавать какія угодно значенія, тогда третья можетъ быть найдена путемъ вычисленій. Въ то же время мы видимъ, что этими двумя произвольно выбранными величинами не должны быть непременно температура и давленіе, а что, напротивъ того, ими могутъ быть какія угодно двѣ изъ трехъ переменныхъ, но ихъ должно быть именно двѣ, не больше и не меньше. Совершенно то же самое относится къ жид-

костямъ и твердымъ тѣламъ: объемъ ихъ опредѣленъ, если даны температура и давленіе, слѣдовательно, для нихъ вообще свободны двѣ переменныя, но третья уже не свободна.

Поэтому говорятъ, что всякое гомогенное тѣло имѣетъ двѣ степени свободы или, короче, *две свободы*.

Этими свободами мы можемъ распорядиться и иначе, нежели опредѣляя давленіе, температуру и объемъ, между прочимъ, поставивши условіе, чтобы даны были жидкость вмѣстѣ съ ея паромъ, или твердое тѣло наряду съ его расплавленной формой и т. д. Джиббсъ называетъ эти различныя части, въ которыхъ данная система обнаруживаетъ иные свойства, главнымъ образомъ, иную плотность, *фазами*. Поэтому система: вода и паръ состоитъ изъ двухъ фазъ—одной жидкой и одной газообразной. Такимъ образомъ, можно вообще поставить условіе, что одновременно должны существовать двѣ фазы.

Очевидно, нельзя имѣть рядомъ двѣ фазы въ равновѣсїи (а все наше изслѣдованіе касается только состоянія равновѣсія), разъ только ихъ температуры и давленія неодинаковы.

Такого рода условіе, какъ доказываетъ Джиббсъ всегда сводится къ ограниченію числа свободъ. Слѣдовательно, въ зависимости отъ числа фазъ, которыя должны одновременно существовать, убываетъ число свободъ, остающихся для системы. Для индивидуальнаго вещества, у котораго каждая фаза сполна можетъ превратиться въ другую, будетъ существовать, такимъ образомъ, только одна свобода, если рядомъ другъ съ другомъ имѣются двѣ фазы, и—ни одной свободы, при наличности трехъ фазъ.

Съ другой стороны, получается болѣе длинный рядъ свободъ, если система *сложная*, при чемъ всякая новая независимая составная часть (компонентъ) прибавляетъ одну свободу. Если сопоставить между собой всѣ эти факты и назвать черезъ F число свободъ, черезъ P число фазъ и черезъ B число компонентовъ, то получается уравненіе

$$P + F = B + 2;$$

сумма фазъ и свободъ равняется числу составныхъ частей плюс два.

Глядя на это простое уравненіе, трудно представить себѣ,

какое необозримое содержаніе заключается въ немъ. Разсмотримъ сначала, удовлетворяетъ ли оно нашему простому исходному случаю. Если у насъ имѣется одинъ компонентъ въ одной фазѣ, то $P=1$ и $B=1$; значить, $F=2$; число свободъ равняется двумъ, какъ это мы и видѣли. Если же составная часть дана въ двухъ фазахъ, то $F=1$, то-есть имѣется только одна свобода. Если, напримѣръ, намъ дана жидкость и паръ, то можно свободно опредѣлить только одну величину, напримѣръ, температуру, но нельзя уже давать произвольное значеніе давленію. Въ самомъ дѣлѣ, чистая жидкость при опредѣленной температурѣ имѣетъ опредѣленную упругость пара, и ни при какомъ другомъ давленіи рядомъ съ ней не можетъ существовать паръ. Дѣло въ томъ, что, если давленіе увеличивается, то паръ исчезаетъ и стучается въ жидкость; если уменьшать давленіе, то исчезаетъ жидкость, переходя въ паръ.

Чтобы показать дальнѣйшее приложеніе закона фазъ, зададимъ вопросъ, какъ ведетъ себя какойнибудь растворъ въ присутствіи твердаго тѣла, напримѣръ, какойнибудь соли. Мы имѣемъ *два* составныя части и двѣ фазы, именно, растворъ и твердую соль, слѣдовательно, $F=2$, т.-е. получается двѣ свободы. Мы можемъ, напримѣръ, выбрать какуюнибудь опредѣленную температуру, но тогда растворъ оказывается насыщеннымъ относительно твердаго тѣла, т.-е. между тѣмъ и другимъ въ жидкости устанавливается вполне опредѣленное отношеніе, и получается впечатлѣніе, какъ будто бы больше нѣтъ второй свободы, которую допускаетъ законъ фазъ. Однако, точное изслѣдованіе показываетъ, что концентрація насыщеннаго раствора можетъ подвергаться измѣненію, если измѣнять давленіе. Вмѣстѣ съ давленіемъ мѣняется также и состояніе насыщенія. Конечно, это измѣненіе лишь очень незначительно, но оно тѣмъ не менѣе существуетъ, и законъ фазъ уже не разъ въ подобныхъ случаяхъ приводилъ къ открытію такихъ переменныхъ, которыя благодаря ихъ малой величинѣ ускользали отъ прежнихъ наблюденій.

Въ такой формѣ, которая становится тѣмъ разнообразнѣе, чѣмъ больше компонентовъ входитъ въ систему, законъ фазъ характеризуетъ формальныя свойства всѣхъ возможныхъ химическихъ системъ, разъ только онѣ находятся въ состоя-

ни равновѣсія. Поэтому, онъ служитъ основнымъ принципомъ для научной разработки всего вопроса, и сводка всѣхъ нашихъ современныхъ знаній, имѣющихъ приложение къ закону фазъ, могла бы заполнить собой цѣлую массу большихъ томовъ.

Наконецъ, нельзя не обратить вниманія на то, что понятіе фазы при теоретическихъ изслѣдованіяхъ оказалось вообще цѣлесообразнѣе всѣхъ основныхъ понятій химіи. Оно является болѣе общимъ, нежели понятіе о *вещество*, такъ какъ оно охватываетъ какъ *чистыя вещества*, такъ и растворы, и съ помощью его можно излагать основные законы стехіометріи общѣе и свободнѣе отъ гипотезъ, нежели какимъ бы то ни было инымъ путемъ. Въ этомъ отношеніи особенно поработалъ Вальдъ (Fritz Wald, род. 1861), въ направленіи идей котораго въ настоящее время идетъ дальнѣйшая усиленная разработка относящихся сюда вопросовъ.

Этотъ краткій обзоръ широкаго примѣненія одного изъ многихъ результатовъ работы Вилларда Жиббса даетъ представленіе о томъ значеніи, какое принадлежитъ ей. Благодаря ей математическая химія достигла той же самой степени точности и разнообразія, какую приобрѣла уже болѣе ста лѣтъ тому назадъ математическая физика. Характерно, что въ то время какъ раньше руководства по термодинамикѣ обыкновенно заванивались теоріей паровой машины, въ которой отдѣльные выводы теоріи объединялись въ одно общее математическое приложеніе, въ настоящее время стало обычнымъ показывать, какъ гвоздь термодинамики, основные выводы математической химіи.

Значеніе закона фазъ, какъ уже сказано, лежитъ исключительно въ *формальной сторонѣ*. Онъ даетъ намъ схему, подъ которую подведены всѣ возможные равновѣсія, но ничего не говоритъ болѣе определеннаго о характерѣ этихъ равновѣсій. Здѣсь выступаетъ другой законъ, вытекающій изъ общаго пониманія равновѣсія. Правда, и онъ оказывается недостаточнымъ для того, чтобы вполне опредѣлить равновѣсіе, какъ таковое, но хорошо показываетъ, какъ измѣняется разъ существовавшее равновѣсіе, если измѣняются условія, при которыхъ оно существуетъ. Другими словами, онъ даетъ понятіе о взаимной связи возможныхъ въ этой системѣ равновѣсій. Исторія его весьма запутана; если угодно, ес

можно прослѣдить до механическихъ принциповъ наименьшаго сопротивленія и наименьшаго дѣйствія. Были попытки его примѣненія въ области физико-химіи; наиболѣе удачно это сдѣлаво опять таки Вантъ - Гоффомъ.

Законъ этотъ лучше всего понимается, если представлять его, какъ расширенное опредѣленіе состоянія равновѣсія. Въ механикѣ, какъ извѣстно, различаютъ устойчивое, неустойчивое и безразличное равновѣсіе. Равновѣсіе въ болѣе узкомъ и собственномъ смыслѣ вообще является устойчивымъ; оно имѣетъ то свойство, что противодѣйствуетъ всякому нарушенію, такъ какъ всякое нарушеніе обладаетъ способностью вызывать такія измѣненія системы, которыя тотчасъ же стремятся снова уничтожить слѣдствіе нарушенія или уравновѣсить (парализовать) его дѣйствіе. Рассмотримъ, напримѣръ, какой нибудь грузъ, висящій на нити и находящійся въ покоѣ. Всякое возможное движеніе, которое можетъ быть сообщено массѣ, связано съ ея поднятіемъ, такъ какъ положеніе, въ которомъ находится покоящаяся масса, направлено вертикально подъ точкой провѣса и является самымъ низкимъ, какое только можно вообразить. Поэтому масса изъ всякаго другого положенія, исключая положеніе покоя, еще можетъ и должна опускаться. Понятно, что покоящееся положеніе или равновѣсіе характеризуется именно тѣмъ, что всякое иное, смежное положеніе можетъ быть достигнуто только путемъ *затраты* работы, и что поэтому всякое другое положеніе имѣетъ то свойство, что масса стремится перейти изъ него въ положеніе покоя, что она фактически и производитъ, разъ только она поднята.

Въ нашемъ случаѣ, т.-е. въ области ученія о химическомъ равновѣсіи существенный шагъ впередъ заключается въ познаніи того, что такого же рода устойчивыя состоянія равновѣсія существуютъ и для всѣхъ другихъ системъ, а не только для механическихъ. Однако, очевидно, логически нѣтъ основанія отсюда выводить заключеніе, что всѣ системы должны имѣть механическую природу, потому что сначала слѣдовало бы доказать, что никакія другія системы, кромѣ механическихъ, не обладаютъ указаннымъ свойствомъ. Такимъ образомъ, мы шире и точнѣе охватимъ сущность дѣла, если скажемъ, что во всѣхъ случаяхъ дѣло идетъ объ одномъ весьма общемъ свойствѣ всѣхъ энергетическихъ системъ, и

что въ этомъ отношеніи безразлично, какія формы энергіи мы имѣемъ передъ собой.

Что же касается неустойчиваго и безразличнаго равновѣсія, то первое является только теоретической абстракціей, которая въ дѣйствительной системѣ никогда не осуществляется, и которую поэтому разсматривать здѣсь нѣтъ надобности. Какъ извѣстно, подъ неустойчивой системой подразумѣваютъ такую, которая сама по себѣ хотя и не стремится къ какому бы то ни было измѣненію, но которая при самомъ ничтожномъ измѣненіи своего состоянія обнаруживаетъ стремленіе къ измѣненію, при чемъ стремленіе выражается тѣмъ сильнее, чѣмъ дальше система удалена изъ положенія покоя. Такъ какъ физически мы никогда не можемъ осуществить систему, которая была бы абсолютно изолирована отъ всякаго нарушенія—никогда нельзя исключить механическихъ, тепловыхъ, электрическихъ колебаній окружающей среды—то фактически мы никогда не имѣемъ дѣла съ неустойчивыми или лабильными системами въ строгомъ смыслѣ.

Напротивъ того, безразличныя равновѣсія существуютъ въ большомъ количествѣ, и свойства устойчиваго и безразличнаго равновѣсія взаимно не исключаютъ другъ друга. Дѣло въ томъ, что безразличнымъ является всякое устойчивое равновѣсіе по отношенію къ такимъ измѣненіямъ, которыя не производятъ никакихъ соотвѣтствующихъ работъ. Такъ, нашъ грузъ, висающій на нити безразлично относится къ измѣненію температуры, электрическаго состоянія и т. д. Однако, именовъ „безразличныя“ обозначаютъ, главнымъ образомъ, такія равновѣсія, при которыхъ измѣненія, производящія работы у сходныхъ по виду системъ, не вызываютъ такихъ работъ. Говорятъ, на примѣръ, что шаръ, спокойно лежащій на плоскости, находится въ безразличномъ равновѣсіи, потому что перемѣщенія, которыя у другихъ вѣсомыхъ системъ вообще производятъ работы, въ данномъ случаѣ не производятъ таковыхъ.

Въ химическихъ системахъ не рѣдко встрѣчаются такого рода безразличныя равновѣсія. Двѣ фазы какогонибудь индивидуальнаго вещества, которыя могутъ существовать рядомъ другъ съ другомъ, оказываются, на примѣръ, въ безразличномъ равновѣсіи, поскольку это касается ихъ относительныхъ и абсолютныхъ количествъ. Если у меня имѣется одно-

временно ледъ и вода при 0° , то я могу превратить въ ледъ какую угодно часть воды или часть льда—въ воду, не нарушая этимъ равновѣсія. Точно также вода и водяной паръ при 100° и атмосферномъ давленіи находятся въ безразличномъ равновѣсіи; я могу какъ угодно увеличивать и уменьшать объемъ сосуда, въ которомъ они находятся, и если я, регулируя тѣмъ или инымъ способомъ притокъ и оттокъ тепла, позабочусь, чтобы температура и давленіе системы не измѣнялись, то система сохраняется въ любомъ состояніи, не обнаруживая тенденціи оставлять его и вновь достигать прежняго состоянія.

Напротивъ того, если я сдѣлаю невозможнымъ притокъ или оттокъ теплоты, то система сдѣлается устойчивой, потому что при уменьшеніи объема она нагрѣвается, и обнаруживается увеличеніе давленія, которое противоудѣйствуетъ дальнѣйшему уменьшенію объема. Обратное, при увеличеніи объема она охлаждается, и наступающее уменьшеніе давленія противоудѣйствуетъ точно также дальнѣйшему распространенію этого нарушенія. Наоборотъ, если сохранять постояннымъ объемъ и давать доступъ теплотѣ, то жидкость превращается въ паръ; при этомъ потребляется теплота, и это измѣненіе также противоудѣйствуетъ создающейся необходимости повышенія температуры. Если я отнимаю теплоту, то паръ сжижается и освобождающаяся теплота испаренія работаетъ противъ одинаково угрожающаго пониженія температуры.

Эти разсужденія приводятъ насъ въ самый центръ нашего принципа и его приложений. Мы опять видимъ слѣдующее: устойчивое равновѣсіе характеризуется тѣмъ, что при попыткахъ его нарушенія наступаютъ такія реакціи, которыя стремятся ослабить слѣдствія этихъ нарушеній и обратно вернуть систему въ прежнее состояніе. И въ тоже время мы видимъ, что рѣчь идетъ здѣсь не о какихъ нибудь таинственныхъ и несвязанныхъ съ остальными фактами особенностяхъ, а только о физическомъ опредѣленіи равновѣсія, о которомъ и говорятъ наше общее положеніе.

Однимъ изъ самыхъ изящныхъ приложений этого принципа является его приложеніе къ опредѣленію линіи растворимости. Какъ извѣстно, растворимость веществъ въ ихъ растворителяхъ то увеличивается съ повышеніемъ температуры, то уменьшается; послѣдній случай встрѣчается сравнительно

рѣже. Другими словами, между растворителемъ и какимъ-нибудь другимъ веществомъ существуетъ равновѣсіе, изменяющееся въ зависимости отъ температуры. Разсмотримъ такое равновѣсіе при какой-нибудь определенной температурѣ и спросимъ себя, что произойдетъ, если, доставляя теплоту извнѣ, стараемся повышать температуру? Согласно нашему положенію, отвѣтъ будетъ такой: будетъ происходить то, что противодѣйствуетъ повышенію температуры. Значитъ, если дальнѣйшее раствореніе вещества въ жидкости происходитъ съ пониженіемъ температуры, то будетъ имѣть мѣсто большее раствореніе. Если, наоборотъ, отъ растворенія дальнѣйшихъ количествъ вещества будетъ происходить нагрѣваніе, то вещество будетъ выдѣляться при повышеніи температуры. При экспериментальной провѣркѣ этого положенія обнаружился еще особенно интересный случай; найденъ былъ одинъ примѣръ, въ которомъ, казалось, имѣеть мѣсто какъ разъ обратное отношеніе; именно, растворъ хлорной мѣди въ водѣ. На основаніи изслѣдованій Томсена, это вещество растворяется въ водѣ съ слабымъ выдѣленіемъ тепла, и тѣмъ не менѣе растворимость его не уменьшается съ повышеніемъ температуры, а увеличивается. Это кажущееся противорѣчіе разъяснилось такимъ образомъ, что, дѣйствительно, выдѣленіе тепла происходитъ, если только растворять соль въ большомъ количествѣ чистой воды. Но вѣдь дѣло идетъ не объ этомъ, а, какъ и выражено положеніемъ, о томъ, потребляетъ ли или освобождаетъ теплоту *дальнѣйшее* раствореніе соли при наличныхъ условіяхъ, т.-е. въ растворѣ, насыщенномъ при низкой температурѣ. Опытъ показалъ, что происходитъ первое, т.-е. потребленіе тепла, и такимъ образомъ, мнимое опроверженіе принципа превратилось въ особенно убѣдительное его подтвержденіе.

И такъ, если нашъ принципъ объясняетъ всѣ процессы, связанные съ перемѣной условій равновѣсія, то самыя условія равновѣсія вплоть до одной константы мы получаемъ изъ закона *дѣйствующихъ массъ*. Въ историческомъ обзорѣ вопроса уже раньше было указано, что этотъ законъ, по которому дѣйствіе всякаго вещества пропорціонально его концентрации, сперва былъ высказанъ, въ видѣ предположенія, Венцелемъ для скоростей реакцій и Бертолле для равновѣсій, а затѣмъ значительно позднѣе былъ подтвержденъ

экспериментально Гульдбергомъ и Вааге, Томсеномъ и его учениками. Приложение термодинамики къ химическимъ равновѣсiamsъ газовъ дало тотъ же самый законъ, какъ это впервые доказалъ Горстманъ, а потомъ обстоятельнѣе и детальнѣе—Виллардъ Джиббсъ. Благодаря открытію Вант-Гоффомъ того факта, что газовые законы сохраняютъ свое значеніе безъ измѣненія и для растворенныхъ веществъ и ихъ осмотическихъ давленій, получилось чрезвычайное расширеніе сферы приложенія этого теоретическаго закона, потому что стало возможно примѣнять законъ дѣйствующихъ массъ не только къ немногимъ газамъ, но и къ безчисленному количеству растворенныхъ веществъ.

Правда, одновременно обнаружился и предѣлъ приложимости этого закона. Такъ какъ выводъ его основывается на примѣненіи уравненія газовъ $pv = RT$, то онъ теряетъ свое значеніе для такихъ состояній газовъ или растворовъ, для которыхъ приведенная формула не служитъ уже больше выраженіемъ измѣримыхъ свойствъ, т.-е. законъ дѣйствующихъ массъ сохраняетъ свою силу только для разрѣженныхъ газовъ и разведенныхъ растворовъ, и при томъ тѣмъ точнѣе, чѣмъ больше разжиженіе, другими словами, это такой же *предѣльный законъ*, какъ и сама формула газовъ.

Вполнѣ естественно было бы вспомнить здѣсь теорію Ванъ-деръ-Ваальса и заняться ея приложеніемъ къ данному случаю; однако тутъ мы встрѣчаемся съ болѣе значительнымъ разнообразіемъ, нежели въ случаѣ простыхъ газовъ, потому что обыкновенно присутствуютъ на ряду другъ съ другомъ, по меньшей мѣрѣ, два изъ нихъ. Теорія такихъ состояній еще недостаточно разработана, чтобы дать надежное и простое обоснованіе для такого рода вопросовъ.

Если, такимъ образомъ, въ этомъ отношеніи мы встрѣчаемся съ нѣкоторымъ ограниченіемъ для нашего закона, то съ другой стороны, сфера его приложенія значительно расширилась; когда оказалось, что и іоны могутъ быть рассматриваемы относительно законовъ осмотическаго давленія и дѣйствующихъ массъ совершенно такъ же, какъ и другія вещества. Благодаря этому всѣ свойства растворовъ солей удалось подвести подъ законы химической механики, и явилась возможность объясненія многочисленныхъ фактовъ, которые до того времени, хотя и были извѣстны, но которые были заре-

гистрированы только въ анналахъ науки, какъ разрозненные единичные случаи. На ряду съ этими общими и теоретическими завоеваніями попутно были достигнуты и практическіе результаты; въ особенности же удалось дать вполне удовлетворительную общую теорію реакцій, служившихъ въ *аналитической химіи* только для качественного и количественнаго опредѣленія веществъ.

Но и объ этихъ успѣхахъ можно дать лишь приблизительное представленіе на томъ или другомъ примѣрѣ, такъ какъ фактически въ настоящее время почти вся неорганическаѧ химія является областью приложенія этой части химической механики, *равновѣсій іоновъ* или электрохимическихъ равновѣсій.

Въ качествѣ перваго примѣра, мы рассмотримъ проблему о *силѣ кислотъ и основаній*, которая, какъ это видно изъ историческаго обзора, съ самаго начала занимала центральное мѣсто среди возникавшихъ здѣсь вопросовъ. Мы уже говорили, что Томсенъ впервые научилъ опредѣлять состояніе гомогеннаго раствора, не нарушая равновѣсія, съ помощью термодимическихъ методовъ. Такимъ путемъ онъ установилъ, что, дѣйствительно, существуютъ кислоты неодинаковой силы и что, на примѣръ, соляная кислота по своей силѣ почти вдвое превосходитъ сѣрную кислоту. При этомъ естественно возникъ вопросъ, не зависитъ ли это отъ основанія, съ которымъ кислоты стремятся соединяться, и Томсенъ на основаніи своихъ опытовъ высказался за существованіе такой зависимости. Однако, когда впоследствии подобныя опыты были произведены другими методами, болѣе скорыми и отчасти даже болѣе точными, то оказалось, что эта зависимость отъ основанія только кажущаяся, и что обнаружена она только вследствие особенныхъ усложненій, но что сила кислотъ, какъ это видно изъ неодинаково энергичнаго потребленія кислотъ основаніемъ при одновременномъ дѣйствіи двухъ кислотъ, является специфическимъ свойствомъ кислотъ и не зависитъ отъ основанія.

Въ дальнѣйшемъ выяснилось, что кромѣ того много другихъ формъ проявленія кислотныхъ свойствъ характеризуются тѣми же самыми числами. Однимъ словомъ, оказалось возможнымъ найти и для силъ кислотъ константы подобно тому, какъ это было сдѣлано для ихъ эквивалентныхъ вѣсовъ, и взаимное

сродство между кислотой и основаниемъ можно было выразить произведеніемъ ихъ взаимныхъ силъ аналогично тому, какъ эквивалентный вѣсъ солей, — суммой эквивалентныхъ вѣсовъ кислоты и основанія.

Таково было положеніе дѣла, когда Арреніусъ началъ публиковать свои первыя статьи, которыя позднѣе должны были привести его къ созданію іонной теоріи. Въ этихъ раннихъ работахъ онъ уже предвосхитилъ существенные элементы своей знаменитой теоріи; такъ онъ, между прочимъ, пришелъ къ заключенію, что сила кислотъ и основанийъ должна быть пропорціональна ихъ электропроводности.

Насколько слабо было въ то время (около 1885 г.) знаніе этого послѣдняго свойства, видно изъ того, что Арреніусъ съ трудомъ могъ собрать въ литературѣ полдюжины кислотъ, для которыхъ были установлены обѣ величины, сила и электропроводность. Для этихъ кислотъ указанное предсказаніе соответствовало дѣйствительности, по крайней мѣрѣ, въ томъ, что касалось ихъ послѣдовательности. Но на этомъ дѣло не остановилось. На параллелизмъ между обѣими величинами было обращено вниманіе и съ другой стороны, и вскорѣ оказалось возможнымъ представить свыше тридцати случаевъ, которые ясно показывали, что то общее свойство кислотъ, которое было названо „силой“, въ самомъ дѣлѣ, настолько строго пропорціонально электропроводности, насколько только можно было ожидать.

Но здѣсь возникло новое затрудненіе. Проводимость кислотъ по данному раньше опредѣленію (стр. 117), не является опредѣленной величиной, но измѣняется въ зависимости отъ разжиженія. Это измѣненіе неодинаково для всѣхъ кислотъ; сильныя (или хорошо проводяція, что одно и то же въ смыслѣ сейчасъ указаннаго параллелизма) сохраняютъ свою силу и электропроводность почти независимо отъ разжиженія; слабыя же кислоты въ значительной степени увеличиваютъ ихъ при разжиженіи. При этомъ оказалось, что это увеличеніе во всѣхъ случаяхъ происходитъ по одинаковому закону, такъ какъ вліяніе разжиженія для всѣхъ кислотъ можетъ быть представлено одной единственной кривой въ координатахъ проводимости и разжиженія; необходимо только для каждой кислоты отдѣльно выбирать единицу разжиженія. Другими словами, если установить двѣ кислоты такимъ обра-

зомъ, чтобы онѣ показывали равную проводимость (для чего ихъ разжиженія должны быть взяты соотвѣтственно неодинаковыми), то это равенство остается, если ихъ разжижать или концентрировать дальше въ одинаковомъ отношеніи. Затѣмъ, особый рядъ опытовъ показалъ, кромѣ того, что эти законы существуютъ не только для электропроводности кислотъ, но и вообще для ихъ силы въ вышеуказанномъ смыслѣ. Этого также нужно было ожидать по тѣмъ же самымъ основаніямъ, по которымъ согласно закону объемовъ Ге-Люссака можно было заранѣе предвидѣть приложимость общаго уравненія газовъ (стр. 47).

Для всѣхъ отмѣченныхъ закономерностей сразу нашлось объясненіе, когда Арреніусъ въ 1887 году опубликовалъ свою *теорію электролитической диссоціаціи* (стр. 120). Если разсматривать іоны какъ самостоятельныя вещества, то по законамъ химическаго дѣйствія массъ и химическое равновѣсіе между іонами и недиссоціированной частью какой нибудь кислоты можно представить въ одной формулѣ. Эта формула выражаетъ всѣ тѣ свойства, которыя были найдены опытнымъ путемъ, изученіемъ вліянія разжиженія на проводимость и силу какой нибудь отдѣльной кислоты, равно какъ изученіемъ взаимныхъ отношеній различныхъ кислотъ. Что всѣ кислоты въ извѣстномъ отношеніи имѣютъ общія свойства, на примѣръ, кислый вкусъ и даютъ красное окрашиваніе лакмуса, все это оказалось свойствомъ ихъ общей составной части, *водородъ-іона*; неодинаковая степень, въ которой различныя кислоты, равно какъ и неодинаково разведенныя растворы кислотъ, проявляютъ указанныя общія свойства, или различіе въ ихъ силѣ, вытекаетъ просто изъ ихъ различнаго содержанія свободныхъ водородныхъ іоновъ. Короче говоря, рѣдко встрѣчался такой случай въ исторіи науки, чтобы опытъ и теорія, возникнувши независимо другъ отъ друга, такъ хорошо и строго согласовались, какъ это было въ данномъ случаѣ.

Такіе результаты способны были убѣдить самыхъ невѣрующихъ, и число химиковъ, которые наконецъ стали видѣть въ этихъ изслѣдованіяхъ не простую „теоретическую“ игру мысли, но дѣйствительный и при томъ же весьма крупный экспериментальный вкладъ въ науку, быстро стало расти. Правда, сперва это были почти исключительно молодыя силы,

которыя примкнули къ новому направленію, берущему начало съ 1887 года, общаго года рожденія теорій Вантъ-Гоффа и Аррениуса. Хотя имъ пришлось не такъ плохо, какъ въ свое время Гарвею, отерывшему кровообращеніе, который за свое открытіе, благодаря направленному противъ него активному противодѣйствию со стороны коллегъ, потерялъ свою блестящую практику врача и не могъ склонить къ своимъ воззрѣніямъ ни одного специалиста старше сорока лѣтъ, однако, все таки въ продолженіе нѣсколькихъ лѣтъ происходили довольно ожесточенныя схватки, которыя пришлось вести только для того, чтобы добиться вообще серьезнаго вниманія къ новымъ работамъ. Но наше, болѣе быстро текущее время къ этому отношенію на ряду съ своими недостатками имѣетъ и свои преимущества: теперь уже великому ученому не приходится умирать неизраннымъ, чтобы послѣ его смерти открывалось его твореніе. Хотя еще и теперь обычно требуется нѣкоторое время для признанія существенныхъ завоеваній науки, такъ сказать, „инкубационный“ періодъ, періодъ „прививки“, особенно, разъ дѣло касается не открытій какихъ нибудь новыхъ и поразительныхъ фактовъ, но объясненія съ принципиально новой точки зрѣнія старыхъ и, казалось бы, хорошо знакомыхъ явленій, — и мнѣ приходилось въ теченіе моего историческаго разсказа почти къ каждому такому дару, принесенному человѣчеству, дѣлать замѣчаніе, что въ первое время онъ оставался безъ всякаго вниманія со стороны именно непосредственно заинтересованныхъ лицъ, — то все же этотъ періодъ въ общемъ значительно сократился по сравненію съ прежнимъ, и мы большей частью находимся въ счастливомъ положеніи по отношенію къ нашимъ духовнымъ вождямъ, что, оцѣнивши по достоинству ихъ заслуги, можемъ еще при жизни выразить имъ свою признательность за оказанную услугу.

Но не одна только проблема средства была рѣшена указаннымъ путемъ, т. е. сдѣлалась доступной вычисленію на основаніи нѣкоторыхъ константъ, но и вся цѣликомъ проблема равновѣсій въ соляхъ. Подобно тому, какъ для силы кислотъ опредѣляющимъ факторомъ явилась концентрація свободнаго водородъ-іона, такъ и для основаній такимъ факторомъ оказалась концентрація гидроксилъ-іона. Наконецъ, для солей, у которыхъ степень диссоціаціи приблизительно оди-

накова, на первый планъ выступаетъ, въ качествѣ рѣшающаго фактора; ихъ *растворимость*, значеніе которой понималъ уже Бертолле.

Естественно теперь спросить, не существуетъ ли перехода отъ солей ко всѣмъ химическимъ соединеніямъ вообще, подобно тому, какъ это было съ соединительными вѣсами (стр. 33). Дѣйствительно, возможно формально установить условія равновѣсія для всѣхъ рѣшительно химическихъ системъ. Но въ то время, какъ для веществъ въ состояніи разведенныхъ растворовъ функція дѣйствующихъ массъ, отъ которой зависитъ равновѣсіе, можетъ быть принята просто пропорціональной концентраціи, для плотныхъ системъ, каковыми являются концентрированные растворы или смѣси чистыхъ веществъ безъ всякаго растворителя, эта функція намъ неизвѣстна. Здѣсь намъ пока еще приходится руководствоваться эмпирическими отношеніями, которыя позволяютъ набросать только относительно грубую схему явленій. Здѣсь передъ нами пока еще поприще для терпѣливаго изслѣдованія, которое снабдитъ насъ необходимымъ матеріаломъ, а затѣмъ, конечно, въ будущемъ создастъ поле и для крупныхъ открытій, которыя дадутъ возможность охватить многочисленныя частности и представить ихъ, какъ отдѣльные случаи общихъ законовъ. Если принять въ соображеніе, что систематическое изслѣдованіе химическихъ равновѣсій производится немногими руками и въ теченіе недолгаго времени, и что въ этой области ни разу еще не была организована такая массовая научная работа, какъ, напримѣръ, въ органической химіи, то мы поймемъ, что ближайшее будущее можетъ принести намъ еще очень крупныя сюрпризы.

Лекція седьмая.

Химическая динамика.

Хотя химическая кинетика или ученіе о скоростяхъ химическихъ процессовъ охватываетъ явленія болѣе общаго характера, нежели ученіе о химическихъ равновѣсіяхъ, тѣмъ не менѣе статика въ химіи, какъ и въ механикѣ, развилась гораздо раньше, чѣмъ соотвѣтствующая динамика. Въ обоихъ случаяхъ это зависитъ отъ того, что изученіе явленій во

времени относится къ той ихъ стадіи, когда они еще совершаются, что, конечно, представляется болѣе сложнымъ, нежели изученіе статики, которая исходитъ изъ того, что уже совершилось.

Впрочемъ, первая попытка понять въ закономѣрной формѣ и измѣняющіеся химическіе процессы восходитъ къ очень раннему періоду нашего историческаго развитія. Она связана съ именемъ Г. Ф. Венцеля, который, какъ мы видимъ, и самъ по собѣ заслуживаетъ почетнаго мѣста въ наукѣ, не пуждался въ приписываніи, хотя и безъ его вины, непрінадлежащаго ему закона эквивалентныхъ количествъ (стр. 32).

Уже по поводу закона дѣйствующихъ массъ пришлось указать замѣчательную мысль Венцеля—измѣрять скорость дѣйствія различныхъ кислотъ на металлы при условіи одинаковой формы и одинаковой поверхности металловъ, и на основаніи этого выводить заключенія о силѣ или сродствѣ кислотъ. Было также отмѣчено, насколько вѣрно и рационально Венцель сумѣлъ конять условія предлагаемаго имъ опыта. Но къ сожалѣнію исторія сохранила только идею, но не выполненіе ея. Тщетно просматривалъ я сочиненіе Венцеля съ цѣлью найти, не производилъ ли онъ дѣйствительныхъ измѣреній по свосму способу, однако ничего не нашелъ. Слѣдовательно, приходится предположить, что, хотя Венцель, можетъ быть, я ставилъ опыты, но они давали несогласные между собой результаты или не отвѣчали его ожиданіямъ, а потому онъ отказался отъ публикованія ихъ. Вѣдь мы знаемъ, что даже теперь еще проблема растворенія металловъ въ разведенныхъ кислотахъ не можетъ считаться разрѣшенной въ кинетическомъ смыслѣ и что здѣсь нужно выяснитъ нѣкоторыя общія отношенія, которые до сихъ поръ еще въ точности не установлены.

Послѣ такого многообѣщавшаго начала, которое пуждалось только въ экспериментальной разработкѣ, чтобы очень скоро дать результаты, наступила очень длинная пауза, прерванная лишь однимъ единичнымъ замѣчаніемъ теоретическаго характера. Въ *Statique chimique* Бертолле имѣется указаніе на медленно идущіе химическіе процессы, какъ на распространеніе („Fortpflanzung“) химическихъ реакцій, которое ставится въ параллель съ распространеніемъ теплоты. Замѣчательна

параллель, которую Бертолле проводит между разсматриваемыми имъ химическими процессами и потерей теплоты через лучеиспусканіе (въ теоріи, такъ называемой, внешней теплопроводности). Для этого процесса Ньютоуъ установилъ законъ, по которому излучаемое количество тепла пропорціонально имѣющейся разности температуръ, откуда путемъ математическаго анализа вытекаетъ, что скорость охлажденія пропорціональна логарифму времени. Это и есть формально законъ простѣйшихъ химическихъ процессовъ, если проводить параллель между скоростью реакцій и скоростью охлажденія. Однако, у Бертолле еще не имѣется общаго опредѣленія понятія о скорости реакцій, и только спустя пятьдесятъ лѣтъ это понятіе было введено въ химію.

Мы имѣемъ въ виду опять таки одну фундаментальную работу, принадлежащую одному, въ дальнѣйшемъ оставшемуся совершенно неизвѣстнымъ, ученому, по имени Вильгельми. Ничто такъ ясно не характеризуетъ молодой возрастъ общей химіи, въ качествѣ признанной науки, какъ это малое знакомство съ ея великими именами. Въ то время, какъ основатели астрономической науки являются вполне общеизвѣстными личностями, и незнаніе такихъ именъ, какъ Коперникъ, Кеплеръ и Ньютонъ, считается признакомъ почти невообразимаго невѣжества, имена Рихтера, Венцеля, Вильгельми остаются неизвѣстными, и „образованный человѣкъ“ отвернулся бы со смѣхомъ или съ раздраженіемъ, если бы къ нему предъявили требованіе знать что нибудь объ этихъ именахъ. Да, приходится даже высказать опасеніе, что, пожалуй, найдется не мало дѣльных химиковъ, которые считаютъ себя хорошими знатоками своей специальности и даже признаются таковыми, и которые тѣмъ не менѣе оказались бы въ затрудненіи, если бы имъ стали говорить о гениальной остротѣ мысли одного или о фундаментальной работѣ другого.

Вильгельми былъ физикъ изъ кружка молодого физическаго общества въ Берлинѣ; къ этому кружку принадлежали Гельмгольцъ, Брюкке, Видсманнъ, Магнусъ и другіе, которые очень много сдѣлали для позднѣйшаго развитія физики въ Германіи. Вильгельми былъ богатый человѣкъ, просто любившій науку; онъ не принадлежалъ къ числу профессоровъ какого нибудь университета, а только

охотно употреблялъ свои средства на приобретение новыхъ и интересныхъ аппаратовъ. Такъ, между прочимъ, онъ приобрѣлъ поляриметръ, примѣненіе котораго для опредѣленія концентрации сахарныхъ растворовъ въ то время только что было указано продолжительными и многосторонними изслѣдованіямъ французскаго физика Біо (Biot, 1774—1862). Біо въ одной работѣ, произведенной совместно съ Berzoz показавъ, что превращеніе тростниковаго сахара въ другіе виды сахара (инвертированный сахаръ) можетъ быть прослѣжено, безъ всякаго нарушенія реагирующей системы, однимъ только наблюденіемъ оптическаго вращенія раствора, подкисленнаго кислотой, и кромѣ того указавъ на то значеніе, которое могло бы имѣть детальное изученіе этихъ процессовъ. Вильгельми съ помощью своего прекраснаго новаго аппарата познакомился съ этими замѣчательными процессами и при математическомъ и теоретическомъ складѣ своего ума сейчасъ же воспользовался случаемъ для того, чтобы такимъ удобнымъ и приятнымъ путемъ проникнуть въ совершенно невѣдомую область. Разумѣется, для этой цѣли ему пришлось сначала проложить путь, что онъ и сдѣлалъ, предпринявши выработку необходимыхъ понятій.

Намъ въ настоящее время представляется весьма легкимъ открыть такимъ путемъ законы инверсія сахара; стоитъ только прослѣдить зависимость между скоростью реакціи и количествомъ сахара, и дѣлу конецъ. Но при этомъ не принимается во вниманіе, что самое понятіе о скорости реакцій еще не было выработано, и что оно могло быть создано лишь путемъ извѣстнаго предугадыванія тогда еще неизвѣстныхъ фактовъ. Подобно тому, какъ химикъ, который изслѣдуетъ на новыя вещества какую нибудь естественную или полученную при химической реакціи смѣсь, или желаетъ синтезировать еще неизвѣстное ему вещество, долженъ вести свою работу, принимая въ расчетъ возможные свойства новаго соединенія, котораго онъ пока не знаетъ, такъ и теоретикъ долженъ заняться образованіемъ понятій въ новой области раньше, чѣмъ онъ знаетъ, окажется ли вновь создаваемое понятіе наиболѣе цѣлесообразнымъ. Чрезвычайная даровитость, обыкновенно называемая геніальностью, и заключается именно въ томъ, что геніальный человекъ сразу, т. е. инстинктивно, выбираетъ такіе приемы, которые самымъ прямымъ путемъ

приводить къ неизвѣстной еще цѣли. Фактически этотъ химическій и вообще научный инстинктъ состоитъ въ заключеніяхъ по аналогіи, подробности которыхъ не доходятъ до сознанія изслѣдователя. Что такія психическія операціи не только возможны, но и очень часто имѣютъ мѣсто, а потому являются важными, въ этомъ можно убѣдиться, взявши какую угодно сферу духовной дѣятельности человѣка. Если талантливый художникъ рѣшаетъ поставленную природой задачу — получить опредѣленный тонъ путемъ смѣшиванія своихъ красокъ, — то онъ не говоритъ, наприимѣръ: для этого я долженъ взять красную охру съ ультрамариномъ и бѣлила, но его кисть просто направляется безъ дальнѣйшихъ разсужденій въ соответствующія краски, и онъ производитъ смѣшиваніе, думая въ то же время, можетъ быть, о совершенно постороннихъ вещахъ. Точно также у изслѣдователя при содѣйствіи хорошей и быстро воспроизводящей памяти (безъ которой совершенно немислимъ плодотворный изслѣдователь) накаплиются опытные выводы, отдѣльныя стадіи которыхъ совсѣмъ не входятъ въ сознаніе, и результатомъ которыхъ является не мысль, но непосредственно производимая экспериментальная операція.

Поэтому и въ настоящемъ случаѣ, мы должны признать, что существенная часть умственной работы, связанной съ открытіемъ основнаго закона химической кинетики, состояла въ созданіи цѣлесообразнаго основнаго понятія, понятія о скорости реакціи. Подъ химической скоростью въ данномъ случаѣ понимаютъ отношеніе между измѣненіемъ *концентраціи* и требуемымъ для этого временемъ. Обычное же опредѣленіе говоритъ объ отношеніи превращеннаго *количества вещества* къ времени. Но въ такомъ случаѣ очевидно, что, если мы раздѣлимъ реагирующую систему на двѣ части въ отношеніи 1 : 3, то скорость во второй части должна быть въ три раза больше, чѣмъ въ первой, потому что за то же самое время въ ней превратится втрое большее количество, что, конечно, не имѣло въ виду вышеприведенное опредѣленіе. Такимъ образомъ, очевидно, нужно подразумѣвать *относительныя* количества, т. е. количества, отнесенныя къ какой нибудь единицѣ. Наиболее цѣлесообразной такой единицей служить единица *объема*. Уже Вендель ясно понялъ вліяніе объема, высказавши положеніе, по которому при про-

чихъ равныхъ условіяхъ дѣйствующее вещество требуетъ для одинаковаго дѣйствія большаго въ томъ же самомъ отношеніи времени, въ какомъ вещество разжижается.

Точно такое же положеніе Вильгельми примѣнилъ и къ изслѣдованному имъ процессу, инверсіи тростниковаго сахара. Онъ допустилъ, что въ постоянномъ объемѣ подкисленнаго раствора сахара скорость превращенія пропорціональна концентраціи еще неизмѣннаго сахара, такъ что превращаемое въ единицу времени количество сахара пропорціонально наличному въ каждый моментъ количеству или, другими словами, *въ единицу времени превращается постоянно одинаковая доля наличнаго количества*. Если назвать Z концентрацію сахара, имѣющуюся въ данное время T , а черезъ dZ —количество сахара, превращеннаго въ теченіе промежутка времени dT , то смыслъ этого допущенія выразится уравненіемъ

$$dZ/dT = kZ,$$

гдѣ k —постоянная; она зависитъ отъ различныхъ условій, которыя принимаются неизмѣняющимися во время процесса.

При сравненіи произведенныхъ опредѣленій съ этимъ уравненіемъ получило превосходное совпаденіе; даже медленное измѣненіе температуры во время опыта можно было замѣтить по соответствующему измѣненію скорости реакціи.

Вильгельми сейчасъ же поставилъ вопросъ, имѣетъ ли закономѣрность, найденная при инверсіи сахара, общій характеръ. Онъ отвѣтилъ утвердительно; въ самомъ дѣлѣ, въдѣ при составленіи уравненія реакціи не были сдѣланы какія либо особенныя предположенія, которыя были бы связаны, на примѣръ, съ особеннымъ характеромъ изслѣдуемаго процесса, но было допущено только одно, что скорость реакціи связана съ реагирующимъ веществомъ простѣйшей, какую только можно представить, зависимостью; именно, что скорость пропорціональна концентраціи вещества. Это есть то самое допущеніе, которое Венцель сдѣлалъ на сто лѣтъ раньше, но, къ сожалѣнію не подтвердилъ экспериментальнымъ путемъ. Такъ какъ Венцель имѣлъ въ виду совсѣмъ другіе процессы, а не инверсію сахара, въ то время еще совершенно невѣстную, то отсюда ясно видна широта его предположенія.

Если задать вопрос, почему эта простая вещь требовала столько времени для того, чтобы вообще быть открытой, то наиболее подходящей отвѣтъ будетъ тотъ, что въ теченіе всего промежутка времени научную химию занимали по существу другіе вопросы и другія задачи. Въ этотъ періодъ господствовало другое направленіе мысли и работы, въ которомъ воспитывались химики того времени; еще и теперь многу серьезному изслѣдователю, который сталъ крупной величиной, при работѣ въ извѣстномъ направленіи, только это направленіе и кажется настоящей или чистой химіей, тогда какъ разработкѣ проблемъ въ родѣ той, о которой идетъ рѣчь, по его мнѣнію, хотя и можетъ быть оказана благосклонное вниманіе и отведено извѣстное мѣсто въ обширной области человѣческаго знанія, однако подь строгимъ условіемъ, чтобы духъ чистой химіи не осквернялся такимъ постороннимъ матеріаломъ.

Другую причину медленнаго развитія этого вопроса слѣдуетъ искать въ томъ обстоятельстве, что въ прежнія времена изучались почти исключительно реакціи между *солями*, а эти реакціи протекаютъ такъ быстро, что ихъ скорость и до сихъ поръ еще не удалось измѣрить. Только органическая химія принесла болѣе близкое знакомство съ медленно совершающимися процессами. Въдѣ вся препаративная техника органической химіи характеризуется приемами, которые были направлены на то, чтобы путемъ повышенія температуры усиливать скорости реакцій, устраняя въ то же время испареніе большей частью летучихъ веществъ. Такъ, не только Вильгельми произвелъ свою основную работу на одномъ изъ процессовъ органической химіи, но и въ дальнѣйшемъ, какъ мы увидимъ, изъ этой области было взято значительное большинство другихъ примѣровъ, на изученіи которыхъ развивалась эта проблема. Въ самомъ дѣлѣ, среди неорганическихъ реакцій могутъ быть указаны почти исключительно только окислительныя и восстановительныя процессы, для которыхъ можно подыскать настолько умѣренные скорости, что изслѣдованіе ихъ въ смыслѣ химической кинетики становится возможнымъ.

Если, съ другой стороны, попытаться составить себѣ представленіе о томъ, какое значеніе могло бы имѣть болѣе точное знаніе законовъ скоростей въ химическихъ реакціяхъ,

то на ряду съ обширнѣмъ научнымъ интересомъ, присущимъ всякому точному знанію естественныхъ процессовъ, необходимо отиѣтитя еще слѣдующія соображенія. Во-первыхъ, знаніе законовъ скоростей реакцій имѣеть громадное значеніе для *техники*, такъ какъ только при такомъ знаніи возможно систематически управлять примѣняемыми процессами, которые въ концѣ концовъ всѣ протекають во времени. Особенно важно это для *медленныхъ* реакцій, чтобы тамъ, гдѣ это возможно, ускорять ихъ теченіе, потому что время—деньги и въ химической промышленности, какъ и во всякой другой. Во-вторыхъ, *организация живыхъ существъ* въ основѣ сводится прежде всего къ взаимному регулированію теченія химическихъ реакцій. Въдѣ известно, что химическая энергія есть та форма, въ которой всѣ организмы содержатъ въ запасѣ утилизируемую ими энергію; вся дѣятельность организмовъ сводится, слѣдовательно, къ тому, что они превращають химическую энергію съ опредѣленной скоростью, которая соотвѣтствуетъ какъ разъ имѣющейся въ данный моментъ цѣли, въ другія формы энергіи. Какое важное значеніе имѣеть именно строгое регулированіе скорости реакцій, это видно изъ тѣхъ сложныхъ приспособленій, которыми обладаютъ, въ цѣляхъ поддержанія постоянной температуры, какъ разъ наиболѣе высоко развитые организмы, два высшихъ класса позвоночныхъ животныхъ. Это постоянство температуры, для поддержанія котораго у высшихъ организмовъ тратится наибольшая часть химической энергіи ихъ пищи, и которое, однако, какъ показываетъ существованіе холоднокровныхъ, вовсе не является абсолютно необходимымъ для жизни вообще, должно, очевидно, имѣть особено важное значеніе для высшихъ функцій. Я вижу это значеніе ни въ чемъ другомъ, какъ въ томъ, что, благодаря высокой и постоянной температурѣ, теченіе химическихъ процессовъ во всѣхъ разнообразныхъ органахъ складывается и поддерживается на вполнѣ опредѣленныхъ, наиболѣе цѣлесообразныхъ скоростяхъ. Новѣйшія изслѣдованія въ самыхъ различныхъ областяхъ показали, что всякаго рода реакцій, происходящія въ организмахъ, ритмическіе удары сердца, не меньше, чѣмъ ассимиляція углекислоты, въ смыслѣ своихъ скоростей стоятъ въ той же самой зависимости отъ температуры, въ какой и химическія реакцій въ нашихъ лабораторныхъ опытахъ. Это

вліяніе температуры на скорость реакцій чрезвычайно велико. Въ самомъ дѣлѣ, едва ли есть какая нибудь другая величина, которая такъ сильно измѣняется отъ температуры, какъ скорость химическихъ реакцій: повышеніе на десять градусовъ обыкновенно увеличиваетъ ее вдвое, тогда какъ, напримеръ, объемъ газа, который также вѣдь очень замѣтно подчиняется вліянію температуры, отъ такого же повышенія температуры измѣняется лишь на нѣсколько процентовъ и для увеличенія объема газа только въ два раза требуется повышеніе температуры на 273° .

Ислѣдованіе Вильгельми сначала не обратило на себя никакого вниманія, что намъ приходилось отмѣчать уже не разъ, говоря о такихъ работахъ, хотя оно было опубликовано въ очень распространенномъ журналѣ Поггендорфа, *Annalen der Physik*, который въ то время еще назывался *Annalen der Physik und Chemie*. Не знали его или не указывали и позднѣйшіе ислѣдователи, работавшіе надъ подобными проблемами, и только въ самое недавнее время, послѣ того, какъ эта отрасль знанія настолько развилась, что стали интересоваться и ея исторіей, была открыта названная фундаментальная работа. Кто знаетъ, пожалуй, въ какомъ нибудь никогда нечитанномъ томѣ какой либо академіи или естественно-историческаго общества впоследствии еще будутъ найдены подобныя забытыя ислѣдованія, которыя, можетъ быть, прибавятъ новую главу къ исторіи химической кинетики.

Продолжая нашъ историческій очеркъ, намъ слѣдуетъ прежде всего назвать одну работу, которая въ свое время также была забыта и открыта лишь впоследствии. Она разбираетъ тотъ же самый случай, что и Вильгельми, именно, инверсію тростниковаго сахара; но опредѣленія въ ней были произведены химическимъ путемъ (дѣйствіемъ Фелинговой жидкости). Авторами были Левенталь и Ленсенъ; они опубликовали свою работу въ *Journal für praktische Chemie*, но встрѣтили столько же вниманія, сколько и Вильгельми. Не выдвинули замѣтно ихъ и другія, принадлежащія имъ научныя ислѣдованія. Работа ихъ въ теоретическомъ отношеніи не стоитъ на той высотѣ, какъ работа Вильгельми, такъ какъ ими не было сдѣлано попытки къ установленію общаго закона скоростей реакцій. Но, за то у нихъ мы па-

ходимъ очень много отдѣльныхъ фактовъ, касающихся дѣйствія различныхъ кислотъ и различныхъ другихъ прибавляемыхъ веществъ на тростниковый сахаръ. Чтобы получить сравнимые результаты, изслѣдователи всегда ставили *параллельные опыты*, причежъ они начинали изслѣдуемую реакцію одновременно съ нормальной и прерывали обѣ ихъ въ одно и тоже время: опытъ, въ которомъ инвертировалось большее количество сахара, заключалъ въ себѣ болѣе дѣятельную комбинацію.

Только лишь третья по счету работа возбудила вниманіе специалистовъ настолько, что уже скоро послѣ опубликованія она была признана, какъ заслуживающая свое мѣсто въ наукѣ.

Это слѣдовало приписать какъ имени передового изслѣдователя, такъ и объекту, съ которымъ была произведена работа. Этотъ изслѣдователь былъ М. Бертелло (M. Berthelot, род. 1827 г.); который уже сдѣлался извѣстенъ цѣлымъ рядомъ важныхъ изслѣдованій въ области органической химіи; работа, о которой здѣсь идетъ рѣчь, была произведена совместно съ Пеанъ де сантъ Жиллемъ (Pean de st. Gilles). Материаломъ, съ которымъ были произведены наблюденія, послужило соединеніе органическихъ кислотъ съ алкоголями, т. е., реакція образованія сложныхъ эфировъ, которая для ранней исторіи органической химіи имѣла то же самое значеніе, что и образованіе солей для исторіи неорганической химіи. Статьи, въ которыхъ были изложены весьма обширныя изслѣдованія названныхъ авторовъ, появились 1862 и 1863 годахъ.

Если смѣшать какую нибудь кислоту, на примѣръ, уксусную съ алкоголемъ, на примѣръ, съ этиловымъ, то, несмотря на формальное сходство образованія сложныхъ эфировъ съ образованіемъ солей, они ведутъ себя совсѣмъ не такъ, какъ кислота и основаніе. При обыкновенной температурѣ въ первое время вообще нельзя замѣтить никакой реакціи, и только очень медленно кислота начинаетъ исчезать, образуя эфиръ, что можно констатировать, титруя смѣсь щелочью. Если поддерживать постоянную температуру, то процессъ идетъ, постепенно замедляя темпъ въ теченіе многихъ лѣтъ, и асимптотически приближается къ нѣкоторому состоянію равновѣсія, при которомъ приблизительно двѣ трети названныхъ

веществъ (если они были взяты первоначально въ эквивалентныхъ количествахъ) превращено въ сложный эфиръ и воду, а послѣдняя треть осталась безъ измѣненія. Такое состояніе въ дальнѣйшемъ остается неизмѣннымъ.

Если произвести тотъ же самый опытъ при болѣе высокой температурѣ, то онъ идетъ подобнымъ же образомъ, только соотвѣтственно *скорѣе*. Положеніе равновѣсія, при которомъ прекращается дальнѣйшая реакція, почти не зависитъ отъ температуры. Напротивъ того, на нее вліяетъ природа реагирующихъ веществъ, такъ что существуютъ опредѣленные соотношенія съ конституціей соединеній. Впрочемъ, это касается стехіометріи, а не химической кинетики.

Какъ можно видѣть, здѣсь мы имѣемъ гораздо болѣе сложный случай, нежели инверсія тростниковаго сахара. Последняя происходитъ при такихъ обстоятельствахъ, что измѣненіе количества сахара, а слѣдовательно, и концентрація его представляютъ собой *единственное* измѣненіе, которое имѣетъ мѣсто въ теченіе всей реакціи или съ которымъ приходится считаться¹⁾. Кроме того, процессъ практически идетъ *до конца*, и образовавшіеся продукты въ условіяхъ опыта не могутъ обратно соединяться, давая исходное вещество. При образованіи же сложнаго эфира, во-первыхъ, рѣчь идетъ о *двухъ* веществахъ, кислотѣ и спиртѣ, которые исчезаютъ при реакціи, и поэтому концентрація ихъ одновременно измѣняется. Затѣмъ, реакція никогда не бываетъ полной, но останавливается раньше, чѣмъ израсходуется все количество исходныхъ веществъ. Это зависитъ отъ того, что сложный эфиръ и вода, какъ опредѣленно доказали Бертло и Пеланъ де ст. Жилья, производятъ при тѣхъ же самыхъ условіяхъ *противоположную* реакцію, именно, образованіе кислоты и спирта, такъ что, вмѣсто одного процесса, приходится считаться съ двумя противоположными.

Изъ двухъ новыхъ проблемъ, которыя такимъ образомъ

¹⁾ Химически процессъ выражается уравненіемъ: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$, въ которомъ образующіяся $C_6H_{12}O_6$ съ правой стороны обозначаютъ равныя части декстрозы и левулезы. При этомъ, разумѣвая, вмѣстѣ съ тростниковымъ сахаромъ исчезаетъ еще и вода, но измѣненіе ея количества настолько незначительно, что вопросъ объ измѣреніи его является несущественнымъ, такъ какъ работа ведется большей частью въ разведенныхъ растворахъ.

здѣсь возникли, по существу правильно была разрѣшена только одна. Бертло допустилъ, что, если два различныхъ вещества одновременно измѣняютъ въ процессѣ свою концентрацію, то для скорости реакціи имѣетъ значеніе какъ одна, такъ и другая концентрація, и поэтому онъ предположилъ, что скорость пропорціональна произведенію *обѣихъ концентрацій*. Предположеніе оказалось совершенно вѣрнымъ, и было вполне логично распространять это положеніе въ такомъ смыслѣ, что, если какое нибудь число различныхъ веществъ участвуетъ въ реакціи, какъ выше указано, измѣняя одновременно свою концентрацію, то скорость опредѣляется произведеніемъ *перемѣнныхъ концентрацій*. Это также оказалось вѣрнымъ. Напротивъ того, пока еще не удалось удовлетворительнымъ образомъ формулировать тотъ фактъ, что въ одно и то же время возможны (и, вѣроятно, происходятъ) двѣ противоположныя реакціи.

Центръ тяжести только что указанныхъ работъ главнымъ образомъ лежитъ въ экспериментальной части, которая заключаетъ въ себѣ очень богатый и разнообразный числовой матеріалъ. Такимъ образомъ, эти изслѣдованія сдѣлались цѣнными постольку, поскольку позднѣйшіе теоретики базировали на нихъ свои вычисленія.

Изъ нихъ я назову троицхъ, которые всѣ работали независимо другъ отъ друга и пришли къ одинаковымъ результатамъ. Это были англичане Гаркуръ и Эссонъ, норвежцы Гульдбергъ и Вааге и голландецъ I. X. Вантъ-Гоффъ.

Работы Гаркура и Эссона, опубликованныя въ 1866 году, отличаются высокой степенью самостоятельности. Онѣ касаются реакцій изъ области неорганической химіи: окисленіе іодистаго водорода перекисью водорода и щавелевой кислоты марганцовокислымъ калиемъ. При этомъ мастерски были выяснены сложныя отношенія въ этихъ реакціяхъ. Существенно важный успѣхъ, достигнутый этой работой, равно какъ и работами другихъ названныхъ изслѣдователей заключается въ установленіи того, что, если между имѣющимися веществами возможно нѣсколько различныхъ реакцій, то каждая изъ нихъ совершается такъ, какъ будто бы она происходила только одна, соответственно каждой изъ концентрацій участвующихъ веществъ. Такъ какъ при та-

кихъ условіяхъ различныя концентраціи зависятъ въ одно и то же время отъ нѣсколькихъ процессовъ, то числовыя отношенія будутъ, конечно, довольно сложны, но само основное положеніе остается всегда однимъ и тѣмъ же и выражаетъ, дѣйствительно, простѣйшее допущеніе, какое только можно сдѣлать при данныхъ условіяхъ.

Гульдбергъ и Вааге разработали свою теорію скоростей реакцій въ непосредственной связи съ установленнымъ ими и экспериментально провереннымъ закономъ химическаго дѣйствія массъ при равновѣсїи (стр. 143). Въ ихъ работѣ эта важная связь между двумя областями была впервые ясно установлена: химическое равновѣсіе можно представлять себѣ, какъ результатъ двухъ противоположныхъ теченій реакціи, и если концентраціи участвующихъ веществъ установились такимъ образомъ, что вслѣдствіе одной реакціи *производится* столько же продуктовъ, сколько потребляется ихъ вслѣдствіе противоположной реакціи, то дальше не происходитъ никакого измѣненія концентрацій, и такимъ образомъ достигается состояніе, независимое отъ времени, т. е. равновѣсіе. Слѣдовательно, химическое равновѣсіе является *динамическимъ*, а не *статическимъ*. Это воззрѣніе въ дальнѣйшемъ постоянно находило подтвержденіе. Правда, Гульдбергомъ и Вааге оно было высказано не первыми, но за то впервые было примѣнено къ химической кинетицѣ.

Та же точка зрѣнія находитъ особенно ясное выраженіе въ работѣ Вантъ-Гоффа, появившейся нѣсколько позднѣе. Въ то время, какъ Гульдбергъ и Вааге еще представляютъ, что какъ скорость реакціи, такъ и равновѣсіе, обуславливаются химическими „силами“, отъ которыхъ оба явленія зависятъ одинаковымъ образомъ, Вантъ-Гоффъ разсматриваетъ равновѣсіе болѣе свободно отъ гипотезъ и ближе къ существу дѣла, какъ прямое слѣдствіе имѣющихся противоположно направленныхъ скоростей реакцій.

Этимъ прежде всего были положены теоретическія основанія химической кинетики. Какъ обыкновенно въ такихъ случаяхъ, примѣры, на которыхъ наиболѣе ясно обнаружился эти основанія, были найдены лишь позднѣе. Сперва казалось, что они встрѣчаются лишь рѣдко, но скоро быхъ собранъ обильный матеріалъ, въ особенности благодаря развитію физикохимическихъ методовъ измѣренія, при которыхъ

возможно проникнуть въ состояніе химическихъ системъ самымъ разнообразнымъ путемъ, не нарушая при этомъ самого состоянія этихъ системъ. Такъ какъ кромѣ того изслѣдованія направлены были большей частью на тѣ случаи, въ которыхъ скорость реакціи настолько незначительна, что для наступленія измѣримыхъ измѣненій нужны часы, даже дни, то нерѣдко при помощи очень быстро производимыхъ химическихъ анализовъ удается дѣлать достаточно точныя опредѣленія, хотя существующія условія при этомъ нарушаются. Напримеръ, необходимыя данныя относительно образованія сложныхъ эфировъ получаютъ просто, опредѣляя содержаніе кислоты въ растворахъ титрованіемъ щелочью. Разумѣется, образованіе (или разложеніе) эфира происходитъ и во время титрованія, и избытокъ щелочи омыляетъ присутствующій эфиръ, при чемъ сама щелочь нейтрализуется. Но оба процесса происходятъ такъ медленно, что не только ничуть не мѣшаютъ опредѣленію, но даже не затрудняютъ его сколько-нибудь замѣтнымъ образомъ.

Если мы вспомнимъ изъ послѣдней лекціи, что законъ дѣйствующихъ массъ въ химическихъ равновѣсіяхъ не только является результатомъ непосредственнаго наблюденія, но въ общемъ видѣ можетъ быть выведенъ, при посредствѣ законовъ газовъ и растворовъ, изъ самаго достовѣрнаго знанія, какими мы обладаемъ, именно, изъ двухъ *основныхъ началъ энергетики*, то мы не можемъ не спросить, соблюдается ли тоже самое и для законовъ химической кинетики. Къ сожалѣнію отвѣтъ на это долженъ быть по существу отрицательный. Правда, общая форма закона дѣйствующихъ массъ кинетики стоитъ въ связи съ такимъ же закономъ статики и при томъ постольку, поскольку всякое статическое состояніе можно представлять себѣ, какъ результатъ противоположныхъ реакцій съ одинаковой скоростью, и поскольку соответствующій законъ долженъ управлять скоростями и равновѣсіями при различныхъ концентраціяхъ. Но всякое динамическое равновѣсіе опредѣляется отношеніемъ *двухъ* противоположныхъ реакцій, т. е. одна изъ двухъ скоростей могла бы имѣть какое угодно значеніе, и всетаи другой можно было бы придать такое значеніе, чтобы сохранилось предписываемое соотношеніе между обѣими. Слѣдовательно, оба основныя начала энергетики могутъ только опредѣлять

такія *отношенія*, но не отдѣльныя значенія скоростей; что касается до послѣднихъ, то здѣсь прежде всего господствуетъ безпредѣльная свобода.

Можно, впрочемъ, указать еще нѣкоторыя ограничивающія условія, связанныя съ тѣми относительными величинами. Такъ, наприимѣръ, мы должны допустить, что если абсолютная величина одной скорости испытываетъ вліяніе какого нибудь обстоятельства, то въ такой же степени этому вліянію подвергается, въ условіяхъ равновѣсія, и противоположная реакція. Допустимъ, что температура оказываетъ на реакцію вліяніе въ очень сильной степени, тогда нужно ожидать, что и противоположная реакція подчиняется соответствующимъ образомъ этому вліянію. Дѣйствительно, какъ извѣстно, вліяніе температуры на *равновѣсіе* большей частью не очень велико, по крайней мѣрѣ несравненно меньше, чѣмъ на абсолютную величину скорости. Кромѣ того его можно заранѣе вычислить энергетически, такъ какъ равновѣсіе съ повышеніемъ температуры вполне опредѣленнымъ образомъ перемѣщается въ сторону той реакціи, которая происходитъ съ поглощеніемъ тепла. Такимъ образомъ, если эти данныя, касающіяся равновѣсія, извѣстны или же выведены энергетически изъ другихъ, то на основаніи одной скорости всегда можно вычислить другую. Но дальше этого возможность вычисленія не идетъ, и, слѣдовательно, здѣсь имѣется пунктъ, гдѣ могутъ сказываться совершенно иныя вліянія, чѣмъ тѣ, которыя опредѣляютъ равновѣсіе и его измѣненія.

Это обстоятельство слѣдуетъ имѣть въ виду, когда изслѣдуютъ абсолютныя значенія скоростей реакціи. Если дѣло идетъ о какомъ нибудь процессѣ, который, говоря практически, совершается вообще только въ одномъ направленіи, то отпадаетъ и возможность, а вмѣстѣ съ тѣмъ и необходимость такъ или иначе принимать во вниманіе скорость противоположной реакціи, и тѣмъ самымъ исчезаетъ указанное энергетическое устанавливаніе некоей величины. Поэтому нѣтъ ничего удивительнаго въ томъ, что мы можемъ встрѣтиться съ такими обстоятельствами, которыя, хотя и не производятъ сколько нибудь значительной работы, тѣмъ не менѣе могутъ измѣнить въ необычайной степени скорость реакціи. Какъ разъ эти факторы, не стоящіе въ какомъ либо отношеніи съ производимой работой, наприимѣръ, присутствіе

незначительныхъ количествъ веществъ, не входящихъ въ реакцію, издавна возбуждали изумленіе тѣхъ, кому приходилось случайно видѣть такія вліянія, и соответствующія явленія долгое время разсматривались, какъ нѣчто удивительное и стоящее въ противорѣчіе съ апіорными предположеніями, пока общее, только что изложенное воззрѣніе не лишило ихъ таинственности и не подготовило пути для объясненія этихъ явленій.

Дѣло идетъ здѣсь о такъ наз. *каталитическихъ* процессахъ. Еще нѣсколько лѣтъ тому назадъ каждый химикъ, отваживавшійся употребить слово каталитическій, навлекалъ на себя упрекъ въ ненаучности, который выдвигался тѣмъ съ большей готовностью, чѣмъ меньше смыслилъ въ дѣлѣ самъ порицавшій. Въ настоящее время дѣло существенно измѣнилось, и долго бывшее подъ запрещеніемъ слово правильно употребляется, какъ всякій другой научный терминъ, получившій свое ясное опредѣленіе и свое нормальное содержаніе.

Исторія этого вопроса начинается довольно давно: еще въ началѣ девятнадцатаго столѣтія аптекарь Кирхгофъ въ С.-Петербургѣ сообщалъ, что крахмаль отъ випяченія съ разведенными кислотами переходитъ сначала въ „гумми“ (декстринъ), а затѣмъ въ сахаръ. Не говоря уже о техническомъ интересѣ, который возбуждало это открытіе, такія явленія были въ то время совершенно не извѣстны. Дѣло въ томъ, что Кирхгофъ отмѣтилъ также, что при этомъ употребляемая кислота не испытываетъ никакого измѣненія; ее можно обратно получить изъ сахаристой жидкости въ первоначальномъ количествѣ. Кромѣ того, при реакціи не выдѣляется никакого газа и не поглощается кислородъ, потому что превращеніе можно производить въ открытыхъ и въ закрытыхъ сосудахъ. Наконецъ, и вѣсъ образовавшагося сахара оказывается не меньше, чѣмъ вѣсъ взятаго крахмала, скорѣе получается нѣсколько больше, однако при сиропообразной консистенціи сахара этого нельзя было, какъ слѣдуетъ, установить.

Сомнѣнія, возникшія вначалѣ относительно правильности этого сообщенія, скоро разсѣялись, потому что опыты были много разъ повторены съ тѣмъ же результатомъ. Было найдено также, что природа кислоты, хотя и не безусловно, но

все же играетъ известную роль, что, хотя, напримѣръ, сахаръ и получается такъ же хорошо при помощи соляной кислоты, какъ и при помощи сѣрной, но фосфорная кислота дѣйствуетъ уже гораздо слабѣе, а съ уксусной кислотой и совсѣмъ не удавалось получить сахара. Съ другой стороны, крахмалъ постепенно превращается уже при долгомъ кипяченіи съ чистой водой, но только въ „гумми“.

Наука въ то время ничего не оставалось, какъ только зарегистрировать эти факты, безъ всякой попытки къ ихъ истолкованію. Промышленность быстро овладѣла этимъ, столь важнымъ въ научномъ отношеніи, открытіемъ и использовала его гораздо раньше, чѣмъ было найдено объясненіе.

Почти десять лѣтъ спустя былъ открытъ и описанъ въ совершенно другой области цѣлый рядъ фактовъ, которые, какъ сначала казалось, не имѣли ничего общаго съ сейчасъ указаннымъ, развѣ только то, что всѣ они являлись столь же непонятными. Французскій химикъ Тенаръ при дѣйствіи различныхъ кислотъ на перекись барія получалъ растворы, которые обнаруживали весьма замѣчательныя свойства. Они не могли принадлежать солямъ перекиси барія, потому что удавалось осадить изъ растворовъ весь барій сѣрной кислотой, такъ что въ растворѣ оставались лишь взятые кислоты, однако тѣ свойства сохранялись по прежнему. Поэтому онъ думалъ, что имѣетъ дѣло съ соединеніями различныхъ кислотъ съ избыточнымъ кислородомъ перекиси барія и, описывая свои наблюденія, вначалѣ полагалъ, что открылъ цѣлый рядъ новыхъ кислотъ, отличавшихся отъ обыкновенныхъ бѣльшимъ содержаніемъ кислорода, но въ остальномъ сходныхъ съ ними по большинству химическихъ реакцій. Въ концѣ концовъ, онъ убѣдился, что новыя особенныя свойства остаются также и въ томъ случаѣ, когда онъ удалялъ изъ растворовъ свободныя кислоты, и такимъ образомъ онъ пришелъ къ открытію *перекиси водорода*, которая образуется при дѣйствіи кислотъ на перекись барія.

Само по себѣ, впрочемъ, не особенно удивительно, что водородъ способенъ давать еще другое соединеніе съ кислородомъ, кромѣ воды. Удивительно было то, что новое соединеніе, само по себѣ довольно постоянное въ своихъ водныхъ растворахъ, теряло свой кислородъ съ бурнымъ вскипаніемъ, которое могло происходить иногда даже со взры-

вомъ, если въ растворъ вносились нѣкоторыя вещества, при чемъ эти вещества совершенно не нуждались въ кислородѣ и кромя того вообще не испытывали никакихъ измѣненій.

Таковыми веществами были, напримѣръ, губчатая платина или браунштейнъ, т. е. перекись марганца. Это были далеко не единственные вещества, которыя производили описанное замѣчательное дѣйствіе; свѣже приготовленный фибринъ изъ крови оказался въ одинаковой степени способнымъ разлагать перекись водорода, не испытывая самъ при этомъ измѣненія; выдѣлялся просто на просто кислородъ въ газообразной формѣ и оставалась вода.

И эти факты были зарегистрированы, но наука не сумѣла дать имъ никакого объясненія.

Около того же времени въ Генѣ жилъ химикъ, по имени Дѣберейнеръ, который былъ искуснымъ экспериментаторомъ, открывалъ и описывалъ разнаго рода интересные опыты. Онъ наблюдалъ, что губчатая платина, въ струѣ вытекающаго на воздухъ водорода, раскаливается и при соответствующемъ устройствѣ аппарата воспламеняетъ струю. Въ то время еще не было спичекъ. Хотя въ настоящее время трудно представить себѣ такое положеніе, однако это было такъ; если кто нибудь хотѣлъ получить огонь, то долженъ былъ употреблять сталь, кремь, огниво и сѣрную пилку, если не желалъ прибѣгать къ какому нибудь изъ вновь открытыхъ зажигательныхъ средствъ, которыя большей частью не дѣйствовали или обжигали пальцы отъ неожиданнаго взрыва. Указанный чистый способъ добыванія огня чрезвычайно понравился практичному профессору, и вотъ онъ устроилъ небольшой саморегулирующій водородный аппаратъ, въ которомъ около крана комочекъ губчатой платины располагался такимъ образомъ, что при открываніи крана поднималась предохранительная коробочка на платинѣ, и струя водорода воспламенялась. Это изобрѣтеніе пережило цѣлое столѣтіе почти въ неизмѣненномъ видѣ и не вышло еще и теперь изъ употребленія. Въ самомъ дѣлѣ, въ современныхъ самодѣйствующихъ газовыхъ горѣлакахъ оно за послѣдніе годы отпраздновало свое возрожденіе, благодаря которому и безъ того уже слишкомъ большіе техническіе запросы на довольно бѣдно распространенную металлическую платину испытали весьма нежелательное повышеніе.

Эти только что описанныя явленія весьма разнородны; поэтому не удивительно, что не былъ найденъ лежащій въ основѣ ихъ общій принципъ. И когда это случилось, то поводомъ послужило одно изслѣдованіе изъ области, повидимому, еще болѣе отдаленной.

Въ изложеніи исторіи развитія конституціонной проблемы (стр. 52) было уже указано на ту роль, какую сыграло въ ней образованіе обыкновеннаго эфира изъ алкоголя подъ влияніемъ водоотнимающаго дѣйствія сѣрной кислоты. Эта же самая реакція сослужила большую службу прогрессу и въ области, о которой теперь предстоитъ говорить. Процессъ этотъ, какъ извѣстно, заключается въ томъ, что смѣшиваютъ алкоголь съ сѣрной кислотой и смѣсь перегоняютъ; при этомъ въ дистиллятѣ переходитъ смѣсь эфира и воды. Во время дистилляціи можно приливать алкоголь по мѣрѣ того, какъ отгоняются превращенныя жидкости, и такимъ образомъ однимъ и тѣмъ же количествомъ сѣрной кислоты можно превратить въ эфиръ и воду почти безпредѣльное количество алкоголя.

Ближайшія подробности этого замѣчательнаго процесса были изучены Митчерлихомъ (Eilhard Mitscherlich 1794—1863), который выяснилъ только что указанныя экспериментальныя отношенія. Онъ показалъ, что въ этомъ процессѣ имѣетъ мѣсто не простое водоотнимающее дѣйствіе сѣрной кислоты, какъ можно было бы думать, потому что другія водоотнимающія вещества не вызываютъ образованія эфира, и кромѣ того сѣрная кислота въ условіяхъ опыта не мѣшаетъ отогнать тѣхъ количествъ воды, которыя образуются въ этомъ процессѣ. Слѣдовательно, если она не можетъ удерживать воду, то не можетъ ее и отнимать. Далѣе, между количествомъ сѣрной кислоты и количествомъ превращеннаго алкоголя не существуетъ какого либо постояннаго отношенія. Результаты своей работы, свидѣтельствующей о большой независимости духа и критической остротѣ ума, Митчерлихъ формулируетъ въ такомъ смыслѣ, что имѣются случаи, когда вещество уже своимъ присутствіемъ обуславливаетъ химическія дѣйствія, при чемъ оно само не привлекается на продолжительное время къ работѣ производства продуктовъ этого химическаго дѣйствія. Такого рода реакціи онъ назвалъ дѣйствіями черезъ *контактъ*, не желая выразить этнмъ какихъ либо теоретическихъ воззрѣній.

Эта работа дала Берцелиусу поводъ въ своемъ Jahresbericht еще разъ сдѣлать одно изъ тѣхъ гениальныхъ обобщеній, благодаря которымъ разбросанные отдѣльные факты подводились подъ одну общую точку зрѣнія, и въ науку вводились новыя понятія. Онъ указалъ на приведенныя нами ранѣе работы Кирхгофа, Тенара, Дебсрейнера и др., и, сообщивъ о текущемъ изслѣдованіи Митчерлиха (который былъ его ученикомъ, и о которомъ онъ былъ очень высокаго мнѣнія), установилъ общее понятіе о *каталитической силѣ*, которую онъ опредѣлялъ слѣдующимъ образомъ: Каталитическая сила, повидимому, заключается собственно въ томъ, что тѣла своимъ простымъ присутствіемъ, а не своимъ средствомъ, способны пробуждать дремлющія при этой температурѣ средства, такъ что благодаря имъ въ сложномъ тѣлѣ элементы располагаются въ такихъ новыхъ соотношеніяхъ, вслѣдствіе которыхъ производится болѣе значительная электрохимическая нейтрализація.

На первый взглядъ это опредѣленіе, опирающееся на оставленный тѣмъ временемъ, какъ общій принципъ средства, электрохимическій дуализмъ, кажется очень гипотетическимъ. Но если ближе присмотрѣться, то эта ссылка на электрохимическій дуализмъ оказывается лишь формой выраженія, которая не нарушаетъ существеннаго содержанія того опредѣленія. Оно говоритъ, что бываютъ химическія состоянія, которыя не представляютъ собой состояній равновѣсія, но несмотря на это не измѣняются во времени; это и есть смыслъ выраженія „дремлющія средства“. Въ такихъ системахъ присутствіе каталитически дѣйствующихъ веществъ приводитъ въ движеніе химическій процессъ; этотъ процессъ, какъ и всѣ химическіе процессы, долженъ приводить къ большому удовлетворенію средствъ, т. е. къ болѣе устойчивому состоянію равновѣсія. Въ этомъ и заключается то важное положеніе, что катализъ не вызываетъ какихъ нибудь вообще невозможныхъ процессовъ, а только лишь возможные по существу, но не происходящіе по тѣмъ или другимъ причинамъ.

Берцелиусъ особенно возставалъ противъ мнѣнія, будто онъ своимъ выраженіемъ „каталитическая сила“ вводитъ въ науку новую по качеству силу. Для него все дѣло шло объ обобщающемъ названіи фактически существующихъ явленій

еще необъясненнаго характера. Больше того онъ опредѣленно предостерегаетъ отъ того, какъ бы скороспѣлыя теоріи, основанныя на гипотетическихъ воззрѣніяхъ, не удержали изслѣдователей отъ экспериментальной разработки этихъ проблемъ. Насколько справедливо и вмѣстѣ съ тѣмъ насколько тщетно было это предостереженіе, показали слишкомъ ясно послѣдующій періодъ.

Теперь мы приходимъ къ одной весьма безотрадной страницѣ въ исторіи нашей науки. Къ сожалѣнію се невозможно миновать, какъ и очень многія другія вещи, въ которыхъ человеческое несовершенство выступаетъ подъ знаменемъ науки не только, какъ недальновидность, но и, какъ недоброжелательство, потому что сдѣланныя здѣсь ошибки имѣли такое значительное вліяніе, что развитіе вопроса задержалось чрезмѣрно надолго. Стоитъ только вспомнить о томъ положеніи вещей, которое существовало еще нѣсколько лѣтъ тому назадъ относительно термина каталитическій: каждый, кто употреблялъ его, подвергался подозрѣнію въ научномъ легкомысліи и опасности получить отъ самыхъ заурядныхъ товарищей по специальности назидательное указаніе, что де терминъ катализъ не даетъ ровно никакого объясненія этихъ неизвѣстныхъ явленій. Какъ будто бы самъ Берцелиусъ самымъ пастойчивымъ образомъ не предостерегалъ отъ такого ошибочнаго пониманія и не поставилъ это предостереженіе во главѣ всѣхъ своихъ рассужденій относительно понятія катализъ!

Предводителемъ въ борьбѣ съ этими идеями Берцелиуса, былъ никто другой, какъ Либихъ. Либихъ, какъ это неизбѣжно бываетъ съ каждымъ реформаторомъ, значительную часть своей жизни провелъ въ борьбѣ съ задерживающими тенденціями своихъ современниковъ, и при нѣкотораго рода ошибкахъ въ частностяхъ, по существу почти всегда оказывался правымъ; почти всегда былъ правымъ и въ томъ, что начиналъ борьбу со всей остротой и энергіей своего ума, гдѣ только считалъ это необходимымъ, потому что безъ такого чрезмѣрнаго напряженія энергіи нельзя привести въ движеніе инертную массу. Но здѣсь ему не повезло, не только потому, что онъ во многомъ ошибся, но еще того больше потому, что общедоступному заблужденію далъ опору въ своемъ огромномъ авторитетѣ. Заблужденія великихъ людей распространяются и дѣйствуютъ гораздо

скорѣе и легче, нежели ихъ вѣрныя новыя идеи, потому что ошибки представляютъ собой дань, которую они платятъ мышленію своего времени. Поэтому такія заблужденія не становятся на пути мысли современниковъ, какъ тѣ новыя идеи, и имъ не приходится преодолевать всегда существующую *противодѣйствующую* инерцію, которая мѣшаетъ выдающимся успѣхамъ подобныхъ личностей.

Поводомъ для Либиха, выступить противъ Берцеліуса въ области катализа, послужило несогласіе, возникшее между этими двумя великими учеными по вопросу о конституціи органическихъ соединеній. Послѣ того, какъ отвлеченныя формы электрохимическаго дуализма стали для Берцеліуса неотъемлемой частью науки, онъ часто въ своихъ *Jahresbericht*'ахъ довольно несправедливо критиковалъ Либиха и его реформаторскія идеи. Это обстоятельство повлекло за собой извѣстное предвзятое отношеніе къ дальнѣйшимъ стремленіямъ Либиха, особенно въ области физиологической химіи, что мѣшало Берцеліусу давать должную справедливую оцѣнку его фундаментальнымъ изслѣдованіямъ. Къ этому присоединились крайне натянутыя отношенія между Либихомъ и Митчерлихомъ, которыя при близкихъ связяхъ послѣдняго съ Берцеліусомъ также способствовали обостренію несогласія.

Всѣ эти обстоятельства могутъ объяснить, почему Либихъ высказался противъ введеннаго Берцеліусомъ понятія и, вопреки яснымъ предупрежденіямъ Берцеліуса поступилъ какъ разъ наоборотъ тому, что послѣдній на основаніи здраваго пониманія законовъ развитія науки считалъ необходимымъ заявить. Онъ отвергъ введенное Берцеліусомъ названіе, именно, потому что (какъ это предвидѣлъ Берцеліусъ) оно не содержало никакого объясненія явленій или не обѣщало такого, и выставилъ съ своей стороны объясненіе, которое въ высшей степени страдало какъ разъ тѣмъ недостаткомъ, котораго такъ опасался Берцеліусъ въ интересахъ дальнѣйшаго развитія науки. Это была безплодная гипотеза о *молекулярныхъ толчкахъ*.

Именно, Либихъ высказалъ взглядъ, что каталитическіе процессы не заключаютъ въ себѣ ничего другаго, какъ перенесеніе движеній отъ катализатора на катализируемое вещество. Этотъ взглядъ возникъ изъ его представленія о

томъ, какъ дѣйствуютъ дрожжи; по этому вопросу онъ только что вступилъ въ полемику съ Пастёромъ. Въ то время какъ Пастёръ защищалъ организованную природу дрожжей и смотрѣлъ на превращеніе сахара въ алкоголь и углекислоту, какъ на результатъ непосредственной жизнедѣятельности дрожжей, Либихъ признавалъ несущественной природу дрожжей, какъ почкующихся грибовъ (точно такъ же, какъ по его собственному сравненію, растенія, растущія на какомъ-нибудь тлѣющемъ стволѣ, не существенны для процесса его гнѣнія) и объяснялъ дѣйствіе дрожжей, которое Берцеліусъ причислялъ къ каталитическимъ, толчками, передаваемыми сахару отъ органическаго вещества дрожжей, находящагося въ состояніи разложенія.

Весьма поучительно прервать на одинъ моментъ нашу историческій рассказъ и посмотреть на дальнѣйшее развитіе этого вопроса. Какъ извѣстно, въ то время Пастёръ одержалъ побѣду надъ Либихомъ, главнымъ образомъ благодаря опыту Людерсдорфа, который растиралъ дрожжи на точильномъ камнѣ до тѣхъ поръ, пока не были раздроблены все кѣтки. Полученная каша не вызывала броженія и отсюда было сдѣлано заключеніе, что жизнь кѣтки въ смыслѣ Пастёра необходима для броженія.

Что и живая кѣтка должна въ концѣ концовъ производить свои химическія реакціи химическимъ путемъ, надъ этимъ въ то время не задумывались, напротивъ того, вполне удовлетворялись мыслью, что жизнь представляетъ собой столь богатое тайнами явленіе, что и таинственный характеръ броженія сахара вполне отвѣчалъ такому общему представленію о жизни. Такое направленіе мысли является, очевидно, самымъ не научнымъ изъ всехъ возможныхъ, поскольку оно дѣлаетъ излишнимъ всякое дальнѣйшее изслѣдованіе. Скорѣе того слѣдовало бы сказать обратно, что, если удастся узнать кое-что изъ таинственной области жизни, то это могло бы случиться путемъ изслѣдованія каталитическихъ процессовъ. Между тѣмъ Пастёръ, благодаря своему блестяще удавшемуся доказательству необходимаго присутствія живыхъ существъ для явленій гнѣнія, броженія и т. д., настолько былъ увлеченъ удачей въ достиженіи цѣли своей задачи, что невольно смотрѣлъ на весь вопросъ, какъ на научно разрѣшенный, разъ только въ каждомъ опредѣ-

ленномъ случаѣ онъ обнаруживалъ присутствіе и необходимость живыхъ организмовъ. Хотя и онъ уже зналъ случаи, въ которыхъ органическія катализаторы или ферменты могутъ быть отдѣлены отъ организма и независимо отъ него производить то же самое дѣйствіе (напр., діастазъ прорастающаго ячменя, который и въ пробиркѣ осахариваетъ крахмалъ), но онъ разсматривалъ ихъ, какъ „неорганизованные“ ферменты, и отличалъ отъ нихъ ферменты „организованные“, связанные съ живыми существами и функционирующіе только въ теченіе жизни организма.

Какъ извѣстно, въ послѣдствіи и здѣсь оказалось возможно провести болѣе естественный взглядъ на указанное различіе, которое представляетъ собой въ сущности техническую задачу выдѣленія изъ организма неразрушенныхъ ферментовъ. Если ферменты отличаются значительной прочностью, то выдѣленіе это не связано съ какими-нибудь затрудненіями, поэтому такіе ферменты стали уже давно извѣстны подъ названіемъ неорганизованныхъ. Но если въ этомъ смыслѣ являются затрудненія, то независимость дѣйствія ферментовъ отъ жизнедѣятельности организма можетъ быть доказана лишь тогда, когда найденъ путь для извлеченія ихъ въ неизмѣнномъ видѣ. Вышеприведенный опытъ Людерсдорфа могъ бы дать обратный результатъ, если бы растираніе дрожжей не продолжалось такъ долго, что ферментъ погибалъ или отъ соприкосновенія съ воздухомъ или отъ какихъ-то другихъ причинъ. Послѣ того какъ въ новѣйшее время Бухнеръ сумѣлъ произвести выдѣленіе фермента осторожно и быстро, дрожжевой ферментъ также оказался неорганизованнымъ, и Пастёръ снова оказался неправъ.

Разумѣется, черезъ это теорія броженія Либиха не стала болѣе вѣрной; оказалось лишь, что органическіе катализаторы, ферменты или, какъ ихъ теперь называютъ, *энзимы*, дѣйствуютъ совершенно сходно съ соответствующими неорганическими катализаторами. Конечно, этимъ еще не дана теорія такихъ дѣйствій, за то мы приобретаемъ цѣнное указаніе, что дѣло идетъ объ одномъ весьма общемъ процессѣ, и что поэтому сама теорія также должна носить такой общій характеръ.

Въ полемикѣ, которая возгорѣлась по этому вопросу между Либихомъ и Берцелиусомъ сперва побѣда была на

сторонѣ Либиха, если можно судить по приему, оказанному его воззрѣнію современниками и послѣдователями. Безпрестанно та же самая мысль высказывалась съ самыхъ различныхъ сторонъ, и притомъ казалось, что каждый, кто предлагалъ ее, находится подъ впечатлѣніемъ, какъ будто онъ самъ сдѣлалъ „относящееся къ дѣлу“, выдающееся открытіе. Еще отъ 1894 года я могу описать слѣдующую „теорію“ одного извѣстнаго химика, который особенно усердно и успѣшно занимался фізіологическими вопросами: „Катализъ есть процессъ движенія атомовъ въ молекулахъ лабильныхъ тѣлъ, который совершается подъ вліяніемъ силы, исходящей отъ какого-нибудь другого тѣла, и съ затратой энергіи приводитъ къ образованію болѣе устойчивыхъ тѣлъ“.

Самый небольшой недостатокъ этого воззрѣнія заключается въ томъ, что допускаемыя движенія нельзя ни обнаружить, ни измѣрить. Нельзя также обнаружить атомовъ, и тѣмъ не менѣе атомистическая гипотеза долгое время оказывалась полезнымъ научнымъ орудіемъ. Крупный, даже основной недостатокъ заключается въ томъ, что на основаніи этого представленія о молекулярныхъ толчкахъ нельзя вывести какихъ-либо болѣе или менѣе вѣроятныхъ экспериментальныхъ *слѣдствій*, правильность которыхъ можно было бы потомъ провѣрить на опытѣ. Какъ бы ни несовершенно было изображеніе существующей дѣйствительности при помощи какой-нибудь гипотетической картины, оно во всякомъ случаѣ должно выполнять одно условіе, чтобы картина, по крайней мѣрѣ, предположительно давала указаніе на тѣ отношенія, которыя еще неизвѣстны, но которыя могутъ быть экспериментально провѣрены. Другими словами, картина должна связывать изображаемое съ какими-нибудь другими фактами и тѣмъ самымъ побуждать къ изслѣдованію, дѣйствительно ли существуетъ предполагаемая связь. Но если картина ограничивается одними изображаемыми фактами, то она пустой звукъ, не имѣющей никакихъ реальныхъ послѣдствій.

Какъ разъ такой характеръ носить механическая теорія катализа. Можно, конечно, допускать какіе угодно движенія и толчки, но какимъ путемъ узнать, производитъ ли изслѣдуемое вещество, въ качествѣ катализатора, именно тѣ движенія, которыя вызываютъ химическую реакцію въ другомъ данномъ веществѣ? На это не даетъ указаній ни

одинъ изъ многихъ представителей механической гипотезы. Точно также изъ этой гипотезы не вытекаетъ опредѣленныхъ вопросовъ о возможныхъ *законахъ* дѣйствія, и вся проблема съ этой гипотезой остается въ томъ же положеніи, въ какомъ она была и до нея.

Неудивительно поэтому, что это отсутствіе плодотворнаго вліянія обнаруживается самымъ яснымъ образомъ въ историческомъ развитіи всего вопроса. Химія полна катализомъ. Уже Берцеліусъ опредѣленно указывалъ, что особенно живые организмы повсюду пользуются каталитическими дѣйствіями, для удовлетворенія своихъ потребностей относительно времени и пространства, и великій физиологъ Карлъ Людвигъ видѣлъ въ каталитическихъ явленіяхъ главную часть физиологической химіи. Точно также оказалось, что препаративная химія, неорганическая и органическая, повсюду пользуется каталитическими средствами. Стоитъ только вспомнить, что сѣрная кислота какъ по старому, такъ и по новому способу, готовится посредствомъ катализа; катализаторомъ въ первомъ случаѣ являлась двуокись азота, во второмъ — платина. Въ органической химіи изъ безчисленныхъ катализомъ слѣдуетъ назвать лишь въ извѣстной реакціи Фриделя и Крафта хлористый алюминій, который въ свое время съ авторитетной стороны былъ сравненъ со сказочной сватертью-самобранкой, — настолько онъ облегчаетъ полученіе разныхъ трудно добываемыхъ веществъ. Что старинныя химическія производства въ домашнемъ хозяйствѣ, особенно хлѣбопеченіе и пивовареніе основываются также на каталитическихъ реакціяхъ, это уже отчасти стало понятно изъ исторіи проблемы броженія. Короче, куда бы мы ни посмотрѣли, мы встрѣчаемъ каталитическіе процессы.

Если мы сравнимъ эту массу и важность этихъ фактовъ съ тѣмъ вниманіемъ, которое наука обращала на объясненіе сущности проблемы, то мы поражаемся продолжительнымъ отсутствіемъ всякой попытки проникнуть съ опытомъ въ рукавъ въ возможные законы катализа. Въ то время, какъ несравненно менѣе значительныя вещи подвергались детальному изученію, наука держалась вдали отъ катализа, какъ отъ позорнаго мѣста; все что время отъ времени дѣлалось въ этомъ отношеніи, было лишь подогрѣваніемъ все той же механистической гипотезы. Такимъ образомъ, все знаніе въ

этомъ вопросѣ состояло изъ разрозненныхъ фактовъ, которые ни разу не были собраны и приведены въ систему, и мы напрасно стали бы искать въ руководствахъ главу о катализѣ. Къ этому присоединяется еще и то, что первая реакція, на которой былъ построенъ основной законъ химической динамики, инверсія тростниковаго сахара кислотами, представляетъ собой катализъ въ самой чистой формѣ; следовательно, доступъ въ эту область стоялъ открытымъ полсто-лѣтіе тому назадъ, однако никто не думалъ входить.

Это положеніе было вызвано механистической гипотезой. Въ настоящее время дѣло обстоитъ иначе. Слово катализъ утратило свою дурную репутацію; все чаще и чаще оно встрѣчается въ научной и технической литературѣ. На литературномъ рынкѣ появились монографіи и компилятивныя работы и, очевидно, лишь вопросъ недалекаго будущаго, когда можно будетъ обозрѣть всю совокупность нашихъ знаній о катализѣ въ какомъ-нибудь хорошо обработанномъ, хотя бы и объёмистомъ руководствѣ. Отчего произошелъ этотъ поворотъ?

Онъ произошелъ благодаря цѣлесообразному образованію понятія. Пониманіе того, что при катализѣ дѣло идетъ о проблемѣ химической *кинетики*, произвело всю внезапную перемену. И не знаю ни одного примѣра исторіи науки, когда бы одинъ фактъ образованія понятія, безъ всякаго замѣтнаго увеличенія фактическаго матеріала, такъ блестяще обнаружилъ свое рѣшительное и полезное вліяніе на дальнѣйшее развитіе науки, какъ въ этомъ случаѣ.

Какъ уже видѣлъ Берцеліусъ, и какъ это позднѣе было понято болѣе или менѣе ясно, при посредствѣ катализа нельзя заставить идти какой-нибудь процессъ, который противорѣчитъ законамъ энергетики; нельзя создавать ни энергіи вообще, ни свободной въ частности, и чрезвычайно малыя количества постороннихъ веществъ, которыхъ иногда бываетъ достаточно для того, чтобы произвести весьма значительныя каталитическія дѣйствія, исключаютъ сколько-нибудь значительныя поступленія энергіи со стороны катализатора, тѣмъ болѣе, что въ концѣ реакціи его находятъ большей частью въ неизмѣненномъ видѣ. Какой же факторъ остается свободнымъ, которымъ можетъ располагать катализаторъ? Отвѣтъ находится уже въ нашихъ прежнихъ разсужденіяхъ

(стр. 179). Мѣра времени или *скорость* химическихъ реакцій энергетически не опредѣляется; следовательно, здѣсь могутъ найти себѣ сферу проявленія другія причины, и здѣсь то и находится область катализа. Другими словами только такіе процессы, теченіе которыхъ и безъ того возможно, вообще могутъ подчиняться каталитическому вліянію. И эта зависимость не можетъ касаться, какъ это можно было бы думать, равновѣсія, потому что вѣдь оно опредѣляется энергетически; она можетъ выразиться лишь по отношенію къ *скорости*, съ которой достигается равновѣсіе. *Такимъ образомъ, катализаторомъ является вещество, которое измѣняетъ скорость химической реакціи, не появляясь, съ своей стороны, въ конечныхъ продуктахъ этой реакціи.*

Провѣряя это опредѣленіе въ смыслѣ Берцеліуса, мы находимъ его удовлетворительнымъ, потому что оно ничего не говоритъ о возможныхъ *причинахъ* измѣненія скорости и оставляетъ свободнымъ все поле для болѣе детального экспериментальнаго изслѣдованія. Съ другой стороны, оно отвѣчаетъ тѣмъ требованіямъ, которыя я долженъ былъ предъявить къ плодотворной теоріи: оно даетъ основаніе къ опредѣленнымъ вопросамъ и экспериментамъ. Дѣло въ томъ, что, если рѣчь идетъ объ измѣненіи скорости реакціи, то сейчасъ же возникаютъ безчисленные вопросы о законахъ этого измѣненія. Скорость реакціи представляетъ собой *интегральную* величину, и все, что ею обуславливается, также можетъ быть измѣряемо по измѣненію ея численной величины. Что прежде казалось недостижимой тайной, становится ясной задачей для непрерывной работы, и, если мы знаемъ законы какого-нибудь явленія, то этимъ намъ извѣстно, все то, что мы можемъ спрашивать о немъ, т. е. и его сущность.

Какія неожиданныя соотношенія открываются здѣсь для безпристрастнаго изслѣдованія, это лучше всего можно видѣть на классической проблемѣ инверсіи сахара. Мы видѣли, какъ на ней въ первый разъ развился и экспериментально былъ обоснованъ общій законъ химической динамики; на немъ также выросло первое приложеніе количественнаго изслѣдованія катализа. Уже Біо сдѣлалъ случайное замѣчаніе, что изслѣдованіе различныхъ скоростей, съ которыми различныя кислоты инвертируютъ сахаръ, могло бы привести къ интереснымъ выводамъ. Такія измѣренія, но далеко не

исчерпывающія всего вопроса, были произведены поздиѣ, однако, въ то время обнаружить какую-нибудь связь между наблюдаемыми здѣсь константами и другими свойствами кислот не удалось. И только тогда, когда были измѣрены различнымъ образомъ *величины сродства* у кислотъ, и онѣ оказались независимыми отъ специфической реакціи, которая служила для ихъ измѣренія, обнаружилось, что скорость инверсіи сахара пропорціональна этой величинѣ сродства или силѣ кислотъ. И когда поздиѣ на основѣ теоріи электролитической диссоціаціи дано было толкованіе этихъ чиселъ, какъ концентраціи свободныхъ іоновъ водорода, стала понятенъ и этотъ результатъ. Каталитическое дѣйствіе кислотъ на тростниковый сахаръ есть ни что иное, какъ дѣйствіе водород-іона, и это каталитическое дѣйствіе пропорціонально концентраціи названнаго іона. Такъ былъ найденъ не только интересный законъ для катализа, но кромѣ того онъ послужилъ къ открытію одного изъ самыхъ употребительнѣйшихъ методовъ для измѣренія силы кислотъ, и слѣдовательно, значительно способствовалъ разрѣшенію одной изъ самыхъ старыхъ проблемъ химіи.

Здѣсь сейчасъ же напрашиваются два дальнѣйшихъ вопроса общаго характера: во-первыхъ, возможно ли всё тѣ процессы, которые становятся замѣтными только благодаря катализу, признать совершающимися и безъ катализатора? Во-вторыхъ, если какое-нибудь вещество своимъ присутствіемъ ускоряетъ реакцію, то измѣняется ли тогда реакція только по отношенію къ ея скорости или же наступаютъ и существенныя измѣненія характера реакціи, путемъ, на примѣръ, появленія особенныхъ промежуточныхъ стадій? На оба вопроса можно отвѣтить удовлетворительно постольку, поскольку послѣ этого отвѣта не остается никакой загадки по существу, хотя, понятно, что мыслимыя и возможные представленія въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ должны быть сперва испытаны на опытѣ, и въ нихъ должно быть вложено количественное содержаніе.

Что касается перваго вопроса, то отвѣтъ на него на первый взглядъ кажется до нѣкоторой степени сомнительнымъ. Намъ представляется затруднительнымъ допустить, что, на примѣръ, растворъ сахара самъ собой распадается на алкоголь и углекислоту, хотя бы и въ незначительномъ размѣрѣ. И

все-таки я ни на одинъ моментъ не колеблюсь сказать: если въ будущемъ когда-нибудь мы будемъ располагать столь чувствительной реакціей на алкоголь, что въ состояніи будемъ открывать количество въ тысячу или десять тысячъ разъ меньшее, чѣмъ въ настоящее время, то во всякомъ сахарномъ растворѣ при подходящихъ условіяхъ безъ содѣйствія дрожжевого фермента мы обнаружимъ алкоголь. Основаніе къ такому убѣжденію дается прежде всего представленіемъ, къ которому приходятъ изъ общихъ энергетическихъ соображеній, а именно, что каждая реакція въ гомогенной системѣ, которая возможна, дѣйствительно происходитъ, хотя большей частью съ неизмѣримо малой скоростью. Чтобы указать на примѣръ, съ какими скоростями можно и приходится считаться научно, рассмотримъ инверсію сахара. Она происходитъ тѣмъ медленнѣе, чѣмъ болѣе разведена кислота, или выражаясь въ болѣе общей формѣ, чѣмъ меньше концентрація водород-іона въ растворѣ. Далѣе, скорость очень быстро возрастаетъ съ повышеніемъ температуры; круглымъ счетомъ она удваивается черезъ каждые десять градусовъ. Для нѣкоторыхъ цѣлей измѣрены были реакціи, въ которыхъ замѣтная инверсія наступала лишь черезъ 24 часа, если жидкость находилась при 100° . Если эту жидкость сохранять при 0° , то скорость будетъ въ 2^{10} разъ меньше. Следовательно, измѣримую реакцію можно было бы наблюдать лишь черезъ 1024 дня, т. е. на третій годъ послѣ начала. Что въ большинствѣ случаевъ мы не имѣемъ никакого представленія о томъ, что произойдетъ изъ даннаго вещества или смѣси веществъ черезъ два или три года, этого не стоитъ доказывать ни одному химику. Въ большинствѣ случаевъ мы знаемъ только то, что произойдетъ черезъ нѣсколько часовъ; уже распространеніе наблюденія на цѣлыя дни является довольно необычнымъ, а нѣсколько недѣль составляютъ обыкновенно практической предѣлъ нашихъ опытовъ.

Итакъ, по существу не встрѣчается затрудненія для представленія, что всѣ возможныя реакціи и на самомъ дѣлѣ, дѣйствительно, существуютъ. Правда, иногда утверждали, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ область медленно совершающихся реакцій отдѣляется рѣзкой границей отъ той области, въ которой реакція абсолютно останавливается, и мы имѣемъ даже математически хорошо разработанныя теоріи, которыя пред-

ставляютъ слѣдствія этого предположенія. Однако, провѣрка экспериментальныхъ примѣровъ, которая должна была подтвердить указанное положеніе обнаружила его несостоятельность и доказала непрерывное теченіе медленныхъ процессовъ въ сторону возрастающаго замедленія. Мы можемъ вообще сказать, что относительно времени нигдѣ не наблюдалось ни малѣйшаго признака существованія прерывности въ ходѣ реакцій.

Слѣдовательно, предположеніе, что всѣ реакціи, которыя приводятся въ дѣйствіе каталитически, могутъ быть представлены, какъ ускоренія такихъ реакцій, которыя происходятъ также и сами собой, только съ иной скоростью, можно провести всюду, и мы нигдѣ не наталкиваемся на какое-нибудь существенное затрудненіе. Начиная съ тѣхъ случаевъ, гдѣ скорость некатализируемой реакціи еще съ успѣхомъ можно измѣрять, и кончая такими, въ которыхъ она или едва только можетъ быть обнаружена (напримѣръ, сахаръ въ теченіе очень продолжительнаго времени инвертируется водою) или не можетъ быть пока обнаружена совсѣмъ, вездѣ мы встрѣчаемъ непрерывные переходы и нигдѣ не видимъ ни малѣйшихъ признаковъ существованія рѣзкой границы. Такимъ образомъ, мы должны признать первый вопросъ удовлетворительно разрѣшеннымъ.

Тотъ фактъ, что смотря по свойству катализатора одни и те же вещества могутъ давать различные продукты, несколько не долженъ насъ смущать. Если, напримѣръ, дѣйствовать хлоромъ на бензолъ, то въ зависимости отъ того, примѣняется, ли въ качествѣ катализатора, іодъ или хлорное олово, получается продуктъ присоединенія $C_6H_6Cl_6$ или продуктъ замѣщенія хлорбензолъ, C_6H_5Cl . Здѣсь мы должны сдѣлать допущеніе, что безъ катализатора происходятъ обѣ реакціи, и оба названные катализатора отличаются тѣмъ, что въ одномъ случаѣ ускоряется одна, въ другомъ — главнымъ образомъ, другая реакція. Что такое допущеніе законно, это доказывается тѣмъ, что смѣсь обоихъ катализаторовъ допускаетъ одновременное образованіе и того и другого продукта въ сравнимыхъ количествахъ. Это представленіе, согласно которому, смотря по природѣ катализатора, изъ массы возможныхъ процессовъ, которые въ особенности могутъ совершаться въ мало-мальски сложной системѣ, тотъ или другой можетъ

настолько выдвинуться на первый планъ, что практически совершается исключительно одинъ, особенно цѣнно для пониманія физиологическихъ процессовъ, которые показываютъ намъ, что изъ одной и той же жидкости крови, смотря по органамъ, черезъ которые она протекать, могутъ образоваться самыя разнообразныя продукты. Уже Берцеліусъ указалъ на то, какъ мало согласуется этотъ фактъ съ нашими свѣдѣніями о химическихъ процессахъ въ лабораторіи; благодаря ближайшему знакомству съ каталитическими процессами загадка превращается въ проблему, для разрѣшенія которой указаны пути.

Второй вопросъ: это — вопросъ о ближайшемъ характерѣ каталитическихъ реакцій или о ихъ „механизмѣ“, какъ принято картинно выражаться. Хотя основныя положенія энегетики не содержатъ достаточнаго основанія для опредѣленія скорости данной реакціи, однако *величина* этой скорости, съ своей стороны, должна имѣть достаточное основаніе, т. е. должны существовать соотношенія между этой скоростью и другими свойствами системы, и эти свойства должны такъ или иначе зависѣть отъ катализатора, измѣняющаго скорость реакціи.

Скорость же химическихъ реакцій принадлежитъ къ обширной группѣ явленій, которыя вообще обозначаютъ, какъ *явленія разстѣнія*. Они состоятъ въ томъ, что какой-нибудь запасъ свободной энергіи превращается въ другія формы, причѣмъ энергія болѣе или менѣе утрачиваетъ свою способность къ дальнѣйшему превращенію. Въ наиболѣе чистой формѣ примѣромъ такихъ процессовъ можетъ служить *теплопроводность*. Если мы имѣемъ нѣкоторое количество тепла, которое находится при болѣе высокой (или же при болѣе низкой) температурѣ, нежели окружающая среда, то сейчасъ же наступаетъ процессъ, вслѣдствіе котораго эта отличающаяся теплота падаетъ до средней температуры, и благодаря этому становится непригодной для дальнѣйшихъ превращеній. Когда температура выравнялась, то только съ затратой иной свободной энергіи можно установить прежнесостояніе; сама по себѣ система неспособна къ этому, потому что никогда теплота не переходитъ самопроизвольно отъ низшей температуры къ высшей.

Хотя этотъ выводъ является необходимымъ и выравниваніе

температуры представляет собой состояніе, которое во всякомъ случаѣ рано или поздно будетъ достигнуто, однако время, которое требуется для этого конечнаго результата, чрезвычайно различно. Смотря по тому, связано ли болѣе нагрѣтое тѣло съ окружающею его средою хорошими или дурными проводниками, выравниваніе наступаетъ быстро или медленно; оно зависитъ также отъ геометрической формы системы и т. д. Пусть теплое тѣло отдѣлено, допустимъ, отъ окружающей среды пустымъ пространствомъ, тогда выравниваніе теплоты будетъ происходить очень медленно. Кусокъ мѣди, помещенный между тѣломъ и средою, производитъ сразу весьма значительное ускореніе выравниванія и, слѣдовательно, дѣйствуетъ, какъ катализаторъ. Даже если эту массу мѣди приводить въ соприкосновеніе съ обѣими системами неодновременно, но заставить качаться между ними то въ одну, то въ другую сторону, то все же она будетъ производить ускоренный переносъ теплоты, при чемъ масса мѣди, подобно катализатору, въ концѣ окажется въ томъ же самомъ состояніи, какъ и вначалѣ.

Подобные, но болѣе сложные примѣры встрѣчаются во всѣхъ областяхъ физики. Два электрически заряженныхъ тѣла съ неодинаковымъ потенциаломъ также могутъ прийти въ равновѣсіе черезъ какой нибудь проводникъ, при чемъ, смотря по природѣ, формѣ, температурѣ и т. д. проводника, могутъ быть получены всѣ возможныя величины скорости отъ нуля до скорости свѣта. Эти случаи характеризуются тѣмъ, что одна часть имѣющей свободной энергіи при такихъ процессахъ выравниванія, обыкновенно переходитъ въ теплоту, которая съ своей стороны благодаря проводимости претерпѣваетъ невозстановляемое выравниваніе. Вслѣдствіе этого и весь процессъ становится необратимымъ, и это свойство необратимости присуще всѣмъ естественнымъ явленіямъ.

Таковыми же процессами разсѣиванія оказываются и всѣ химическія явленія. И для нихъ, хотя энергетически и вполне опредѣляется конечное состояніе, разъ система вполне опредѣлена, но не путь, которымъ достигается это конечное состояніе, и еще того меньше скорость, съ которой приближается къ нему система. Здѣсь вступаютъ въ силу законы, которые не зависятъ отъ двухъ основныхъ положеній энергетики. Весьма общая теорія одного изъ этихъ явленій

была разработана Г. Фурье (1768—1830) въ его *теоріи теплопроводности*; позднѣе благодаря Г. С. Ому и А. Фикку оказалось, что та же теорія находитъ приложеніе и въ явленіямъ электропроводности и диффузіи. Въ химическимъ явленіямъ она, правда, не можетъ быть непосредственно приложена, потому что она разработана въ предположеніи нѣкотораго *пространственнаго* процесса, имѣющаго мѣсто при выравниваніи, а главный химическій случай — реакція въ гомогенномъ растворѣ — происходитъ или по крайней мѣрѣ можетъ происходить безъ всякаго пространственнаго измѣненія. Впрочемъ, раньше набросанную общую теорію скорости химическихъ реакцій все таки можно представлять, какъ одинъ случай теоріи Фурье, перенесенный на химическую почву и даже, какъ простѣйшій и типичнѣйшій случай явленій разсѣиванія, такъ какъ здѣсь можетъ быть исключена пространственная измѣняемость, и остается только одна измѣняемость во времени.

Разнообразіе факторовъ, отъ которыхъ зависятъ, напримѣръ, теплопроводность, и не говоря уже о электропроводности, даетъ вполне пригодную аналогію для несомнѣнно еще гораздо большаго разнообразія факторовъ, отъ которыхъ зависитъ скорость химическихъ реакцій. Каждый изъ этихъ факторовъ, поскольку онъ отдѣлимъ отъ реагирующихъ веществъ, можно разсматривать, какъ каталитическій факторъ. Однако, не принято, напримѣръ, называть каталитическимъ ускореніе отъ повышенія температуры, по названію удержали это исключительно для такихъ случаевъ, въ которыхъ вліяніе оказывается зависящимъ отъ *присутствія вѣселаго вещества*.

Такимъ образомъ, мы вправѣ будемъ сдѣлать заключеніе, что, по всей вѣроятности, мы никогда не будемъ имѣть единой теоріи каталитическихъ вліяній и скорости реакцій, которая могла бы охватывать все относящіяся сюда случаи. Задача, слѣдовательно, заключается прежде всего въ томъ, чтобы изслѣдовать отдѣльные случаи въ смыслѣ ихъ закономерности, и если есть достаточный матеріалъ, выразить общія соотношенія между отдѣльными случаями.

Повидимому, наиболѣе часто встрѣчающаяся причина каталитическаго ускоренія заключается въ появленіи *промежуточныхъ реакцій*. Напримѣръ, стекловидная мышьяковистая

кислота очень медленно превращается въ фарфоровидную, кристаллическую форму. Если къ ней прибавить немного воды, то это превращеніе идетъ гораздо скорѣе. Вліяніе воды, по всей вѣроятности, основывается на томъ, что въ ней растворяется мышьяковистая кислота. А это общій законъ, что болѣе неустойчивыя формы лучше растворимы, нежели устойчивыя; значить, если вода насытилась относительно стекловидной, то она является пересыщенною, по отношенію къ фарфоровидной, и мышьяковистая кислота должна въ этой формѣ выдѣляться на имѣющихся кристаллахъ. Вслѣдствіе этого растворъ становится ненасыщеннымъ по отношенію въ стекловидной формѣ, новыя количества ея должны переходить въ растворъ, и эта послѣдовательность реакцій начинается снова. Слѣдовательно, вода служитъ здѣсь ускорителемъ, такъ какъ попеременно она растворяетъ мышьяковистую кислоту въ видѣ стекла и выдѣляетъ вновь въ видѣ фарфора.

Понятно, можно спросить, не можетъ ли и неустойчивая стекловидная форма, особенно въ соприкосновеніи съ фарфоровидной непосредственно переходить въ нее. Разумѣется, это такъ и есть, но происходитъ крайне медленно, тогда какъ раствореніе и выдѣленіе оказываются сравнительно быстрыми процессами. Если, значить, (что бываетъ далеко не всегда) въ суммѣ процессы идутъ скорѣе черезъ промежуточные реакціи, чѣмъ прямымъ путемъ, тогда такое промежуточное вещество дѣйствуетъ, какъ ускоритель, и мы имѣемъ случай катализа. Наоборотъ, если промежуточные реакціи требуютъ больше времени, чѣмъ непосредственный процессъ, то соответствующее вещество участвуетъ именно не какъ катализаторъ. Такъ какъ по общимъ соображеніямъ слѣдуетъ ожидать, что число случаевъ, когда непосредственныя реакціи оказываются болѣе скорыми, вообще будетъ больше, чѣмъ обратныхъ случаевъ, то понятно, почему каталитическія ускоренія, хотя и не составляютъ рѣдкости, — вѣдь они встрѣчаются гораздо чаще, чѣмъ были склонны принимать до сихъ поръ, — но все таки являются, какъ исключительные случаи, для осуществленія которыхъ должны наступать особенныя условія.

Мысль объяснять каталитическіе процессы промежуточными реакціями гораздо старше, чѣмъ повятіе о самомъ ка-

тализѣ, потому что она создала первую теорію образованія сѣрной кислоты, и была предложена ровно сто лѣтъ тому назадъ. Какъ извѣстно, раньше добывали сѣрную кислоту разложеніемъ желѣзнаго купороса при высокой температурѣ. Хотя и было извѣстно, что сѣрнистая кислота, въ томъ видѣ, какъ она получается при горѣніи сѣры, медленно превращается въ водномъ растворѣ въ сѣрную кислоту, однако, процессъ происходитъ такъ медленно, что на этомъ пользы было построить техническаго способа ея приготовленія. Исторія не сохранила намъ имени того человека, который напалъ на мысль доставлять, прибавленіемъ селитры въ горящей сѣрѣ, недостающій кислородъ; впрочемъ, врядъ ли современники имѣли основаніе считать его особенно мудрымъ, такъ какъ сѣрная кислота, благодаря этому дорогому кислороду, въ свою очередь дѣлалась бы слишкомъ дорогой. Все-таки опытъ былъ сдѣланъ, и въ результатъ получалось гораздо скорѣе и больше сѣрной кислоты. Далѣе оказалось, что достаточно гораздо меньшаго количества селитры, чѣмъ это соотвѣтствуетъ недостающему кислороду, потому что результатъ достигается уже съ нѣсколькими процентами ея. Такимъ образомъ, скоро развилось производство сѣрной кислоты на основѣ непонятной реакціи, и Клеманъ (ум. 1841) и С. Б. Дезормъ (1777—1862) въ 1806 году, взялись за объясненіе этого загадочнаго процесса, что и исполнили въ мастерской работѣ.

Въ результатъ ихъ изслѣдованія было доказано, что азотная кислота, или вѣрнѣе одинъ изъ низшихъ окисловъ азота, *переноситъ* кислородъ на сѣрнистую кислоту, причемъ онъ окисляется на счетъ кислорода воздуха и снова возстановляется сѣрнистой кислотой до низшей степени окисленія. Аппаратъ, въ которомъ они наглядно показали это, ввода въ большой стеклянный баллонъ двуокись сѣры, водяной паръ и окись азота, еще и по сей день употребляется для демонстрацій; сохраняетъ значеніе и ихъ теорія. Здѣсь, слѣдовательно, ускореніе совершается такъ же, какъ въ случаѣ мышьяковистой кислоты, и заключается въ томъ, что, съ одной стороны, окисленіе окиси азота кислородомъ воздуха въ двуокись, съ другой стороны, окисленіе сѣрнистой кислоты двуокисью азота происходятъ гораздо скорѣе, чѣмъ прямое окисленіе сѣрнистой кислоты кислородомъ воз-

духа. Значитъ, изъ сѣрнистой кислоты и кислорода въ присутствіи незначительныхъ количествъ окисловъ азота сѣрная кислота такъ быстро образуется по тому, что окислы переносятъ кислородъ на сѣристую кислоту.

Эта теорія сразу же была принята и удержалась до настоящаго времени, такъ какъ возникавшія было сомнѣнія относились не къ самой теоріи, но къ природѣ возможныхъ промежуточныхъ продуктовъ, касаться которыхъ мы здѣсь не можемъ. Замѣчательно, что Верцеліусъ въ своемъ изслѣдованіи уже извѣстныхъ каталитическихъ процессовъ не упомянулъ объ этомъ классическомъ случаѣ, и лишь сравнительно поздно было замѣчено, какой прекрасный примѣръ имѣется здѣсь для пониманія такихъ процессовъ.

Поэтому нельзя удивляться, что этимъ приемомъ сначала злоупотребляли, распространяя его безъ экспериментальной критики на всѣ другія случаи катализмовъ. Очевидно, промежуточная реакція обуславливаетъ ускореніе главнаго процесса только тогда, когда всѣ ея части протекаютъ скорѣе, чѣмъ это дѣлаетъ главный процессъ. Но благодаря тому обстоятельству, что въ одномъ случаѣ промежуточная реакція достаточно объяснила каталитическій процессъ, явилось представленіе, какъ будто и во всѣхъ другихъ случаяхъ достаточно обнаружить или даже только допустить какую нибудь промежуточную реакцію, чтобы объяснить катализъ. И на промежуточную реакцію смотрѣли, какъ на доказанную, если удавалось такъ или иначе найти предполагаемый промежуточный продуктъ. Дѣйствительно ли это вещество было *промежуточнымъ* или же только продуктомъ случайной *побочной* реакціи, это не подвергалось дальнѣйшему изслѣдованію уже потому, что не было средства различать эти два случая.

И въ этомъ вопросѣ лишь развитіе химической кинетики принесло необходимыя вспомогательныя средства, и на основѣ ея въ нѣкоторыхъ случаяхъ, особенно удобныхъ для демонстраціи, точными измѣреніями всѣхъ требуемыхъ скоростей было доказано, что дѣйствительныя каталитическія ускоренія реакціи могутъ быть объяснены промежуточными реакціями. Этимъ была доказана по существу возможность такихъ объясненій; но допустимо ли дѣйствительно какое нибудь такое объясненіе въ каждомъ частномъ случаѣ, это

требуется всякій разъ доказать соответственными кинетическими изслѣдованіями.

Если спросить, можетъ ли теорія промежуточныхъ реакцій подняться на степень общей теоріи катализа, то придется отвѣтить, что, по всей вѣроятности, этого не будетъ. Въ отдѣльныхъ случаяхъ уже теперь оказалось, что, по крайней мѣрѣ, допускавшіеся до сихъ поръ промежуточные продукты не могутъ играть приписываемой имъ роли, потому что когда эти вещества прибавляли въ реагирующую смѣсь вмѣсто катализатора, то ожидаемаго дѣйствія не обнаруживалось. Въ другихъ случаяхъ, напримѣръ, въ классическомъ случаѣ инверсии тростниковаго сахара разведенными кислотами, не знаютъ, какой промежуточный продуктъ могъ бы играть здѣсь роль. Однако, все же нужно сознаться, что на такой общій вопросъ, какъ выше поставленный, нельзя дать сразу общаго отвѣта, и что число дѣйствительно удовлетворительно изслѣдованныхъ катализозовъ еще недостаточно велико, чтобы оправдать, хотя бы сколько нибудь обоснованное, сужденіе по этому вопросу.

Но какъ бы ни сложился въ будущемъ отвѣтъ на эти вопросы, въ настоящее время мы видимъ передъ собой пути, по которымъ слѣдуетъ идти, чтобы достигнуть цѣли.

Примѣчанія.

Стр. 16. 1. Говоря о возрѣвнн Лавуазье на щелочя и металлы авторъ замѣчаетъ, что предположеніе относительно сложности металловъ не подтвердилось. Когда читались эти лекціи, то извѣстно было уже превращеніе: радій — эманация — гелій, о чемъ говорится на стр. 21 этой книги. Въ настоящее время фактической матеріалъ къ вопросу о трансмутации элементовъ обогатился новѣйшими изслѣдованіями В. Рамсея: эманация радія въ соприкосновенн съ водой превращается въ неонъ; при этомъ на ряду съ неономъ образуется и гелій, но только въ видѣ слѣдовъ; въ соприкосновенн же съ растворомъ сѣрнистой или азотнокислой мѣди, эманация даетъ главнымъ образомъ аргонъ, но не гелій. При этомъ названные растворы солей мѣди испытываютъ еще одно превращеніе, очевидно, благодаря калоссальному количеству энергіи, которое выдѣляется при самопроизвольномъ разложенн эманации. Соблюдая всѣ предосторожности въ дальнѣйшихъ операціяхъ, повторяя неоднократно опыты и проводя параллельно т. наз. слѣпые опыты, Рамсею удалось обнаружить появленіе литія; спектроскопическое изслѣдованіе раствора, выпареннаго послѣ осажденн мѣди, даетъ ясно красную линію, характерную для литія. Такимъ образомъ, здѣсь, очевидно, имѣетъ мѣсто превращеніе мѣди въ литій подѣ вліаніемъ эманации. Образуется ли при этомъ калий и натрій, этого пока еще не удалось рѣшить.

Слѣдуетъ обратить вниманіе на одно обстоятельство: эманация превращается въ газы: гелій, аргонъ, неонъ, т.-е. въ элементы такъ назыв. нулевой группы, къ которой принадлежит и сама эманация; мѣдь превращается въ одинъ (или нѣсколько, можетъ быть) изъ низшихъ элементовъ группы мѣди. [Nature 76, 269 стр. 1907 г.].

Стр. 16. 2. Терминъ Formart, предложенный Оствальдомъ взаимнѣ прежняго — агрегатное состояніе, выраженъ просто „состояніе“. См. Основы исоры, химіи В. Оствальда, перев. 1902 г.

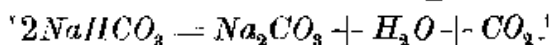
Стр. 19. Понятіе объ элементѣ въ духѣ автора еще строже проведено въ Principien d. Chemie. 1907.

Стр. 22. По поводу второй лекціи, посвященной соединительнымъ вѣсѣмъ С. Савановъ, авторъ рецензіи Leitlinien d. Chemie, говоритъ: „восвращеніе идей Рихтера объ эквивалентахъ

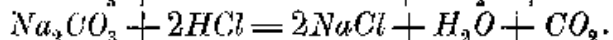
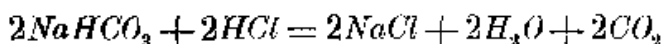
и развитіе ихъ далѣе въ соединительные вѣса заслуживаетъ серьезнаго вниманія для цѣлей элементарнаго преподаванія химіи. Слишкомъ раннее введеніе въ начальный курсъ гипотетическаго элемента оставляетъ въ тѣни, иногда надолго, истинное реальное значеніе химическихъ обозначеній и химическаго языка. Въмѣсто упрощеній атомическій языкъ, введенный слишкомъ рано въ элементарномъ курсѣ, вноситъ рядъ непреодолимыхъ затрудненій^а. См. *Природа въ школѣ*, № 3. 1907 г. стр. 185.

Стр. 35. Опыты Волластона и даваемые авторомъ количественныя соотношенія для ясности можно иллюстрировать современными химическими формулами:

1. Прокаливаніе двууглекислаго натрія:]

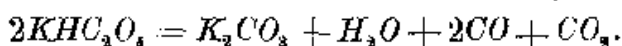


Дѣйствіе соляной кислоты на двууглекислый и углекислый натрій:

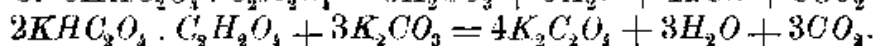
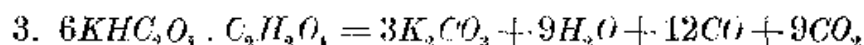
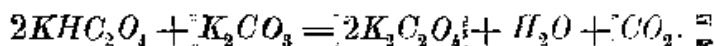


Въ первомъ случаѣ получается вдвое больше (какъ по вѣсу, такъ и по объему) углекислаго газа.

2. Прокаливаніе кислой цинкелевой соли даетъ углекислый калий:



Смѣшиваніе первоначальной кислой соли съ полученнымъ углекислымъ калиемъ даетъ въ результатъ нейтральную соль:]



Т. е. 6 молей кислячковой соли даютъ при прокалываніи 3 моля углекислаго калия; полученными тремя молями углекислаго калия можно нейтрализовать 2 моля величковой соли, т. е. количество втрое меньшее, нежели первоначально взятое для прокалыванія.

Стр. 35. „Еретическіе“ воззрѣнія Ф. Вальда, которыя имѣютъ такого крупнаго защитника, какъ Оствальдъ (см. также стр. 155) заслуживаютъ, несомнѣнно, болѣе детальнаго обсужденія, нежели это сдѣлано С. Арреніусомъ въ его книгѣ *Теорія химіи*. С.-Петербургъ, 1907 г. стр. 34 и далѣе. Не здѣсь, конечно, говорить объ этомъ. Мы надѣемся въ ближайшемъ будущемъ тѣмъ или инымъ путемъ ознакомить русскую публику, интересующуюся новыми теченіями въ химической наукѣ, съ изслѣдованіями и воззрѣніями Фр. Вальда.

Стр. 41. Въ настоящее время мы имѣемъ изслѣдованіе В. Марквальда объ атомномъ вѣсѣ теллура; названный авторъ опредѣляетъ атомный вѣсъ $Te = 126.85 \pm 0.02$ (0.02 — допускаемая въ ту или другую сторону погрѣшность). Атомный вѣсъ

опредѣлялся по уравненію: $H_6TeO_6 = TeO_2 + O + 3H_2O$. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 40, 4730—38. 1907.

Съ другой стороны, почти одновременно опубликованное изслѣдованіе Baker и Bennett даетъ атомный вѣсъ $Te = 127.60$; здѣсь атомный вѣсъ опредѣлялся анализомъ TeO_2 (25 опредѣленій), что дало: $Te = 127.609$; вромѣ того анализомъ $TeBr_4$ (18 опредѣленій), по которому $Te = 127.601$. Journ. Chem. Soc. 91, 1849. 1907.

Стр. 58. Всѣ формы энергій могутъ быть разсматриваемы съ количественной стороны, какъ произведеніе двухъ факторовъ: именно, напряженія и емкости; такъ, на примѣръ, объемная энергія выражается произведеніемъ объема на соответствующее давленіе; здѣсь объемъ — факторъ емкости, а давленіе — факторъ напряженія; въ химической энергій емкостью является количество вещества, напряженіемъ — химическій потенциалъ; въ тепловой энергій: теплоемкость и температура; въ электричествѣ факторъ емкости — количество электричества, факторъ напряженія такъ и называется электрическимъ напряженіемъ. Законъ Дюлонга и Пти выражается обыкновенно такимъ образомъ: произведеніе теплоемкости элемента на атомный вѣсъ есть величина почти постоянная.

Стр. 77. Гремучая кислота, ціановая и изоціановая кислоты имѣютъ одинаковый составъ $HCNO$; структурная теорія опредѣленно даетъ формулы для двухъ послѣднихъ $HO - C \equiv N$ для ціановой кислоты, $O = C = NH$ для изоціановой; что касается гремучей кислоты, то ея строеніе вѣроятно $C = NOH$. Подробнѣе объ этомъ, а также объ изомеріи винныхъ кислотъ, можно найти въ какомъ угодно руководствѣ по органической химіи.

Стр. 81. Замѣщеніе водорода хлоромъ называютъ иногда особымъ терминомъ *металенсія*.

Стр. 94. Въ русской литературѣ имѣется книга: Ганчъ, *Стереохимія*. Изд. Библиотекѣ для самообразованія.

Стр. 120. Широкое приложеніе теоріи электролитической диссоціаці въ объясненію химическихъ реакцій вообще и въ частности въ области аналитической химіи мы находимъ въ книгахъ В. Оствальда „*Основы неорганической химіи*“ М. 1902, и „*Основанія аналитической химіи*“ (изданіе разошлось).

Стр. 150. Работы В. Джиббса стали извѣстны европейскимъ ученымъ благодаря К. Максвеллу, который воспользовался результатами В. Джиббса въ своемъ сочиненіи: *Теорія теплоты*.

Стр. 155. Фр. Вальдъ, см. прим. въ стр. 35.

Стр. 165. Въ химической динамикѣ вопросъ о катализѣ настоячиво выдвигается за послѣднее время, особенно благодаря В. Оствальду. Поэтому вопросу мы можемъ указать:

В. Оствальдъ, *Катализъ*, М. 1903 г.

Н. Худяковъ, *Ферменты и протоплазма*, М. 1905 г.

Стр. 187. Въ связи съ изслѣдованіями Пастера авторъ характеризуетъ не совсемъ вѣрно взгляды ученаго міра того вре-

меня по вопросу о броженіи, вызываемомъ живой кѣлкой. Дѣло въ томъ, что сейчасъ же послѣ опубликованія работъ Пастёра извѣстный французскій химикъ Бертло выступилъ противъ Пастеровскихъ воззрѣній, указывая, что съ установленіемъ связи между нахожденіемъ дрожжей и процессомъ броженія сдѣлана только половина задачи, что въ основѣ процесса броженія въ концѣ концовъ лежитъ химическій процессъ.

Стр. 194—195. Къ вопросу о специфичности ферментовъ можно указать работу H. Schade, Ueber die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme, Zeitschr. f. phys. Chemie 1907. Стр. 1. На основаніи этой работы оказывается, что различныя броженія сахара, спиртовое, молочнокислое, уксуснокислое, можно воспроизводить чисто химическимъ путемъ. Всѣ они являются видоизмѣненіями одного и того же процесса разложенія сахара.

О П Е Ч А Т К И.

<i>Стр.</i>	<i>Строка.</i>	<i>Напечатано:</i>	<i>Должно быть:</i>
38	8 сл.	ABC	ACB
53	11 "	вещества	веществъ
77	13 "	кислоты	кислоту
82	11 сл.	in statu	in statu
100	8 сл.	устойчивостью	постоянствомъ
116	16—17 сл. С.У.	къ аноду должно перейти нѣкоторое количество катиона	отъ катиона къ аноду должно перейти нѣкоторое количество
156	19 "	привѣса	привѣса
190	11 "	потребностей относительно времени и пространства	потребностей, совершающихся во времени и пространствахъ