



Рис. 10. Возведение деревянной церкви в Архангельске по исторической плотницкой технологии

строений XVII – XIX вв. в Кенозерском национальном парке, на храмовом ансамбле села Ненокса (начала XVIII в.) и в церкви в селе Заостровье (1683 г.) Приморского района, церкви в деревне Кимжа (1709 г.) Мезенского района, а также при возведении деревянной церкви в Архангельске.

Несомненно, что при проведении реставрационных работ на деревянном сооружении, имеющем культурно-историческую ценность, строительная технология, плотницкий инструмент и приемы и способы работы им по возможности должны соответствовать историческому периоду возведения этого строения. Инструмент и историческая технология строительства тоже являются культурно-исторической ценностью. При проведении восстановительных работ следует стремиться изготавливать заменяемые деревянные элементы тем же способом и тем же инструментом, которыми были выполнены оригиналы.

Отрадно отметить, что исторический опыт не пропал полностью, к нему возвращаются при проведении исследований и реставрации памятников деревянного зодчества. Так, историческую плотницкую технологию и инструмент широко используют при реставрации древних культовых

И. С. ДМИТРИЕВ

АНАТОМИЯ КОНЦЕПТУАЛЬНОГО ХАОСА

(принципы определения атомных весов и химических формул в 1810–1850-е гг. — теоретические аспекты)

В историко-химической литературе прочно утвердилось мнение, что до Первого международного конгресса химиков (Карлсруэ, 3–5 сентября 1860 г.) в определении атомных весов, а следовательно, и в теоретических разделах химии вообще царил хаос, поскольку неприятие гипотез Авогадро (о равном числе частиц в равных объемах идеальных газов при одинаковых температурах и давлениях и о двухатомности частиц «простых газов») вело к произволу в выборе шкалы относительных атомных весов и химических формул. Согласно этой версии только после работ и выступления на конгрессе С. Канниццаро атомно-молекулярная теория обрела свою классическую форму.

В настоящей статье показано, что и до конгресса в Карлсруэ методы определения атомных весов и химических формул были подчинены тем или иным теоретическим положениям, и сила воздействия взглядов Канниццаро состояла не в том, что он воспринял гипотезы Авогадро, а в том, что он сумел провести их последовательно в единстве с трактовкой понятий атома и молекулы, предложенной ранее, в 1840-е гг., французским химиком О. Лораном. В статье приводится детальный разбор всех основных методов определения атомных весов от Д. Дальтона до С. Канниццаро.

Вопрос, вынесенный в подзаголовок настоящей статьи, в историко-научном аспекте необычайно сложен и запутан. К нему неоднократно обращались (и будут обращаться) мыслители специалисты по истории, философии и методологии науки, когда речь заходила о переходных периодах в эволюции той или иной научной теории. Традиционно историки химии, рассматривая теоретические аспекты проблемы атомных весов и химических формул в первой половине XIX в. (между «*New System*» Дж. Дальтона (1808–1810) и «*Sunto*» С. Канниццаро (1858))¹, приводят множество цитат из первичных и вторичных источников (как правило, мало что проясняющих, но создающих иллюзию изученности вопроса), разбавляя их общими рассуждениями о концептуаль-

¹ См., к примеру, следующие работы: Становление химии как науки. Всеобщая история химии / Отв. ред. Ю.И. Соловьев. М., 1983; *Фигуровский Н. А.* Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. М., 1979; *Соловьев Ю. И.* История химии: развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. 2-е изд., перераб. М., 1983; *Кедров Б. М.* Энгельс о развитии химии. 2-е изд., доп. М., 1979; *Partington, J. R.* A History of Chemistry: in 4 vols. Vol. 4. London; New York, 1964; *Куриной В. И.* Очерк развития химической атомистики в XIX веке. М., 1960; *Иде, А.* The Development of Modern Chemistry. New York; London, 1964; *Russell, C. A.* The History of Valency. Leicester, 1971; *Чудинов В. А.* Атомистические концепции в современном естествознании (методологический анализ). М., 1986.

ном хаосе и путанице понятий атома, молекулы и эквивалента, царивших в атомно-молекулярном учении в 1810–1850-е гг.²

Ниже мы попытаемся раскрыть анатомию этого «хаоса» и выявить в нем внутреннюю логику. Поэтому основное внимание будет сосредоточено не на фактологическом изложении материала (это детально сделано во многих работах, перечисленных в первых двух сносках), а на выявлении *существа* расчетного метода того или иного исследователя. С этой целью мы будем по возможности заменять пространные цитаты из первоисточников (не отказываясь от них вовсе) аналитическим рассмотрением на языке химических и математических формул. Полагаю также, что возврат к тематике, весьма популярной в истории химии лет 30–40 тому назад, будет полезен и в настоящее время, когда в историко-научных трудах превалирует так называемая «социальная» история естествознания.

Как уже неоднократно отмечалось в литературе³, Дальтон, вычисляя атомный вес какого-либо элемента, исходил из предполагаемой химической формулы одного из соединений этого элемента, процентный состав которого был известен. Выбор же формулы соединений определялся принципом простоты. Поскольку этот принцип в силу своего умозрительного характера не мог служить надежным критерием истинности предлагаемой химической формулы, то многие химики надеялись найти иную, более верную и обоснованную, методику определения атомных весов и химических формул. Эти поиски стали одной из главных исследовательских тем в химии первой половины XIX в. Рассмотрим наиболее важные подходы и результаты.

Атомы Т. Томсона и эквиваленты У. Х. Уолластона

Приняв основные положения атомной теории Дальтона, включая и принцип

² Блестящим исключением стали работы А. Ройка (*Rocke, A. J. Chemical Atomism in the Nineteenth Century: From Dalton to Cannizzaro. Columbus, 1984*) — лучшее, на мой взгляд, исследование по этой тематике, а также, из более ранних трудов, монографии Г. В. Быкова, особенно написанная совместно с В. А. Крицманом биография Станислао Канниццаро (*Быков Г. В., Крицман В. А. Станислао Канниццаро. Очерк жизни и деятельности. М., 1972*; см. также: *Быков Г. В. Амедео Авогадро (1776–1856). Очерк жизни и деятельности. М., 1970*; *Быков Г. В. Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности. М., 1964*). Приведенный в книге о Канниццаро краткий очерк истории атомно-молекулярной теории от Дальтона до Жерара (с. 39–78), изложенный в форме комментированных фрагментов «Исторических заметок» итальянского химика, отличается простотой и логичностью изложения, продуманностью выводов и уравниловностью оценок. Однако анализ Быкова касается главным образом вклада Канниццаро и в значительно меньшей степени — подходов его предшественников.

В обстоятельнейшем исследовании М. Г. Фаерштейна «История учения о молекуле в химии (до 1860 г.)» (М., 1961) собран большой и интересный материал, который, к сожалению, не был должным образом осмыслен и систематизирован, а главное, при всех непреходящих заслугах этой работы, она в целом имеет описательно-феноменологический, а не аналитический характер.

Книга Е. Р. Воронцовой «Атомный вес. История разработки экспериментальных методов» (М., 1984), как следует из ее подзаголовка, посвящена истории разработки экспериментальных методов определения атомных весов, что и определяет ее новизну и ценность, а потому она может служить дополнением к настоящему историко-теоретическому разделу.

³ См., к примеру, *Rocke. Chemical Atomism...* P. 35–42.

простоты, Томсон, в отличие от своего предшественника, не стал отрицать открытый Гей-Люссаком закон простых объемных отношений реагирующих газов. Но и гипотезой о равном числе частиц в равных объемах различных газов шотландский химик не воспользовался. По его мнению, если, например, в реакции водорода с кислородом, ведущей к образованию воды (для которой он, следуя далтоновскому принципу простоты, принимал формулу ОН), отношение объемов газов равно $V_{\text{водород}} : V_{\text{кислород}} = 2:1$, то это означает, что в одном объеме кислорода содержится вдвое больше атомов, чем в одном объеме водорода ⁴.

Ясно, что за этими рассуждениями стояло, *во-первых*, представление об одноатомности частиц простых газов, а *во-вторых*, понимание реакции образования воды как реакции простого присоединения («слипания») атомов: $\text{H} + \text{O} = \text{НО}$.

В результате Томсон пришел к своеобразному варианту атомной теории, суть которого в обобщенной форме можно выразить так.

Пусть реагируют два газа — «1» и «2» — с плотностями соответственно $\rho_1 = A_1 n_1$ и $\rho_2 = A_2 n_2$, где A_i — вес частиц (атомов) i -го газа, а n_i — их число в единице объема. Из закона объемных отношений Гей-Люссака и принятой Томсоном гипотезы, согласно которой реакция, стехиометрически проявляющаяся как реакция присоединения, на микроуровне также происходит путем простого присоединения реагирующих частиц в отношении 1:1 (одна частица реагента «1» «слипается» с одной частицей реагента «2»), следует, что

$$n_1 V_1 = n_2 V_2$$

или

$$n_1/n_2 = V_2/V_1, \quad (1)$$

где V_i — реагирующий объем i -го газа ⁵.

⁴ Thomson, Th. On the Daltonian Theory of Definite Proportions in Chemical Combinations // Annals of Philosophy; or Magazine of Chemistry, Mineralogy, Mechanics, Natural History, Agriculture, and the Arts. 1813. Vol. 2. P. 32–52; 109–115; 167–171; 293–301; 1814. Vol. 3. P. 134–140; 375–378; 1814. Vol. 4. P. 11–18; 83–89; P. 33–43; Crosland, M. P. Avogadro, Amedeo // Dictionary of Scientific Biography / Ed. by C. C. Gillispie. New York, 1970. Vol. I. P. 343–350; Roscoe, H. E., Harden, A. A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory: a contribution to chemical history; together with letters and documents concerning the life and labours of John Dalton, now for the first time published from manuscript in the possession of the Literary and Philosophical Society of Manchester. London, 1896. P. 148, 178.

⁵ На первый взгляд, отсюда должна непосредственно вытекать гипотеза о равном числе атомов в равных объемах газов (далее сокр. РЧА-гипотеза), так как, если $V_1 = V_2$, то $n_1 = n_2$. Действительно, в 1807 г. Томсон писал о том, что отношение плотностей газов равно отношению весов их частиц (Thomson, Th. System of Chemistry: In 5 vols. 2nd ed. Edinburgh, 1807. Vol. 3. P. 424–425). Однако смысл формулы (1) у него на самом деле иной — она определяет, каким должно быть отношение объемов реагирующих газов, чтобы при данном числе частиц в единице объема каждого газа (причем, вообще говоря, $n_1 \neq n_2$) реакция шла по «механизму» простого «слипания» частиц в отношении 1:1. Заметим также, что если k_2 частиц реагента «2» присоединяют k_1 частиц реагента «1» (с образованием соединения состава $X_{k_1}Y_{k_2}$), то формула (1) примет вид: $k_2 n_1 V_1 = k_1 n_2 V_2$.

Отсюда

$$d_2(1) = \rho_1/\rho_2 = (A_1/A_2) (V_2/V_1), \quad (2)$$

где $d_2(1)$ — плотность газа «1» по отношению к газу «2».

Поскольку отношения ρ_1/ρ_2 и V_2/V_1 определяются экспериментально, то найти относительные атомные веса при заданной химической формуле продукта реакции не представляло затруднений. Так, например, для упомянутой выше реакции образования воды из водорода и кислорода уравнение (2) дает ⁶:

$$d_0(\text{H}) = \rho(\text{H})/\rho(\text{O}) = 0,0687/1,10269 = 1/2 (A(\text{H}) / A(\text{O})).$$

Полагая, что $A(\text{O}) = 1$, Томсон получил:

$$A(\text{H}) = 2d_0(\text{H}) = 0,125$$

(пересчет на шкалу $A(\text{H}) = 1$ дает $A(\text{O}) \approx 8,0$).

Аналогично для водяного пара:

$$A(\text{OH}) = 2d_0(\text{OH}).$$

Полученные результаты ($A(\text{H}) = 2d_0(\text{H})$; $A(\text{OH}) = 2d_0(\text{OH})$ и $A(\text{O}) = d_0(\text{O}) = 1$) говорили о том, что величины $A(\text{H})$ и $A(\text{OH})$ относятся к двум объемам газа или пара («двухобъемные» веса и формулы), а $A(\text{O})$ — к одному объему.

Опыт показывал, что в большинстве случаев имеет место соотношение

$$A(X) = md_0(X), \text{ где } m = 1, 2 \text{ и } 4,$$

и для получения сопоставимых результатов Томсон предложил использовать двух- или четырехобъемные атомные веса и химические формулы ⁷.

Подход Уолластона по сути близок к томсоновскому, с той, однако, разницей, что вместо термина «атомный вес» Уолластон использовал термин «эквивалент», который был введен Г. Кавендишем еще в конце 80-х гг. XVIII столетия для обозначения весовых количеств кислот (или же щелочей), требующихся для нейтрализации данной щелочи (кислоты). И.-В. Рихтер затем вычислил эквиваленты различных кислот и оснований. Однако Уолластон наполнил термин «эквивалент» новым смыслом, и нельзя сказать, что он сделал это удачно. Приведем типичный пример его рассуждений: «...данное количество кислорода (эквивалент которого Уолластон принял равным 10. — И. Д.) дает при соединении с углеродом точно такое же количество углекислоты. Так как удельные веса этих газов относятся как 10 к 13,77 или как 20 к 27,54, то вес углерода может быть выражен числом 7,54. Это весовое количество углерода, соединяясь с 2[0] [весовыми частями] кислорода ⁸, дает второй оксид

⁶ Указаны плотности газов по воздуху, полученные Гей-Люссаком (*Gay-Lussac, J.-L. Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres // Mémoires de physique et de chimie de la Société d'arcueil. 1809. Т. 2. P. 207–234.*)

⁷ *Thomson, Th. Some Observations on the Relations between the Specific Gravity of Gaseous Bodies and the Weights of their Atoms // Annals of Philosophy; or Magazine of Chemistry, Mineralogy, Mechanics, Natural History, Agriculture, and the Arts. 1816. Vol. 7. P. 343–346.*

⁸ У Уолластона: «with 2 of oxygen». Обычно историки химии исправляют «2» на «20», но возможно, что английский химик имел в виду 2 атома кислорода. — И. Д.

¹¹ При этом вместо понятия «атомный вес» многие позитивистски настроенные химики предпочитали использовать иную терминологию: «пропорциональные числа» (Дэви), «объемы» (Берцелиус), «стехиометрические числа» (Л. Гмелин) и т. д.

«базисных» формул для определения эквивалентов элементов рано или поздно выявлялась рассогласованность в формулах других соединений – они либо не отвечали реальной стехиометрии химических реакций, либо одному и тому же веществу приходилось приписывать в разных случаях разные формулы. Но определить, в какой базисной формуле была допущена ошибка и какая именно (не говоря уж о других трудностях) не представлялось возможным, что сильно затрудняло последовательную практическую реализацию указанной процедуры.

«Объемная теория» Ж. Л. Гей-Люссака

Хотя работы этого ученого оказали большое влияние на развитие атомно-молекулярной теории, тем не менее сам он поначалу очень осторожно использовал атомистическую терминологию, что многие историки связывают с влиянием К. Л. Бертолле¹². Во всяком случае, термин «атом» впервые появляется у Гей-Люссака в статье¹³, опубликованной в марте 1823 г. (это была первая его статья, напечатанная после смерти Бертолле, последовавшей 6 ноября 1822 г.).

Гей-Люссак предпочитал выражать состав сложных тел так называемыми «объемными формулами». Например, вода, согласно Гей-Люссаку, образована, а следовательно, и состоит из одного объема водорода и половины объема кислорода (в пересчете на один объем водяного пара). Используя современную символику, объемную формулу воды (в соответствии с реакцией ее образования: $\text{H} + \frac{1}{2} \text{O} = \text{HO}_{\frac{1}{2}}$, где коэффициенты и индексы указывают объемы соответствующих веществ) можно записать так: $\text{HO}_{\frac{1}{2}}$.

«Объемная теория» вещества как альтернативная атомистике получила в 1810-е гг. широкое распространение¹⁴. Берцелиус, один из сторонников этой теории, писал: «Между теорией атомов и теорией объемов нет различий, за исключением того, что первая описывает тела в твердом, а вторая — в газообразном состоянии. И то, что в одной теории называется *атомом*, в другой оказывается *объемом*. При современном состоянии наших знаний теория объемов имеет, однако, то преимущество, что она основывается на твердо установленных фактах, тогда как основанием атомной теории служит лишь гипотеза (a supposition)»¹⁵.

¹² *Rocke. Chemical Atomism...* P. 112.

¹³ *Gay-Lussac, J. L. Sur l'acide de prussiates triples // Annales de chimie et de physique. Sér. 2. 1823. T. 22. P. 320–323.*

¹⁴ *Дмитриев И. С. Обоснование и развитие химической атомистики в работах Берцелиуса // Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус: жизнь и деятельность. М., 1980. С. 44–75; С. 63–75.*

¹⁵ *Berzelius, J. J. Essay on the cause of chemical proportion, and on some circumstances relating to them; Together with a short and easy method of expressing them // Annals of Philosophy; or, Magazine of Chemistry, Mineralogy, Mechanics, Natural History, Agriculture, and the Arts. 1813. Vol. 2. P. 443–454; 1814. Vol. 3. P. 51–62; 93–106; 244–257; 353–364; P. 450.*

Представление об атомах различных порядков было введено Берцелиусом в 1813 г.: «Атомы можно разделить на два класса: 1) элементарные и 2) сложные. Последние бывают трех типов: а) атомы, образованные из двух элементарных частиц, мы назовем сложными атомами первого порядка, б) атомы, составленные более чем из двух элементарных частиц (атомов), встречаются

Однако, приписывая объемной теории чисто эмпирический статус, Берцелиус ошибался. В действительности в ее основании лежала гипотеза, согласно которой в равных объемах простых газов содержится одинаковое число атомов¹⁶. Но вернемся к построениям Гей-Люссака.

В расчетах плотностей газов французский ученый использовал следующее уравнение:

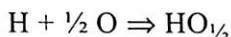
$$\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 = \rho_3 V_3, \quad (3)$$

где ρ_1 , ρ_2 и V_1 , V_2 — соответственно плотности (или, по его терминологии, «объемные веса частиц») и объемы реагирующих газов, а ρ_3 и V_3 — плотность и объем газообразного продукта реакции. По сути, это уравнение выражает закон сохранения массы при химических реакциях¹⁷.

Тогда, учитывая, что $m_i = \rho_i V_i$, можно записать:

$$m_1/m_2 = (\rho_1/\rho_2) (V_1/V_2). \quad (4)$$

Например, для реакции



(волюмометрическая запись) имеют место соотношения:

$$\rho(\text{H}) + \frac{1}{2} \rho(\text{O}) = 0,0687 + (\frac{1}{2}) 1,1026 = \rho^{\text{расч}}(\text{HO}_{1/2}) = 0,6200,$$

$$(\rho^{\text{эксп}}(\text{вод. пар}) = 0,6250)$$

и

$$\frac{m(\text{H})}{m(\text{O})} = \frac{1}{8} = \frac{0,0687}{1,1026} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2}} = 0,125.$$

Соответственно процентный (по массе) состав воды, по данным Гей-Люссака, равен:

$$\frac{m(\text{H}) 100\%}{m(\text{H}) + m(\text{O})} = \frac{\rho(\text{H}) 100\%}{(\frac{1}{2}) \rho(\text{O}) + \rho(\text{H})} = \frac{0,0687 \cdot 100\%}{(\frac{1}{2}) 1,1026 + 0,0687} = 11,1\% \text{ водорода}$$

и 88,9 % кислорода.

Заметим, что выражения (3) и (4) и последующие выкладки покажутся для

ся в органических телах или в телах, полученных при их разложении, поэтому мы назовем эти атомы органическими и в) атомы, образованные соединением двух или большего числа сложных атомов, как, например, в солях; в этих случаях мы будем говорить о сложных атомах второго порядка» (С. 454).

¹⁶ И, кроме того, шведский химик полагал, что атомы всех элементов имеют одинаковую (сферическую) форму и одинаковые размеры (Там же. С. 446, 450).

¹⁷ Впрочем, анализ работ Гей-Люссака не дает возможности с уверенностью сказать, отождествлял ли он понятия «объемный вес» (A^{vol}) и «плотность» газа (ρ_i), или же полагал, что ρ_i , в отличие от A^{vol} , зависит от температуры и давления, т. е. характеризует «структуру» газа, тогда как A^{vol} характеризует частицу газа. Но в любом случае отношение плотностей газов в теории Гей-Люссака было равно отношению их объемных весов: $\rho_i/\rho_j = A^{\text{vol}}_i/A^{\text{vol}}_j$.

современного читателя тривиальными, но в начале 1810-х гг. они таковыми отнюдь не казались¹⁸, и совпадение рассчитанных и экспериментально определенных величин (плотностей, процентного состава) рассматривалось как доказательство справедливости уравнений и преимуществ волюмометрического подхода к стехиометрическим проблемам.

В атомистическом выражении, полагая, что понятия атом и элементарный объем эквивалентны и что, следовательно, объемные формулы соответствуют атомистическим, полученные результаты означали, что отношение атомных весов водорода и кислорода равно:

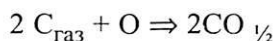
$$A(\text{H}) : (\frac{1}{2}) A(\text{O}) = 11,1 : 88,9$$

или, при $A(\text{H}) = 1$, получаем

$$1 : A(\text{O}) = 11,1 : 177,8 = 1:16, \text{ т. е. } A(\text{O}) = 16.$$

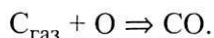
Гей-Люссак разработанный им метод выражения состава соединений распространил также и на случаи, когда в реакции образования вещества участвовали, наряду с газообразными, и твердые реагенты, в частности, на оксиды углерода¹⁹. Вопрос был им поставлен так: сколько объемов углерода прореагировало бы с одним объемом кислорода, если бы углерод был газообразным веществом?

Эксперимент показывал, что в случае образования угарного газа (оксида кислорода (II)) один объем кислорода, окисляя соответствующее количество углерода, давал два объема продукта. Поскольку в рассмотренных ранее Гей-Люссаком газофазных реакциях объем газовой смеси, как правило, уменьшался на единицу (например, 2 объема водорода + 1 объем кислорода = 2 объема водяного пара), то ученый предположил, что и в этом случае два объема углерода (будь последний газом) реагируют с одним объемом кислорода:



или, в двухобъемном выражении, — C_2O .

Аналогично в случае образования углекислоты:



Из последней реакции и уравнения (4) Гей-Люссак нашел, что $\rho (\text{C}_{\text{газ}}) = 0,4160$. Эта величина отвечала атомному весу углерода, равному 6 (при $A(\text{H}) = 1$)²⁰.

¹⁸ Следует, однако, отметить, что сам Гей-Люссак, пользовавшийся исключительно объемными формулами, да еще в словесном выражении, подобных расчетов не делал, и величины атомных («объемных») весов, отвечающие его теории, «вывел» Дюма (*Dumas, J.-B.; Pelletier, P.J. Recherches sur la composition élémentaire et sur quelques propriétés caractéristiques des bases salifiables organiques // Annales de chimie et physique. Sér. 2. 1823. T. 24. P. 163–191*).

¹⁹ *Gay-Lussac. Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses...*

²⁰ Так как процентный состав угарного газа равен 42,9% С и 57,1% О, то $A(\text{C}) : (\frac{1}{2}) A(\text{O}) = 42,9 : 57,1$, откуда, при $A(\text{O}) = 16$, $A(\text{C}) = 6$.

Полученное значение ρ ($C_{\text{газ}}$) Гей-Люссак широко использовал при определении составов различных соединений.

В итоге ученый принял следующие однообъемные волюмометрические формулы, т. е. формулы, указывающие объемы газообразных (или предполагаемых таковыми) простых тел, образующих один объем данного соединения («сжатыми в один объем»²¹): $\text{HO}_{1/2}$ – вода, CO – углекислый газ, $\text{CO}_{1/2}$ – угарный газ (оксид углерода), $\text{H}_{1/2}\text{CN}_{1/2}$ – синильная кислота и т. д. и следующие «пропорциональные числа» (фактически – атомные веса): $A(\text{H}) = 1$; $A(\text{O}) = 16$; $A(\text{C}) = 6$; $A(\text{N}) = 14$; $A(\text{Cl}) = 35$; $A(\text{S}) = 16$.

В начале 1820-х гг. Гей-Люссак не только обращается к атомистике, но и, как показал А. Роук²², принимает, хотя и не объявляет об этом открыто, гипотезу Авогадро — Ампера и многоатомности («субмолекулярности») молекул простых газов²³. По свидетельству Дюма, с гипотезой о равенстве числа частиц в равных объемах газов были «согласны все физики», тогда как ее «непосредственное следствие», состоящее в том, что «молекулы простых газов следует считать способными к последующему делению... до сих пор (1826 год! — И. Д.) не общепризнано»²⁴.

Но одновременно с этой необщепризнанной гипотезой Гей-Люссак использует эквиваленты Уолластона, полагая, что отношение плотностей реагирующих газов пропорционально отношению их эквивалентов ($\mathcal{E}^w$):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1 \mathcal{E}_1^w}{k_2 \mathcal{E}_2^w} \cdot \frac{V_1}{V_2}, \quad (5)$$

где k_i — число атомов в молекуле i -го простого газа.

Эти допущения позволили Гей-Люссаку перейти к определению простейших (т. е. с минимальными целочисленными индексами) атомистических формул. Так, например, для углекислого газа он получает ($\mathcal{E}^w(\text{C}) = 6$; $\mathcal{E}^w(\text{O}) = 8$):

$$\frac{m(\text{C})}{m(\text{O})} = \frac{27,3\%}{72,7\%} = \frac{k_c}{k_o} \cdot \frac{6}{8} \cdot \frac{1}{1},$$

откуда $k_o = 2k_c = 2k$, в соответствии с чем атомистическая формула углекислого газа принимает вид: C_kO_{2k} или, при $k = 1$ (простейшая формула), — CO_2 . Именно такую формулу для углекислоты использует (точнее, словесно описывает) Гей-Люссак в своих работах, появившихся после 1822 г.

Использование эквивалентов Уолластона, т. е. переход от формулы (4) к формуле (5), сильно усложнял и без того весьма запутанную ситуацию с проблемой определения атомных весов и химических формул. В самом деле, со-

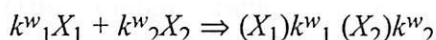
²¹ Gay-Lussac, J. L. Recherches sur l'acide prussique // Annales de chimie ou recueil de Mémoires concernant la chimie, et les artes qui en dependent. Sér. 1. 1815. T. 95. P. 136–231; P. 155.

²² Rocke, A. J. Gay-Lussac and Dumas, adherents of the Avogadro — Ampère hypothesis? // Isis. 1978. Vol. 69. № 249. P. 595–600.

²³ Становление химии как науки... С. 302–304.

²⁴ Dumas, J. B. Sur quelques points de la théorie atomistique // Annales de chimie et de physique. Sér. 2. 1826. T. 33. P. 337–391; P. 337.

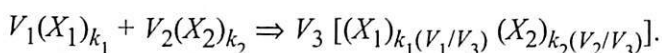
гласно атомной теории Уолластона – Томсона, для газофазной реакции присоединения типа



должно выполняться следующее соотношение²⁵:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}^w_1}{\mathcal{E}^w_2} \cdot \frac{k^w_1}{k^w_2}, \quad (6)$$

в котором величины k^w_1 и k^w_2 (числа соединяющихся атомов X_1 и X_2), — а следовательно, и формула продукта реакции, — задавались либо из соображений простоты, либо исходя из аналогичных *ad hoc* гипотез. Теория же «позднего» Гей-Люссака строилась на иных основаниях. В ее основе лежали гипотезы Авогадро (о равенстве числа частиц и о делимости молекул простых газов), и потому газофазная реакция внешне, стехиометрически, проявлявшаяся как реакция соединения, интерпретировалась иначе, а именно – допускалось расщепление (деление) если не самих частиц реагентов, то по крайней мере интермедиатов, получавшихся в результате их соединения ($2\text{H}_n + \text{O}_t \Rightarrow (\text{H}_n)_2(\text{O}_t) \Rightarrow 2(\text{H}_{n/2})_2(\text{O}_{t/2}) = 2\text{H}_n\text{O}_{t/2}$), что в общем виде можно представить так:



И когда Гей-Люссак, вычисляя отношение масс реагирующих газов, исходил из эквивалентов Уолластона, то его расчет приобретал весьма странный характер. Отношение чисел реагирующих атомов в теории Гей-Люссака ($k_1 V_1 / k_2 V_2$) фактически приравнивалось отношению чисел реагирующих атомов в теории Уолластона – Томсона. Действительно, сопоставляя формулы (5) и (6), получаем

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}^w_1}{\mathcal{E}^w_2} \cdot \frac{k^w_1}{k^w_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\mathcal{E}^w_1}{\mathcal{E}^w_2} \cdot \frac{V_1}{V_2},$$

откуда

$$\frac{k^w_1}{k^w_2} = \frac{k_1 V_1}{k_2 V_2}.$$

Иными словами, отношение чисел атомов в соединении (т. е. его простейшая формула) определялось Гей-Люссаком исходя из эквивалентов Уолластона, получаемых, в свою очередь, из априорно постулируемой на основании весьма неопределенных *ad hoc*-гипотез формулы этого соединения. Получался как бы вдвойне порочный круг — в рамках одной теории определялось с помощью другой то, что в этой другой теории не подлежало определению, а задавалось *a priori*.

²⁵ Оно получается из формулы (5) с учетом того, что $m_i = \rho_i V_i$.

Однако во Франции наибольшее распространение получила система «объемных весов» «раннего» Гей-Люссака ($A(H) = 1$; $A(O) = 16$; $A(C) = 6$; $A(N) = 14$). Это произошло отчасти благодаря усилиям Дюма, по свидетельству которого «все наиболее талантливые химики Франции» полагали, что атомный вес углерода, по Гей-Люссаку, «более вероятен», чем принятый Берцелиусом ($C = 12$).

Стехиометрические правила Я. Берцелиуса

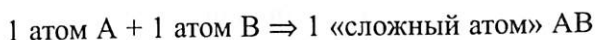
При определении атомных весов и химических формул шведский химик опирался на многообразную информацию: весовые отношения реагирующих веществ, правило Дюлонга–Пти, явление изоморфизма, закон простых объемных отношений Гей-Люссака, а также на физико-химические аналогии и дуалистические представления о композиционной структуре соединений.

Сопоставляя данные весового и объемного анализов, Берцелиус исходил из того, что «постоянные газы элементарных тел — кислорода, водорода и азота — содержат в одинаковых объемах одно и то же число атомов. ... Более того, весьма вероятно, что и сжигаемые газы простых тел содержат в равных объемах одинаковое число атомов... Этот закон, однако, не приложим к непостоянным газам (т. е. к парам. — И. Д.) простых тел»²⁶.

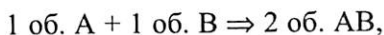
Таким образом, Берцелиус принял гипотезу Авогадро, но только для простых газов. Что же касается ее применимости к газам или парам, образованным частицами сложных тел, то по этому поводу шведский химик высказывался очень осторожно: «Числа простых или сложных атомов, находящихся в заданных объемах различных газов при одинаковой температуре и давлении, одинаковы или же кратны друг другу...»²⁷ Допустим, один объем сложного газа мог получаться из двух и более объемов простых газов:



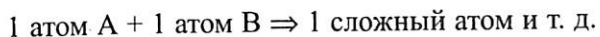
что в терминах атомной теории отвечает следующему процессу:



или же — из двух или большего числа объемов реагирующих простых газов могло получаться два или большее число объемов сложного газа, например:



т. е. в атомистическом представлении:



В последнем примере в одном объеме продукта газовой реакции содержалось в два раза меньше сложных атомов, чем в одном объеме простого газа.

²⁶ Berzelius, J. J. *Traité de chimie minérale, végétale et animale*. 2^e édition française. Trad. par MM. Eslinger et Hoefer. T. I. Paris, 1845. P. 62.

²⁷ Там же. С. 66.

Что касается второй гипотезы Авогадро (*l'hypothèse du partage*)²⁸, то поначалу Берцелиус считал ее игрой воображения. Однако к пятому изданию своего «Учебника химии» (т. 1 вышел в 1843 г.) его отношение к «доктрине сгруппированных атомов» простых газов и паров заметно смягчилось, и он ее принял, хотя и с некоторыми оговорками.

Признание шведским химиком первой гипотезы Авогадро (о равенстве числа частиц в равных объемах газов), пусть даже и в очень ограниченной, «узкой» трактовке, позволило тем не менее изменить формулы ряда соединений. Так, для воды Берцелиус принял формулу H_2O (это была одновременно и объемная, и атомистическая формула) вместо HO , для аммиака — NH_3 вместо NH ²⁹, для угарного и углекислого газов — соответственно CO и CO_2 , и т. д. В результате уже к 1814 г. Берцелиус предложил правильные атомные веса для основных химических элементов-органогенов:

	в шкале O = 100	в пересчете на шкалу O = 16
водород	6,636	1,06
кислород	100,00	16,0
углерод	75,1–75,5	12,02–12,08
сера	201,0	32,16

В статье³⁰, датированной 22 апреля 1813 г., Берцелиус писал: «... Известно, что тела в газообразном состоянии соединяются либо в равных объемах, либо объем одного тела соединяется с 2, 3 &c. объемами другого. Будем выражать заглавными буквами названия каждого вещества определенное количество этого вещества. Определим это количество по его отношению к весу кислорода, взяв оба тела в газообразном состоянии, приняв вес кислорода за единицу. ...Очевидно, это приведет нас к тому, что Дальтон называет атомными весами...»³¹

Полученные результаты позволили Берцелиусу перейти к систематическому определению химических формул органических соединений (прежде всего кислот), в основе чего лежали следующие концепции и гипотезы:

1. Объемная теория вещества.
2. Представление композиционной структуры органических кислот в виде

²⁸ Подробнее см.: Становление химии как науки... С. 298–305.

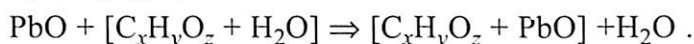
²⁹ Правда, Берцелиус долгое время полагал, что азот — это низший оксид радикала, которому он дал название «nitricum» или «nitric radicle» и обозначил его символом N, тогда как сам азот обозначался им как Az. Таким образом, в обозначениях Берцелиуса формулу аммиака, строго говоря, следовало бы записать так: $\text{AzH}_3 = \text{NOH}_3$. (Для N атомный вес принимался равным 12,73, при O=16 или 79,64 при O=100 (Berzelius, J. J. Experiments on the Nature of Azote, of Hydrogen, and of Ammonia, and of the degrees of oxidation of which azote is susceptible // Annals of Philosophy; or Magazine of chemistry, mineralogy, mechanics, natural history, agriculture, and the arts. 1813. Vol. 2. P. 276–284; 357–368; P. 284).

³⁰ Berzelius. Experiments on the Nature of Azote...

³¹ Там же С. 359.

$[C_xH_yO_z + H_2O]$, где $C_xH_yO_z$ — «безводная форма» кислоты, т. е., по Берцелиусу, кислота в собственном смысле слова, которая, однако, «не может существовать в свободном состоянии (*in a separate state*), если она полностью лишена воды или какого-либо другого оксида, с которым она может быть соединена»³².

Соответственно и реакция «водной» кислоты с основанием (точнее, с основным оксидом, в качестве которого чаще всего выступал оксид Pb (II)) должна, по Берцелиусу, протекать так:



Согласно «правилу оксидов» Берцелиуса «кислота всегда содержит в два, три и т. д. раза больше объемов (т. е. атомов. — И. Д.) кислорода, чем основание»³³, которое дает с этой кислотой нейтральную соль, т. е.

$$\frac{m^{\text{кисл}}(O)}{m^{\text{осн}}(O)} = n \text{ (целое число)} \quad (7)$$

3. Основное стехиометрическое уравнение, связывающее процентный состав соединения с его атомным составом:

$$\frac{C^{\text{кисл}}(C)}{A(C)} : \frac{C^{\text{кисл}}(H)}{A(H)} : \frac{C^{\text{кисл}}(O)}{A(O)} = k(C) : k(H) : k(O), \quad (8)$$

правую часть которого Берцелиус интерпретировал как отношение числа «объемов элементов», входящих в состав соединения («*we state these numbers (т. е. проценты. — И. Д.) in volumes*»³⁴). Для определения «истинного числа объемов» (атомов) каждого элемента в органической кислоте Берцелиус пользовался правилом оксидов (7).

Проиллюстрируем сказанное на примере анализа уксусной кислоты. По данным шведского химика, эта кислота в безводной форме³⁵ имеет следующий процентный состав:

водород	6,35%
углерод	46,83%
кислород	46,82%.

Тогда согласно уравнению (8)

$$\frac{C^{\text{кисл}}(C)}{A(C)} : \frac{C^{\text{кисл}}(H)}{A(H)} : \frac{C^{\text{кисл}}(O)}{A(O)} = \frac{46,83}{75,5} : \frac{6,35}{6,636} : \frac{46,82}{100} = 1,32 : 2,05 : 1.$$

³² Berzelius, J. J. Experiment to determine of definite proportions in which the elements of organic nature are combined // Annals of Philosophy; or Magazine of chemistry, mineralogy, mechanics, natural history, agriculture, and the arts. 1814. Vol. 4. P. 323–331; 401–409; 1815. Vol. 5. P. 93–101; 174–184; 260–275; P. 174.

³³ Там же. С. 326.

³⁴ Там же.

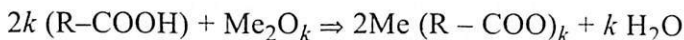
³⁵ Берцелиус анализировал ацетат Pb(II), найдя, что «1,06 частей... ацетата, эквивалентные

Кроме того, анализ показывал, что 100 весовых частей уксусной кислоты нейтрализуются таким количеством оксида свинца, которое содержит 15,56 весовых частей кислорода. Таким образом, по правилу оксидов (7)

$$\frac{m^{\text{кисл}}(\text{O})}{m^{\text{осн}}(\text{O})} = \frac{46,82}{15,56} = 3$$

и $k(\text{C}) : k(\text{H}) : k(\text{O}) = 1,32 : 2,05 : 1 \approx 4 : 6 : 3$, откуда следует формула безводной уксусной кислоты: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$.

С ретроспективной точки зрения ясно, что «правило оксидов» Берцелиуса для одноосновных карбоновых кислот всегда должно давать $n = 4$:



и

$$n = \frac{m^{\text{кисл}}(\text{O})}{m^{\text{осн}}(\text{O})} = \frac{4k}{k} = 4,$$

тогда как отношение числа атомов кислорода в одной молекуле кислоты к числу атомов кислорода в одной молекуле основания (основного оксида) равно $2 : k$. Берцелиус этого различия, естественно, видеть не мог, поскольку принятая им композиционная структура карбоновых кислот и их солей, а также стехиометрическая схема кислотно-основного взаимодействия — «безводная» кислота присоединяет оксид — оказались ошибочными. По Берцелиусу, всегда должно выполняться соотношение:

$$\frac{m^{\text{кисл}}(\text{O})}{m^{\text{осн}}(\text{O})} = \frac{\text{число атомов кислорода в «сложном атоме» (молекуле) кислоты}}{\text{число атомов кислорода в «сложном атоме» (молекуле) основания}},$$

что, однако, далеко не всегда справедливо.

В историко-химической литературе принято усматривать истоки стехиометрических ошибок Берцелиуса в его приверженности дуализму, иногда говорят о приверженности к электрохимическому дуализму³⁶. По моему мнению, главное — не в этом. Дуализм может быть разным, представление кислот в виде $[\text{R} + k\text{H}]$, где R — кислотный остаток, тоже дуалистично, и Берцелиус это понимал. Вопрос в другом — какая реакция и почему положена в основу выбора композиционной структуры соединения (присоединения, замещения или какая-то иная)?

Берцелиус исходил из реакции взаимодействия кислоты с основанием, рассматривая ее как реакцию присоединения, отсюда следовала композиционная структура солей:



0,333 частям уксусной кислоты, дают при сгорании 0,18 частей воды и 0,574 части углекислоты» (Там же. С. 176).

³⁶ Фаерштейн. История учения о молекуле ... С. 171; Кедров Б. М. Три аспекта атомистики. II. Учение Дальтона. Исторический аспект. М., 1969. С. 302.

Но опирался он при этом не на электрохимический дуализм (композиционная структура соли типа $[Me + XO_{k+1}]$ электрохимическому дуализму не противоречит), а на тот способ «рационального» представления состава соли³⁷, «которое дает наилучшее понимание наиболее обычного способа разложения и образования солей»³⁸. Что же касается органических кислот и солей, то их рациональные формулы строились исходя из аналогий с неорганическими прототипами, для которых, повторяю, естественной композиционной структурой была структура типа (9)³⁹. Выбранная же композиционная структура кислоты и соли предопределяла интерпретацию результатов анализа, а тем самым — и брутто-формулу соединения. Поскольку гипотезу Авогадро Берцелиус на сложные тела не распространял, то иного пути определения химических формул, минуя априорные представления о композиционной структуре соединения, у него не было.

Еще один источник ошибок в расчетах Берцелиуса был связан с неправильным выбором формул оксидов. Так, до 1826 г. для оксидов Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Ag и других металлов он принимал формулу MeO_2 , для оксидов железа (II) и (III) — соответственно формулы FeO_2 и FeO_3 , для оксидов хрома — CrO_3 и CrO_6 , вместо Cr_2O_3 и CrO_3 и т. д.⁴⁰.

В 1826 г. Берцелиус перешел к иным формулам: MeO — для $Me=Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Ag$ и т. д.; Me_2O_3 — для оксидов $Cr(III), Mn(III), Al(III), Fe(III)$ и CrO_3 и Mn_2O_7 — для высших оксидов хрома и марганца. Соответственно изменились и величины атомных весов.

Три причины побудили Берцелиуса изменить вид формул: соотношение, найденное Дюлонгом и Пти, между атомными весами и теплоемкостями, закон изоморфизма Митчерлиха, согласно которому, если доказано атомное строение одного только тела, принадлежащего к одному из изоморфных рядов, то может считаться известным строение всех других тел данного ряда, а также подмеченная Берцелиусом закономерность, что в средних солях кислоты с тремя атомами кислорода насыщают такое количество основания, в котором кислорода содержится в три раза меньше, чем в кислоте. Этой последней закономерности подчинялась, в частности «хромовая кислота» (т. е. хро-

³⁷ Дмитриев И. С. Электрохимическая теория Берцелиуса // Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус: жизнь и деятельность. М., 1980. С. 139–148.

³⁸ Berzelius. *Traité de chimie*... Т. I. P. 15–16.

³⁹ Дмитриев. Электрохимическая теория Берцелиуса... С. 149–152. В самом деле, в подавляющем числе случаев неорганические соли, с которыми имел дело Берцелиус, при нагревании распадались на два оксида (основной и кислотный), — которые в свою очередь могли претерпевать разнообразные дальнейшие превращения, — но только не на металл и радикал кислотного остатка. Многие соли (в начале XIX века считалось, что все) могли быть получены взаимодействием указанных оксидов, без образования каких-либо других продуктов, чего не наблюдалось при взаимодействии металлов с кислотами.

Наконец, важно и то, что собственно кислотой и основанием считали соединения, которые в действительности представляли собой кислотные и основные оксиды. Такой подход был связан с кислородной теорией кислотности Лавуазье. С переходом к водородной теории статус кислоты получили соответствующие гидратные формы.

⁴⁰ Подробнее см.: Становление химии как науки... С. 261–277; Быков, Крицман. Станислао Канницаро... С. 56–67; Куринной. Очерк развития химической атомистики... С. 77–80.

мовый ангидрид). Поэтому Берцелиус предложил изменить ее формулу с CrO_6 на CrO_3 , а «чтобы согласовать этот факт с кратным отношением между кислородом, находящимся в оксиде хрома и в кислоте, вероятнее всего предположить, что кислота образуется из трех атомов кислорода и одного атома хрома, а оксид — из трех атомов кислорода и двух атомов хрома. Но так как с оксидом хрома изоморфны оксиды марганца, железа и глинозем, то нужно принять, что и они... содержат два атома радикала»⁴¹. В результате многие оксиды с выраженными основными свойствами получили, подобно оксиду железа (II), формулу MeO .

Хотя система атомных весов Берцелиуса 1826 г. отличалась большей точностью по сравнению с системами 1814 и 1818 гг., тем не менее многие веса и формулы в ней были ошибочными, что в свою очередь вело к неправильным формулам других соединений. К примеру, для хлористого водорода Берцелиус принял удвоенную («четырёхобъемную») формулу H_2Cl_2 исходя из реакции $\text{H}_2\text{Cl}_2 + \text{KO} \rightarrow \text{KCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Разумеется, эту реакцию, даже при неверных формулах оксида и хлорида калия, он мог бы трактовать и иначе, скажем, так: $2\text{HCl} + \text{KO} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, но шведский химик придерживался следующего, правда, не сформулированного в явном виде, правила: при образовании *средней* соли один «сложный атом» (молекула) кислоты (кислотного оксида) реагирует с одним «сложным атомом» основания (основного оксида).

Таким образом, формулы ряда соединений оказались удвоенными (H_2Cl_2 , N_2H_6 и т. д.). Берцелиус заметил, — и это было его роковым шагом, — что атомы некоторых элементов (H, N, Cl, J и др., но не кислород!) входят в соединения только в *четном* числе.

«Атомный вес водорода, — писал Берцелиус, — равен 6,2398. Он обозначается через H. Однако водород имеет тенденцию соединяться с другими телами, преимущественно двойными атомами. Это обстоятельство, свойственное также многим другим телам, а именно неметаллам, часто делает желательным изображение такого атома особым знаком, а именно через H_2 . Двойной атомный вес, соответствующий этому знаку, равен 12,4795»⁴². Иными словами, Берцелиус принял, что $\text{H}_2 = \text{H}_2 = 12,5$, и эта величина равна эквиваленту водорода (при O = 100)⁴³. В итоге получалось, что масса одного эквивалента элемента отвечает массе n его атомов — $\mathcal{E}(X) = nA$, т. е., по Берцелиусу, не эквивалент кратен атомной массе, а, наоборот, атомная масса элемента кратна его эквиваленту.

Л. Гмелин и «фрайбургское соглашение»

Введением «двойных атомов» Берцелиус подготовил появление теории, с которой ему пришлось потом упорно бороться. Речь идет о теории «соедини-

⁴¹ Berzelius, J. J. Atomgewichte der einfachen Körper // Jahres-Berichte über die Fortschritte der Chemie. 1828. Jg. 7. S. 79–91; S. 79.

⁴² Цит. по: Фаерштейн. История учения о молекуле... С. 145–146.

⁴³ Действительно, $12,5 : 100 = 1 : 8$. В 1833 г. Берцелиус предложил даже новую систему атомных весов, в которой $\text{H}_2 = \text{H}_2 = 1$ (т. е. H=0,5; O=8; C=6 и т. д.).

тельных весов» («*Mischungsgewichte*») Леопольда Гмелина.

В сентябре 1838 г. на очередном годовичном *Versammlung* Общества немецких естествоиспытателей и врачей (*Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte*) во Фрайбурге (*Freiburg im Breisgau*) пять крупнейших немецких химиков того времени (Либих, Велер, Генрих Розе, Л. Гмелин и Магнус) образовали отдельную группу, практически не участвовавшую в работе съезда и потому прозванную «химической аристократией». Основным предметом их занятий были веселые прогулки по живописным дорогам юго-запада Германии и серьезное обсуждение химических проблем, в первую очередь — проблемы атомных весов и химических формул.

«Во время нашей поездки во Фрайбург, — писал год спустя Либих Берцелиусу, — которую я совершил в обществе Л. Гмелина, Велера, Магнуса и Г. Розе, он (вопрос об атомных весах и формулах. — *И. Д.*) обсуждался, и мы достигли единства. А именно: мы все решили использовать в наших формулах вместо атомов объемной теории эквиваленты. Вместо H_2 и H проще использовать H Зачем переносить на знаки, коими мы выражаем состав, ... наши теоретические взгляды? Последние будут меняться, но способ обозначения меняться не должен... Для студентов различие между атомом и эквивалентом особенно неудобно»⁴⁴.

Берцелиус наотрез отказался присоединиться к фрайбургской пятерке. «Кто хочет отбросить атомы и говорить только об эквивалентах, может, конечно, это сделать, — отвечал он Либиху (27 сентября 1839 г.). — Но тогда уж не следует говорить об атомах вообще. Понятие эквивалента соотнесено с определенным рядом соединений, и его было бы вполне достаточно, если бы тела соединялись только в одном отношении. Но поскольку это не имеет места, то такой выбор не является уже позитивным, а представляет собой предмет соглашения»⁴⁵.

Шведский химик точно уловил суть дела: атомный вес — инвариантная характеристика, параметр атома, эквивалент же — его относительная характеристика, зависящая от формы соединения, которое этот атом содержит. (Хотя, повторяем, конкретная связь между эквивалентом и атомным весом была понята Берцелиусом неправильно.)

Либих, Гмелин и их единомышленники рассуждали иначе. Если некоторые элементы (как, например, водород) всегда входят в соединения в виде пары атомов, — утверждение, восходящее, кстати, к Берцелиусу, — то почему бы эту пару не считать истинным химическим атомом, приписав ему удвоенный, по сравнению с принятым Берцелиусом, атомный вес. Зачем химику оперировать с теми сущностями, о которых он ничего определенного сказать не может, поскольку в его экспериментах они не проявляются? Зачем «признавать атомными весами числа, меньшие тех, которые встречаются в соединениях»⁴⁶?

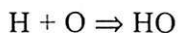
⁴⁴ *Berzelius und Liebig: Ihre Briefe von 1831–1845*. 2. Aufl. / Hrsg. von J. Carrire. München, 1898. S. 201–202.

⁴⁵ Там же. С. 205–206.

⁴⁶ *Gmelin, L. Handbuch der Chemie*. Bd. 1. 4. angearbeitete und vermehrte Auflage. Heidelberg, 1843. S. 46.

Иными словами, «фрайбургская пятерка» следовала методологическому правилу, известному под названием «бритвы Оккама»: «*Entia non sunt multiplicanda sine necessitate*».

Отождествление «двойного атома» Берцелиуса с атомом, по Гмелину ($\text{H}_2^{\text{Berz}} \text{H} = \text{H}^{\text{Gm}}$), устраняло различие между эквивалентом и атомом — $\text{Э}^{\text{Gm}} = nA^{\text{Berz}} = A^{\text{Gm}}$ ⁴⁷. Тогда, к примеру, реакция образования воды выглядела следующим образом:



$$1 : 8$$

Остановимся детальной на процедуре определения атомных весов по Гмелину (1843). Поскольку для приведенной выше реакции весовое отношение реагирующих простых тел равно 1 : 8, и эти числа приняты для водорода и кислорода как характеристические величины, то для оксидов элемента А указанное весовое отношение определяется равенством:

$$\mu(A) : (8k) = m(A) : m(\text{O}),$$

где $m(A)$ и $m(\text{O})$ — реагирующие количества А и кислорода (по весу), k — целое или дробное число. При этом предполагается, что в ряду оксидов элемента А обязательно должен быть оксид, для которого $k = 1$. Значение $\mu(A)$, отвечающее $k = 1$, принималось Гмелиным за характеристическое весовое количество элемента А.

Например, в ряду оксидов азота одному из них (N_2O) отвечает весовое отношение элементов, равное 14 : 8, поэтому в качестве характеристической величины для азота было принято число 14. Соответственно для углерода: 6 (поскольку $\text{C} : \text{O}$ может быть равным как 6 : 8, так и 6 : (2 · 8)), для $\text{Fe} = 28$ (так как для ряда: FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , — в модернизированной записи и без учета нестехиометрии, — имеют место следующие весовые соотношения: 28 : 8; 28 : (8 · 3/2) и 28 : (8 · 4/3)).

«Каждому простому веществу, — писал Гмелин, — присущ некий определенный относительный вес, в соответствии с которым оно соединяется с определенными относительными весами других простых тел, однако во многих случаях этот относительный вес должен быть умножен на некоторое, часто дробное, число. Этот определенный относительный вес вещества те химики, которые предпочитают атомистическую теорию, называют *атомным весом*, а те, кто еще не принимает это учение как достаточно обоснованное или даже отвергает его, — *соединительным весом*, или *химическим весом*, или *химическим эквивалентом*»⁴⁸.

Так, например, известно, что 14 весовых частей азота могут соединяться с 8, (2 · 8), (3 · 8), (4 · 8) и (5 · 8) весовыми частями кислорода. Тогда, принимая в качестве атомных весов этих элементов $\text{N} = 14$ и $\text{O} = 8$, можно получить следу-

⁴⁷ В четвертом издании «Учебника химии» (1843) Гмелин заменил термин «*Mischungsgewichte*» на «*Atomen*» (Там же. С. IV–VI, 40–65).

⁴⁸ *Gmelin. Handbuch der Chemie...* С. 42.

ющие формулы оксидов азота: NO (вместо N_2O), NO_2 (вместо NO), NO_4 (вместо NO_2) и т. д.

Чтобы исключить произвол в определении атомных весов (читай — эквивалентов) необходимо, по Гмелину, «какому-либо веществу... произвольно сопоставить некое определенное число в качестве его атомного веса. Тогда по весовым отношениям, в соответствии с которыми [с ним] соединяются остальные вещества, можно будет установить их атомные веса. Одна часть химиков принимает вместе с Далтоном атомный вес водорода за единицу,... однако большая часть химиков вместе с Берцелиусом полагает $O = 100$. Первый способ предпочтительнее, так как он дает простые числа, что существенно облегчает запоминание и стехиометрические расчеты»⁴⁹.

Гмелин, конечно, понимал, что истинный источник произвола не в выборе единиц, а в выборе формул. «Допустим теперь, — писал он далее, — в качестве гипотезы (*als das Wahrscheinliche*), что в воде 1 атом водорода соединен с 1 атомом кислорода»⁵⁰. Чем же он обосновывает свое *Wahrscheinliche*? Как видно из приводимого ниже фрагмента, — неприятием гипотез Авогадро: «Тогда как одна часть химиков, вместе с Далтоном, Уолластоном и У. Генри, принимает в качестве вероятного, что числа атомов водорода и кислорода в воде одинаковы, большинство химиков, вместе с Берцелиусом, допускает, что вода содержит 2 атома водорода и 1 атом кислорода. Тогда 1 атом кислорода не в 8, а в 16 раз тяжелее 1 атома водорода...

Такой взгляд основывается прежде всего на выдвинутом Берцелиусом законе, согласно которому в газообразном состоянии в равных объемах простых веществ содержится одинаковое число атомов...

Против этого можно сделать следующие возражения: 1) ничто не заставляет нас принимать этот закон, тем более, что он уже опровергнут опытом... (Гмелин ссылается при этом на эксперименты Дюма с парами фосфора, серы и ртути. — И. Д.); 2) по той же причине нет оснований принимать столь малые атомы (с малыми значениями атомных весов. — И. Д.), которые ни в каких соединениях не встречаются и никоим образом там не проявляются; также нет оснований принимать и числа, в соответствии с которыми атомы соединяются, гораздо большими, чем требуется»⁵¹.

В итоге Гмелин принимает по существу дальтоновские рассуждения в духе «принципа простоты» (различия касаются процедурных моментов, но не сути подхода). Немецкий химик отождествил понятие эквивалент с понятием атома, и этот «атом-эквивалент» представлял в его расчетах наименьшее весовое количество элемента, входящее в соединения этого элемента. С ретроспективной точки зрения, однако, ясно, что в действительности у Гмелина имела место подмена понятий, обусловленная его неприятием «закона Берцелиуса» (точнее, неприятием даже берцелиусовского («узкого») варианта закона Авогадро): вместо сравнения масс, скажем, водорода и кислорода как та-

⁴⁹ Gmelin. Handbuch der Chemie... С. 44.

⁵⁰ Там же.

⁵¹ Там же. С. 46.

ковых (что, кстати, и делал Берцелиус, получая при этом отношение $A^{Berz}(H) : A^{Berz}(O) = 1 : 16$), Гмелин использовал отношение весов (масс) реагирующих простых тел (получая $A^{Gm}(H) : A^{Gm}(O) = 1 : 8$).

Поэтому, если у Берцелиуса отношение атомных весов водорода и кислорода было равно $1 : 16$, то у Гмелина, в силу того, что $O^{Berz} = O^{Gm}$, и других указанных выше причин, оно стало равным $1 : 8$ (т. е. либо $H^{Gm} = 25,5$ при $O = 100$, либо $O = 8$ при $H^{Gm} = 1$). Сказанное можно проиллюстрировать следующим фрагментом таблицы атомных весов, взятой из книги Гмелина ⁵²:

Элемент	Атомный вес по Гмелину		Атомный вес по Берцелиусу	
O	8	100	8,01	100
H	1	12,5	0,50	6,2398
C	6	75	6,13	76,44
P	31,4	392,5	15,72	196,14
S	16	200	16,12	201,17
Cl	35,4	442,4	17,74	221,33
N	14	175	7,09	88,52
Na	23,2	290	23,31	290,90
Fe	27,2	340	27,18	339,21

Появление системы эквивалентов Гмелина многие историки химии ⁵³ рассматривают как попытку «устранить двусмысленность символов и формул Берцелиуса, напоминающих, с одной стороны, атомные веса и их объемную основу, а с другой, приближающихся к химическим эквивалентам», в результате которой немецкий исследователь, «дав химическое толкование атомного веса», смешал «понятие о молекуле с понятием об эквиваленте сложных веществ и невольно приходил к смешению эквивалентов элементов с понятием об их атомном весе» ⁵⁴. Согласно более крайней оценке В. И. Куриного, учение об эквивалентах «в завуалированной форме протаскивало идею о непрерывном строении вещества» ⁵⁵.

После всего сказанного выше неадекватность последней точки зрения вряд ли нужно доказывать специально. Что же касается мнения Фаерштейна, то оно представляется нам несколько односторонним, поскольку исходит из современного понимания атомно-молекулярной теории, тогда как в первой половине XIX столетия смысл концепций эквивалента, атомного веса и т. д. был иной. И вряд ли Гмелин мог, вольно или невольно, «смешивать» понятия, которые еще не были сформированы.

Трудности, которые испытывала атомистика в начале XIX столетия, были связаны не только и даже не столько с тем, что «когда Дальтон... открыл атом,

⁵² *Gmelin. Handbuch der Chemie...* С. 50–51.

⁵³ См., например, *Фаерштейн. История учения о молекуле...* 148–152; *Куриной. Очерк развития химической атомистики...* С. 69–70.

⁵⁴ *Фаерштейн. История учения о молекуле...* С. 149–150.

⁵⁵ *Куриной. Очерк развития химической атомистики...* С. 71.

а Гей-Люссак... нашел молекулу, то оба они приняли найденную ими дискретную частицу за одно и то же»⁵⁶, а с тем, что с осознанием факта делимости частиц простых газов, их «составленности» из других частиц встал вопрос — какую из ступеней деления молекул простого вещества в газовой фазе следует сопоставить дальтоновскому химическому атому, т. е. минимальному весовому количеству элемента, способному входить в химические соединения и соответственно участвовать в химических реакциях? Именно этот вопрос о рациональном выборе стехиометрического инварианта и был поставлен Гмелиным и его единомышленниками.

Упрекая Гмелина в смешении понятий атомного веса и эквивалента, историки химии забывают также и о том, что термин «эквивалент элемента» имел в первой половине XIX века смысл, отличный от того, который ему в 1860-е гг. придали Уильямсон, Вюрц, Кекуле, Эрленмейер, Гофманн и другие исследователи ($\mathcal{E} = A/B$) и который включал в себя идею дискретности химического сродства, «прирожденного каждому атому» (Бутлеров), отражавшую по существу внутреннюю структурность атома. Но до тех пор, пока эта идея не сформировалась, понятие эквивалента элемента либо сводилось к понятию об атоме, либо к понятию об атомной группе.

Так, Уолластон, которого некоторые историки упрекают в том, что он якобы «игнорировал атомистическую теорию»⁵⁷, писал в 1822 г.: «Мы без колебаний можем заключить, что [мои] эквиваленты... в действительности выражают относительные веса элементарных атомов»⁵⁸. Из приведенной им таблицы эквивалентов видно, что серная кислота состоит из одного эквивалента серы и трех эквивалентов кислорода, азотная — из одного эквивалента азота и пяти эквивалентов кислорода и т. д.⁵⁹

Томсон, сопоставляя различные варианты атомной теории, отмечал: «Единственное изменение, которое [Дэви] сделал, состояло в замене дальтоновского слова “атом” термином “отношение” (*proportion*). Д-р Уолластон заменил его термином “эквивалент”. Целью этих замен было устранение любых теоретических деклараций. Но фактически ни один из этих терминов не был столь подходящим, как термин “атом”»⁶⁰.

В «Химическом словаре» Э. Юэ (A. Ure) вместо статьи «Атомная теория» дана отсылка к статье «Эквиваленты (химические)»⁶¹. Подобных примеров можно привести множество.

Ш. Жерар отмечал, что атомная теория — «это лишь комментарий к теории

⁵⁶ Кедров. Энгельс о развитии химии... С. 159.

⁵⁷ Куринной. Очерк развития химической атомистики... С. 68.

⁵⁸ Wollaston, W. H. On the finite extent of the Atmosphere // Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1822. Vol. 112. Pt. 1. P. 89–98; P. 91.

⁵⁹ Wollaston, W. H. Synoptic Scale of Chemical Equivalents // Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1814. Vol. 104. P. 1–22; P. 7.

⁶⁰ Thomson, Th. The History of Chemistry: In 2 vols. London, 1830–1831. Vol. 2. P. 293.

⁶¹ Ure, A. A Dictionary of Chemistry, on the Basis of Mr. Nicholson's; in which the principles of the Science are investigated anew. London, 1821. (В настоящей работе использован французский перевод, изданный в четырех томах: Paris, 1822–1824.)

эквивалентов»⁶², и, сетау на «многочисленные аномалии, касающиеся смысла слов атом, эквивалент и объем», конкретизировал ситуацию следующим образом: «то атом и эквивалент оказываются синонимами, то 2 атома (1 двойной атом Берцелиуса) представляют один эквивалент, то, наконец, объем ставят в соответствие атому, тогда как в других случаях необходимо взять несколько объемов, чтобы составить атом простого тела»⁶³. Перечень Жерара практически исчерпывающий, и нигде, подчеркнем, нигде он не говорит, что атомный вес может быть равен нескольким эквивалентным весам. Не было такой трактовки. Понятия эквивалента и атома (атомного веса) до работ Лорана (1846 г. и позднее) не могли быть отъединены друг от друга, ибо, как справедливо заметил Ладенбург, оба они употреблялись в одном и том же смысле⁶⁴. Гмелин же фактически лишь зафиксировал сложившуюся ситуацию, доведя ее до логического конца.

Формулы Ж. Б. Дюма

В принципе, его подход был близок взглядам «позднего» Гей-Люссака, с той лишь разницей, что Дюма не пользовался эквивалентами Уолластона, а ставил своей целью согласование атомистических формул (в частности, предложенных Берцелиусом) с объемными (волюмометрическими) формулами Гей-Люссака.

«В системе, принятой Берцелиусом, — писал Дюма, — образование соединения следует общему плану, согласно которому атомы (сложного тела, т. е. молекулы. — *И. Д.*) образованы из простых атомов, соединенных друг с другом в целочисленном отношении. Так, вода, по этой теории, состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, а газообразная хлористоводородная кислота — из одного атома хлора и одного атома водорода. Чтобы согласовать это с выдвинутыми идеями о конституции (простых. — *И. Д.*) газов, необходимо представить воду, состоящей из одного атома (Дюма, как следует из дальнейшего контекста, имеет в виду “физический атом”, т. е. молекулу⁶⁵. — *И. Д.*) водорода и полуатома (полумолекулы. — *И. Д.*) кислорода, а газообразную хлористоводородную кислоту — из полуатома хлора и полуатома водорода (везде речь идет о “физических полуатомах”, т. е. о “полумолекулах” простых газов. — *И. Д.*). Формула соединения всегда должна представлять

⁶² *Gerhardt, Ch. Précis de chimie organique. T. 1. Paris, 1844. P. 47.*

⁶³ Там же.

⁶⁴ *Ладенбург А. Лекции по истории развития химии от Лавуазье до нашего времени.* (Пер. с 4-го изд. С присоединением «Очерка истории химии в России» академика П.И. Вальдена. Одесса, 1917. С. 60.)

⁶⁵ «Вещество образуется из атомов, — писал Дюма десять лет спустя. — По удельным теплостоям мы можем определить относительные веса атомов различных сортов. Химия же имеет дело с группами атомов. Именно эти группы, соединяясь в различных отношениях, и дают соединения, отвечающие закону кратных отношений. [...] Наконец, переход в газ или пар порождает еще и другие молекулярные группы, которые подчиняются законам, открытым гном Гей-Люссаком» (*Dumas, J. B. Leçons sur la philosophie chimique, recueillies par M. Binau. Paris, 1837. P. 282.*)

то, что входит в один объем этого вещества, взятого в газообразном состоянии»⁶⁶.

Весьма сочувственно относясь к объемной теории вещества, Дюма, однако, предпочитал выражать состав соединения атомистическими формулами. Он полагал, что частицы простых газов, их «*molécules* (или *atomes*) *physiques*», состоят из других, еще более мелких частиц, «*molécules (atomes) chimiques*». Более того, он считал, что в твердых и жидких телах мельчайшие частицы вещества («химические атомы») объединяются в группы, давая «физические атомы», и все измерения и расчеты так называемых «атомных весов» в действительности касаются лишь этих *n*-атомных групп, т. е. молекул, по современной терминологии.

«Молекулы элементарных газов, — подчеркивал Дюма, — способны делиться далее. Это деление происходит в некоторый момент соединения и зависит от природы получающегося вещества. [...] Если принять эту точку зрения, то, очевидно, определение истинных атомов в газах и парах при современном состоянии науки оказывается связанным с непреодолимыми трудностями. В самом деле, если молекулы элемента (т. е. атомы. — И. Д.), переходя в газообразное состояние, все еще остаются сгруппированными в некотором определенном числе, то можно сравнивать эти вещества в условиях, когда они содержат одно и то же число групп, но в настоящее время невозможно определить, сколько элементарных молекул (т. е. атомов. — И. Д.) содержится в каждой группе (т. е. в каждой молекуле простого вещества. — И. Д.)»⁶⁷. Отсюда возникали трудности определения истинных химических формул соединений и шкалы атомных весов. Проиллюстрируем их на примере молекулы воды.

Объемная формула воды — $\text{HO}_{1/2}$ («объем водяного пара составлен из одного объема водорода и половины объема кислорода»⁶⁸); ее атомистическая формула (по Берцелиусу и Дюлонгу) — H_2O («вода состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода»⁶⁹). Как связаны между собой эти формулы? В поисках ответа на этот вопрос Дюма опирался на закон Авогадро — в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении находится одинаковое число частиц, т. е. *физических* атомов (Дюма специально подчеркивал, что «газы, даже элементарные, не содержат в равных объемах одинаковое число... *химических* атомов»⁷⁰). Поэтому каждая частица воды, ее физический атом, т. е. молекула, отвечающая одному объему, состоит из одной частицы (молекулы) водорода и полумолекулы кислорода. Если при этом молекула водорода содержит *k* «химических атомов», а молекула кислорода — *t*, то формулу воды, отвечающую одному объему ее паров, можно было бы (следуя духу теории Дюма) записать так:

⁶⁶ Dumas. Sur quelques points de la théorie atomistique... P. 339.

⁶⁷ Там же. С. 338.

⁶⁸ Dumas, J. B. Traité de chimie, appliquée aux arts. T. 1–8. Paris, 1828–1846. T. I. P. 34.

⁶⁹ Dumas. Sur quelques points de la théorie atomistique... P. 339.

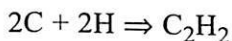
⁷⁰ Dumas. Leçons sur la philosophie chimique... P. 268.



Но так Дюма не писал, ибо, *во-первых*, стремился к упрощению формул, а, *во-вторых*, в атомистических формулах избегал дробных индексов, для чего ему пришлось пожертвовать однообъемностью атомистической формулы воды и записать ее иначе: H_2O . Заметим, что символы H и O у Дюма по смыслу отличаются от атомов Берцелиуса (и соответственно от современных атомов). У французского химика H и O — это «физические атомы», т. е. молекулы водорода и кислорода, состоящие каждая из нескольких «истинных» атомов, число которых (т. е. индексы k и t) были Дюма неизвестны, на что он неоднократно указывал⁷¹.

Таким образом, H_2O в атомистике Дюма — это, *во-первых*, двухобъемная формула и, *во-вторых*, она, как это ни парадоксально, не вполне атомистическая, а представляет собой, так сказать, молекулярно-волюмометрическую двухобъемную формулу, которая показывает, что из каждых двух k -атомных молекул водорода и одной t -атомной молекулы кислорода, при объемном отношении этих газов 2 : 1, образуются два объема паров воды. В тонкий же вопрос о пределах делимости молекул водорода, кислорода и т. д. французский исследователь предпочитал не углубляться.

Другой пример — этилен. Для него Дюма, следуя Гей-Люссаку, т. е. полагая, что если бы углерод был газом, то два объема этого газа реагировали бы с двумя объемами водорода (соотношение $V(C) : V(H) = 1 : 2$ дает метан), принял в качестве однообъемной формулы C_2H_2 . Однообъемность этой формулы подтверждалась сопоставлением плотности этилена, рассчитанной по формуле (3) с экспериментальным значением:



$$\rho_{\text{расч}}(C_2H_2) = 2 \cdot 0,414 + 2 \cdot 0,0687 = 0,9652 \quad (\rho_{\text{эксп}}(\text{этилен}) = 0,9852).$$

Эта же формула этилена принималась и в качестве атомистической или, по нашей терминологии, молекулярно-волюмометрической.

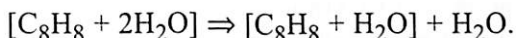
При рассмотрении состава сложных органических молекул ситуация изменялась. Например, предложенная Дюма формула серного эфира: $[2C_2H_2 + \frac{1}{2}H_2O]$ или $[2C_2H_2 + HO\frac{1}{2}]$ является однообъемной:

$$\rho_{\text{расч}} = 2 \cdot 0,9652 + 0,6200 = 2,5504 \quad (\rho_{\text{эксп}} = 2,5832).$$

Чтобы избавиться от дробных индексов (или коэффициентов), следовало

⁷¹ Dumas. Sur quelques points de la théorie atomistique... P. 338; Dumas. Traité de chimie... T. I. P. Ix; Dumas. Leçons sur la philosophie chimique... P. 268–270. Дюма отмечал, что k и t скорее всего представляют собой небольшие четные числа. Но, вопреки мнению многих историков химии, он нигде не утверждал, что все простые газы и пары *непрерывно двухатомны*. Более того, эксперимент убеждал его, что «было бы ошибкой полагать, будто пары нелетучих соединений (речь идет о парах серы, фосфора, ртути, мышьяка и др. — И.Д.) — в том, что касается способа их деления, — должны напоминать хорошо известные постоянные газы» (Dumas, J. B. Sur la densité de la vapeur du phosphore // Annales de chimie et de physique. Sér. 2. 1832. T. 49. P. 210–214; P. 214).

перейти к двухобъемной формуле: $[4C_2H_2 + H_2O]$ или $[C_8H_8 + H_2O]$. Однако по этилену эта формула оказалась четырехобъемной. Видимо, поэтому Дюма считал четырехобъемной всю формулу эфира ⁷². При этом он ни на минуту не забывал, что серный эфир — это продукт дегидратации спирта (факт, положенный в основу его теории этерина). Но записать эту реакцию в двухобъемных формулах, не содержащих дробных коэффициентов или индексов, было невозможно, поэтому пришлось перейти к четырехобъемной формуле спирта $([C_8H_8 + 2H_2O])$ и к «смешанной» (двух- по воде и четырехобъемной по этилену) формуле простого эфира:



Кроме того, четырехобъемные формулы спирта и этилена согласовывались с четырехобъемной формулой «водной» уксусной кислоты Берцелиуса $(C_8H_8O_4 = [C_8H_6O_3 + H_2O])$:



В двухобъемной записи формула «безводной» уксусной кислоты $(C_4H_2O, \text{ при } C=6)$ не отвечала бы формуле Берцелиуса $(C_8H_6O_3, \text{ также при } C=6)$, которая для французского химика служила своего рода эталоном.

«...Величина, отвечающая одному объему, — писал Дюма, — считается атомом (т. е. молекулой. — И. Д.), но, переходя к четырем объемам, мы сильно упрощаем формулы» ⁷³. Правильнее, однако, было бы сказать не об упрощении, а о согласовании волюмометрических и атомистических формул.

Вместе с тем в этом вопросе Дюма далеко не всегда бывал последовательным (например, он долгое время не пользовался четырехобъемными формулами воды, углекислого газа и других соединений), что усугубило путаницу в выборе химических формул.

С ретроспективной точки зрения четырехобъемные формулы Дюма по отношению к современным были в подавляющем большинстве удвоенными формулами, а по атомам углерода — учетверенными (в силу выбора $C = 6$), причины чего ясны из вышеизложенного ⁷⁴.

Забытый М. А. Годэн

Имя этого замечательного французского исследователя в последние десяти-

⁷² Dumas. Traité de chimie... Т. 5. Р. 494.

⁷³ Там же. С. 452.

⁷⁴ Истинные формулы химических соединений (H_2O , C_2H_6O , $C_2H_4O_2$ и т. д.) отвечают «двухобъемным» формулам начала XIX века. Это связано в первую очередь с тем, что молекулы водорода, кислорода, азота и многих других простых газов в действительности *двухатомны*, и те значения ρ (X), которые определялись экспериментально и подставлялись в уравнение (3), отвечали на самом деле *двум* атомам элемента (например, для воды $\rho^{\text{расч}}(H_2O) = 2\rho(\text{водорода}) + \rho(\text{кислорода}) = 2 \cdot 2/29 + 32/29$; плотность в то время измеряли по воздуху), отсюда $\rho^{\text{расч}} = 2\rho^{\text{эсп}}$.

летия часто встречается на страницах историко-химических работ⁷⁵. Поэтому здесь мы ограничимся лишь самыми общими замечаниями. В 1827 г. Годэн прослушал курс лекций по физике, которые читал в *Collège de France* А. Ампер. Именно через Ампера многие ученые того времени познакомились и с гипотезой о равенстве числа частиц газов в равных объемах, и с идеей о сложности, *n*-частичности, молекул простых газов, к которым сам Ампер пришел независимо от Авогадро. Ампер рассматривал атомы как точечные объекты, источники сил притяжения и отталкивания. Атомы, располагаясь определенным образом, образуют «частицы» (молекулы), имеющие форму правильных полиэдров⁷⁶. В качестве «наиболее простого допущения» Ампер принимал, что частицы азота, кислорода, водорода состоят из четырех атомов, поэтому при реакциях они могут расщепляться, например: $N_4 + O_4 \Rightarrow 2N_2O_2$. Годэн несколько видоизменил взгляды своего предшественника: «...прежде всего я упрощаю химический язык, употребляя слова “атом” и “молекула”⁷⁷. Далее, используя закон Гей-Люссака (!? — И. Д.), согласно которому во всех газах при одинаковых температуре и давлении молекулы находятся на одинаковых расстояниях друг от друга, я доказываю, что молекулы водорода, азота и кислорода или пары брома, хлора и йода — двухатомны...

Исходя из плотности пара ртути, я доказываю, что ее молекулы одноатомны [...] Эти выводы не могут быть изменены, если только замечательные эксперименты Дюма не окажутся ошибочными или закон Гей-Люссака не будет ниспровергнут, что маловероятно»⁷⁸.

В другой статье, говоря о делении реагирующих молекул простых газов на части, ученый выразился осторожней: «водород, хлор [...] по крайней мере двухатомны»⁷⁹. Кроме того, Годэн активно использовал правило Дюлонга — Пти и закон изоморфизма Митчерлиха.

Бесспорно, идеи Годэна во многом предвосхитили учение Канниццаро и в ретроспекции выглядят весьма привлекательно, однако, они не могли найти и не нашли должного отклика и понимания со стороны современников ученого, хотя нельзя сказать, что последние вообще не были с ними знакомы.

⁷⁵ См., например: Становление химии как науки... С. 310–311; *Фаерштейн*. История учения о молекуле... С. 88–97, 103–111, и особенно замечательную статью: *Cole, T. Jr.* Early Atomic Speculations of M. A. Gaudin // *Isis*. 1975. Vol. 66. P. 334–360.

⁷⁶ См. подробнее: *Mauskopf, S. H.* The atomic structural theories of Ampère and Gaudin: Molecular speculations and Avogadro's hypothesis // *Isis*. 1969. Vol. 60. P. 61–74.

⁷⁷ Атом Годэн определял как «неделимую материальную точку», а молекулу как «изолированную группу, состоящую из любого числа атомов любого вида» (*Gaudin M.A.* Recherches sur la structure intime des corps inorganiques définis, et considérations générales sur le rôle que jouent leurs dernières particules dans les principaux phénomènes de la nature // *Annales de chimie et de physique*. 1833. T. 52. P. 113–133. P. 115). — И. Д.

⁷⁸ Там же. С. 132.

⁷⁹ *Gaudin, M. A.* Note sur quelques propriétés des atomes // *Bibl. univers. sci., belles-lettres et Arts* (Genève). *Sci. et arts*. 1833. T. 52. P. 124–141. P. 121–122.

В чем смысл «реформы Ш. Жерара» ?

Пересмотр Жераром в начале 1840-х гг. атомных весов и химических формул обычно характеризуют как «реформу»⁸⁰, а иногда даже как «вторую (после осуществленной Лавуазье. — И. Д.) революцию в химии»⁸¹. В чем же суть преобразований Жерара и насколько они глубоки?

В 40-е гг. XIX в. одной из первоочередных задач химии стало выявление генетической связи между различными органическими соединениями, т. е. создание научных основ их классификации. В свою очередь, для решения этой задачи требовалось найти строгий критерий для вывода химических формул. Важный шаг в этом направлении сделал Жерар в статье, доложенной им Парижской академии 5 сентября 1842 г.⁸² В основе его работы лежали два требования:

1. Формулы всех органических соединений должны иметь одинаковую объемность, а именно — быть четырехобъемными⁸³.

Уже сама постановка вопроса Жераром указывает на характер второго требования, предъявляемого им к химическим формулам.

2. Наименьшее количество химического элемента, входящее в его соединения, следует обозначать одним символом и рассматривать это количество как основную химическую единицу, характеризующую данный элемент. Эту единицу можно называть атомным весом, объемом или эквивалентом элемента, понимая все три термина как синонимы⁸⁴.

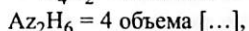
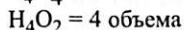
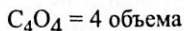
Это положение вполне отвечает прагматическому духу «фрайбургского соглашения». «Всем известны, — писал Жерар, — странные аномалии, существующие в атомной теории, теории объемов и теории эквивалентов. Согласно первым двум вода состоит из двух объемов или атомов водорода и одного объема кислорода, так что один объем или атом кислорода отвечает одному

⁸⁰ *Rocke*. Chemical atomism... P. 205.

⁸¹ *Кедров*. Энгельс о развитии химии... С. 194.

⁸² *Gerhardt*; *Ch. Recherches sur la classification chimique des substances organiques // Compte rendu des séances de l'Académie des sciences*. 1842. Т. 15. № 7. P. 498–500. (Полную версию см.: *Revue scientifique et industrielle*. 1842. Т. 10 P. 145–218.)

⁸³ Рассмотрев около 50 реакций органических веществ в четырехобъемных обозначениях, Жерар пришел к следующему выводу: «Количества углекислоты, воды и аммиака, присоединяемые или отщепляемые в органических реакциях, представляются такими формулами:



или кратными им величинами. Это доказывает опыт, но химики, как известно, полагают, что C_4H_4 и H_4O_2 представляют собой два эквивалента каждого из этих тел. Так ли это? Не лучше ли тогда уж удвоить числа, принятые для воды и угольной кислоты, чтобы получить их истинный эквивалент?» (*Gerhardt*, *Ch. Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés // Annales de chimie et de physique*. Sér. 3. 1842. Т. 7. P. 129–143; 1843. Т. 8. P. 238–245).

⁸⁴ Приведенные формулировки обоих требований — не цитаты из Жерара, а ретроспективное изложение существа исходных положений его теории.

эквиваленту кислорода, тогда как два объема или атома водорода — лишь одному эквиваленту его. По нашему же мнению, эквивалент воды, представленный согласно ныне принятому обозначению, есть H_4O_2 , при этом H_4 представляет два эквивалента водорода, а O_2 — один эквивалент кислорода⁸⁵. Поэтому мы будем говорить, что вода содержит два эквивалента или атома, или объема водорода и один эквивалент или атом, или объем кислорода, и формула ее должна быть H_2O (при $H = 12,5$ и $O = 200$)»⁸⁶.

Суть подхода Жерара, если сопоставить его со взглядами других химиков-атомистов первой половины XIX века (скажем, Берцелиуса, Дюма и Гмелина), можно выразить так:

$$2H^{Berz} = H^{Gm} = H^G = 12,5 ;$$

$$2C^{Berz-Gm} = 4C^D = C^G = 150 ;$$

$$2N^{Berz} \approx N^{Gm} \approx N^G = 156, 25^{87} ;$$

$$O^{Berz-Gm} = 100,$$

но! — и здесь важное отличие от системы Гмелина, —

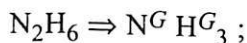
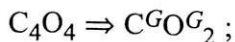
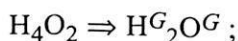
$$OG = 2O^{Berz-Gm} = 200,$$

где индексы *Berz*, *D*, *Gm* и *G* указывают, что имеется в виду атом (или эквивалент) в понимании соответственно Берцелиуса, Дюма, Гмелина и Жерара.

Таким образом, за атом (= объем = эквивалент) Жерар принимает более крупные частицы, чем Дальтон, Берцелиус и Дюма:

$$A^G(X) = \mathfrak{A}^G(X) = V^G(X) = nA^{Dalt-Berz-D}(X).$$

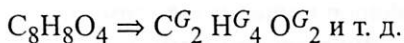
Соответственно изменились и химические формулы, например:



⁸⁵ Последнее утверждение вызывает иногда недоумение (см., например, *Rocke. Chemical Atomism...* Р. 205–206). Казалось бы, два атома кислорода должны отвечать двум его эквивалентам (если один атом отвечает одному эквиваленту, как сказано выше). Но дело в том, что Жерар в последней фразе имеет в виду уже не общепринятый взгляд, а переходит к своей системе эквивалентов («по нашему мнению...»), в которой двум атомам (как кислорода, так и водорода) отвечает один эквивалент, отсюда и формула воды у Жерара — H_2O , а не HO , как у Гмелина. — И. Д.

⁸⁶ *Gerhardt. Considérations sur les équivalents...* Р. 140.

⁸⁷ В статье *Considérations sur les équivalents...* Жерар приводит «эквивалент аммиака» $Az_2H_6 = 193,75$, однако, если исходить из атомного веса азота, по Берцелиусу (1826 г. и позже), $N = 88,61$, — то должно быть « $Az_2H_6 = 214,72$ ». Кроме того, по Гмелину, $N = 175$ (при $O = 100$) и $N = 14$ (при $H = 1$ и $O = 8$). Поэтому приведенное равенство приближенное.



Легко видеть, что переход к новым формулам означал уменьшение числа атомов углерода в 4 раза (там, где в «старых», дожераровских формулах принимали $\text{C} = 6$), а числа атомов Н, О, N, S, галогенов — в 2 раза. Но поскольку четырехобъемные формулы по отношению к истинным были удвоенными (а по углероду $\text{C} = 6$ — учетверенными), то неудивительно, что жераровские формулы многих соединений совпадают с современными.

В итоге реформа Жерара в принципиальном отношении явилась развитием идей «фрайбургской пятерки». Но в своей конкретной реализации подход французского химика обладал некоторыми важными особенностями.

Прежде всего, «согласно новым эквивалентам воды и кислорода (сравнительно с эквивалентом водорода = 12,5) плотности простых газов оказались пропорциональными их эквивалентам»⁸⁸. Действительно:

$$\mathcal{E}^G(\text{H}) : \mathcal{E}^G(\text{O}) = A^G(\text{H}) : A^G(\text{O}) = 12,5 : 200 = 1:16 = 0,0685:1,105.$$

Так получилось не потому, что Жерар *сознательно* воспользовался гипотезой Авогадро, — по справедливому замечанию Фаерштейна, «к новой системе формул и атомных весов его (Жерара. — И. Д.) привели соображения не физико-химического порядка, а чисто химические»⁸⁹, — а потому, что триединый жераровский «атом-объем-эквивалент» отвечал *двум* атомам Дальтона – Берцелиуса ($2X^{\text{Dalt-Berz}} = X^G$) для всех известных тогда газообразных простых веществ. В системе же эквивалентов Гмелина было одно важное исключение — кислород ($O^{\text{Dalt-Berz}} = O^{\text{Gm}} = 100$), что имело серьезные следствия — сдвиг значений атом-эквивалентных весов, изменение вида химических формул и т. д. Однако принятие Жераром в качестве нового эквивалента (атома) кислорода удвоенного «старого» атома Дальтона – Берцелиуса (или двойного атома-эквивалента Гмелина) при условии: $O^G = 200$ привело к различиям в принципах определения химических формул в органической и неорганической химии. Получалось, что «в минеральной химии за единицу при сопоставлении (*le terme de comparaison*) эквивалентов принят вес $O = 100$, тогда как в органической химии — до сих пор $O = 200$. И органическому кислороду приписывают вес, удвоенный по сравнению с весом минерального кислорода (замечание справедливое, кстати, не только по отношению к кислороду. — И. Д.)»⁹⁰.

Так, формула воды, предложенная Жераром, исходя из рассмотрения реакций в четырехобъемных обозначениях, по виду совпадала с объемно-атомистической формулой Берцелиуса: $\text{H}^G_2\text{O}^G = \text{H}^{\text{Berz}}_2\text{O}^{\text{Berz}}$, однако в первом случае полагалось, что $\text{H}^G = 12,5$ и $\text{O}^G = 200$, тогда как во втором — $\text{H}^{\text{Berz}} = 6,25$ и $\text{O}^{\text{Berz}} = 100$.

Для унификации системы атомных весов и формул требовалось либо «удвоить формулы минеральной химии, чтобы согласовать их с формулами органической химии», либо «уполовинить большую часть последних»⁹¹. После

⁸⁸ Gerhardt. Considérations sur les équivalent... С. 141.

⁸⁹ Фаерштейн. История учения о молекуле... С. 231.

⁹⁰ Gerhardt. Considérations sur les équivalents... Р. 238–239.

⁹¹ Там же. С. 238.

некоторых колебаний Жерар пошел по второму пути. Почему?

Удваивать формулы минеральной химии было бессмысленно, поскольку это привело бы к повторению истории с «двойными атомами» Берцелиуса и тем самым шло бы вразрез с «фрайбургским соглашением».

Для уполовинивания же формул органических веществ, т. е. для перехода от четырех- к двухобъемным формулам и к шкале $O^G = 100$, должны были быть веские основания. И Жерар их указывает, обращаясь к анализу предложенной Берцелиусом и детально рассмотренной нами выше процедуры определения формул органических кислот и солей: «Чтобы определить эквиваленты (т. е. молекулярные массы и формулы. — *И. Д.*) органических веществ, необходимо было начать с анализа солей, образованных кислотами, ибо эквиваленты нейтральных веществ устанавливались лишь с помощью некоторых соображений, основанных на реакциях, например, знание эквивалента уксусной кислоты позволило вывести из него эквивалент спирта и т. д. Или же анализировали ацетат серебра — из количества металла, полученного при прокаливании [соли], определяли количество оксида Ag, *предполагаемого (supposé)* в ацетате, и, рассматривая это количество как эквивалент, рассчитывали из него эквивалент органического вещества.

Такая манера действия была бы строгой, если бы существовали только моноосновные кислоты, но сегодня она уже не удовлетворительна (Жерар исходит здесь из водородной теории кислот. — *И. Д.*); к тому же она заключает в себе некую гипотезу в том смысле, что предполагает предсуществование (*la préexistence*) воды в кислотах и металлических оксидов в солях. Она, таким образом, заранее группирует элементы каждой органической кислоты или соли на две части [...] Именно этот ряд гипотез внес путаницу в органическую химию»⁹².

Жерар предпочел пожертвовать требованием обязательной четырехобъемности формул органических веществ и принятыми для них композиционными структурами ради сохранения более общего принципа — единообразия (а конкретнее — единообъемности) формул всех химических соединений, как органических, так и неорганических. Но при этом его теория в некоторых отношениях вернулась «на круги своя», ибо после перехода к двухобъемным формулам атомы Жерара по своему смыслу и по величинам атомных весов совпали с атомами и атомными весами Берцелиуса (за исключением тех металлов, для которых эти химики принимали разные формулы низших оксидов), тогда как формулы множества химических соединений — в первую очередь органических, а также тех неорганических веществ, которым по тем или иным причинам приписывали четырехобъемные формулы типа H_2Cl_2 и т. д., — стали вдвое меньше.

Итак, в чем же состоит глубинный смысл реформы Жерара (по крайней мере, рассмотренных выше первых двух ее этапов, приходящихся на 1842–1843 гг.)? Существенных изменений в системе атомных весов, как видим, не произошло. Требование обязательной двухобъемности химических формул, конечно, важный момент, однако, полностью его значение для становления

⁹² Gerhardt. Considérations sur les équivalents... С. 239–240.

атомно-молекулярного учения выявилось на следующем, третьем этапе реформы (1846 г.), который связан с именем Лорана. Что же касается Жерара, то его вклад в теоретическую химию начала 1840-х гг., по нашему мнению, состоял прежде всего в отказе как от традиционных композиционных структур и стехиометрических схем химических реакций, так и от доминирующей роли реакции присоединения (или реакций, понимаемых как присоединение) для определения композиционных структур реагентов и продуктов и выдвижение на первый план *реакций замещения*. Именно эта идея французского химика имела наиболее революционный для своего времени характер.

Однако в двух очень важных аспектах реформа Жерара оказалась незавершенной. Во-первых, требование двухобъемности не распространилось на частицы простых газов (возможно, Жерар попросту упустил этот момент). Во-вторых, для низших оксидов типичных металлов он выбрал универсальную формулу R_2O в противовес берцелиусовой — RO . В результате оксиды щелочных металлов и Ag приобрели правильную формулу, а сами металлы — правильный атомный вес, но зато формулы оксидов других металлов (Zn, Hg, Cu и т. д.) оказались неверными. «... Ему (Жерару. — И. Д.), — писал Канниццаро, — часто был свойствен предрассудок, противоположный берцелиусовскому, приводивший к нередкому искажению фактов, потому что если Берцелиус не допускал, чтобы молекула простого тела делилась в момент соединения, то Жерар принимал, что молекулы всех простых тел делятся во время химического действия. Этот предрассудок заставлял его принимать, что молекулы ртути и всех металлов состоят из двух атомов, как и молекула водорода, и что поэтому соединения всех металлов принадлежат к тому же самому типу, что и водород»⁹³, откуда и брало начало «разногласие (как кажется, самим Жераром даже не замеченное) принятых им для металлов атомных весов и веса и числа элементарных атомов, принимаемых в соединениях, с совокупностью фактов изоморфизма и теплостоемостей, столь согласных между собою»⁹⁴.

О. Лоран — друг Жерара

Как правило, когда речь заходит о вкладе Лорана в развитие атомно-молекулярного учения, историки химии проявляют к французскому исследователю не больше щедрости, чем тогда, когда речь идет о конституции химических соединений. В обоих случаях Лоран оказывался *sub umbra magni nominis*, выполняя служебную роль истолкователя, «развивателя» и «уточнителя» идей своего гениального друга: «Лоран впервые ясно сформулировал то, что хотел сказать Жерар»⁹⁵; «статья Лорана⁹⁶ имела большое значение для дальнейшего развития новых идей, выдвинутых Жераром»⁹⁷ и т. д. А между тем, как бу-

⁹³ Цит. по: Быков, Крицман. Станислао Канниццаро... С. 42.

⁹⁴ Там же. С. 73.

⁹⁵ Ладенбург. Лекции по истории развития химии... С. 100.

⁹⁶ Речь идет о статье: *Laurent, A. Recherches sur les combinaisons azotées* // *Annales de chimie et de physique*. Sér.3. 1846. Т. 18. Р. 266–298. — И. Д.

⁹⁷ Фаерштейн. История учения о молекуле... С. 243.

дет ясно из дальнейшего, действительное положение вещей было скорее обратным. Если не считать Годена, чьи работы прошли практически незамеченными, то именно Лоран сделал первый после Дальтона, Гей-Люссака и Авогадро действительно крупный шаг в создании классической атомно-молекулярной теории.

Пик интереса Лорана к проблеме химических формул (а *от них* — к атомным весам) приходится на 1845–1846 гг. Развитие его идей в этом направлении прослеживается как по переписке с Жераром за февраль 1845 — июль 1846 гг., так и по итоговой статье, написанной, по-видимому, в августе 1846 г.⁹⁸

Опорными для французского химика послужили два утверждения: «правило четности» и принцип единообъемности химических формул.

«Правило четности», как принято считать, было сформулировано Жераром, но в очень неполном виде, и сводилось к тому, что «формулы органических соединений, не содержащих азот, должны включать четное число атомов водорода»⁹⁹. Однако в действительности Жерар утверждал несколько иное: в органических соединениях, не содержащих азот, т. е. в соединениях состава $C_xH_yO_z$, число атомов *каждого* элемента должно быть четным¹⁰⁰, что либо неверно (если говорить о двухобъемных формулах), либо тривиально (в четырехобъемном выражении состава). Лоран предложил другую, правильную и для того времени наиболее общую формулировку — «во всех органических веществах сумма атомов водорода, азота, фосфора, мышьяка, металлов (имеются в виду только «металлы оксидов R_2O , которые отвечают воде H_2O »¹⁰¹. — И. Д.) и галогенов должна быть четным числом»¹⁰². (Предполагалось, что формулы соединений двухобъемные.) Впервые это правило Лоран изложил в письме к Жерару от 12 февраля 1845 г.¹⁰³, а затем — в статье, доложенной Парижской академии 24 марта того же года¹⁰⁴.

Важно и то, что это правило, которое у Жерара играло второстепенную роль (а иную в предложенной им формулировке оно играть и не могло), Лоран выдвигает на первый план, и хотя оно возникло как обобщение известных формул, записанных по единому стандарту, функционировало оно в его работах как фундаментальное теоретическое положение, как один из важнейших критериев отбора формул, указывающий, в частности, предел их упрощения.

Принцип единообъемности химических формул Лоран использовал по-разному. Поначалу он полагал, что формулы должны быть однообъемными: «Мне кажется, — писал он Жерару 24 февраля 1845 г., — что надо все свес-

⁹⁸ Laurent. Recherches sur les combinaisons azotées...

⁹⁹ Фаерштейн М. Г. Шарль Жерар (1816–1856). М., 1968. С. 94.

¹⁰⁰ Gerhardt. Considérations sur les équivalents... P. 142–143; Gerhardt. Recherches sur la classification chimique... P. 163.

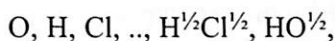
¹⁰¹ Laurent. Recherches sur les combinaisons azotées... P. 268.

¹⁰² Там же.

¹⁰³ Grimaux, Ed., Gerhardt Ch. [fils]. Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre, sa correspondance, 1816–1856. Paris, 1900. P. 470–471.

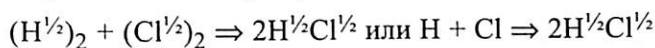
¹⁰⁴ Laurent, A. Sur les combinaisons organiques azotées // Compte rendu des séances de l'Académie des sciences. 1845. T. 20. № 12. P. 850–855.

ти к единице объема и выражать тела так:

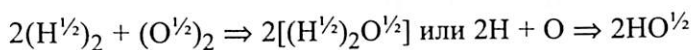


т. е. мне представляется, что соединение образуется путем двойного разложения (или конденсации, сжатия (*la condensation*)) даже простых реагирующих тел. 4 объема альдегида + 2 объема кислорода = 4 объема уксусной кислоты. Но в этом случае, как и в предыдущих, если берут 1 объем (альдегида), то с ним конденсируется $\frac{1}{2}$ объема кислорода. В случае образования голландской жидкости (т. е. дихлорэтана из этилена и хлора. — И. Д.) имеет место сжатие без деления. Атомы должны быть делимы. Вы мне возразите по поводу дробей. Но их можно избежать искусственным приемом (*par un artifice*)»¹⁰⁵.

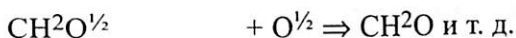
Таким образом, Лоран предложил использовать однообъемные формулы как для простых, так и для сложных веществ, и считать, что частицы («атомы») простых газов делимы, т. е. состоят из двух «полуатомов». Тогда реакции с участием простых газов примут вид:



1 об. 1 об. 2 об. 1 об. 1 об. 2 об.



2 об. 1 об. 2 об. 1 об. 2 об.



ацетальдегид

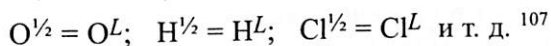
уксусная кислота

1 об.

$\frac{1}{2}$ об. 1 об.

Во всех случаях происходит либо двойное разложение (обмен), либо «конденсация», т. е. уменьшение объема при соединении частиц, но не простое присоединение с объемным отношением $1 : 1 \Rightarrow 2$ («*il n'y a jamais addition*» — подчеркивал Лоран¹⁰⁶).

Что же касается лорановского «*un artifice*», то он фактически свелся к переопределению того, что следует считать атомом:



Причина, заставившая Лорана перейти к однообъемным формулам и настаивать на делимости «атомов», связана в первую очередь с осознанием

¹⁰⁵ Grimaux, Gerhardt. Charles Gerhardt... P. 476–477.

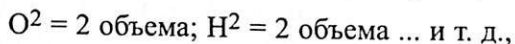
¹⁰⁶ Там же С. 477.

¹⁰⁷ Действительно, как будет показано далее, уже осенью того же года Лоран вместо половинок атомов использует обычные обозначения: $\text{O}^{1/2} \Rightarrow \text{O}$; $\text{H}^{1/2} \Rightarrow \text{H}$ и т. д. Мы же здесь для удобства сопоставлений воспользовались принятой выше аббревиатурой и добавили верхний индекс *L* (сокр. от *Laurent*).

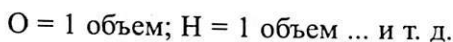
им непоследовательности задуманной и реализованной Жераром «реформы эквивалентов» (Лоран, кстати, не раз упрекал своего друга в непродуманности его заявлений: «Ну почему Вы не можете быть до конца последовательным?»¹⁰⁸ — досадовал он по поводу жераровского «правила четности»).

Хотя, с одной стороны, Жерар боролся за унификацию формул органических и минеральных соединений, с другой — он принимал для простых газообразных веществ однообъемные формулы ($O^G = 1 \text{ экв.} = 1 \text{ об.} = 1 \text{ атом}$, аналогично для водорода, хлора и т. д.¹⁰⁹), а для сложных — двухобъемные, что нарушало принцип единообъемности.

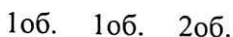
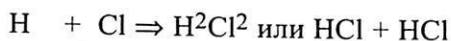
Преодолеть этот недостаток можно было двояко. Первый способ — принять для всех веществ двухобъемные формулы, т. е. «подтянуть» объемность простых веществ до «норматива» соединений, например:



или



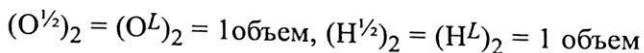
Но тогда для многих реакций нарушался закон сохранения вещества:



Поэтому Лоран пошел по другому пути, он сделал обратное преобразование — привел формулы сложных веществ к однообъемному виду:



полагая вместе с тем, что:



и т. д. и отождествляя 1 атом Жерара ($A^G \equiv 2A^L$) с 1 объемом.

Следующая, вторая стадия разработки Лораном проблемы химических формул приходится на осень 1845 г. К этому времени французский химик уже использует предложенный ранее «*artifice*», т. е. новую систему обозначений (вместо $H^{1/2} \Rightarrow H$ и т. д.) и наименований («двойные атомы» простых газов он называет теперь молекулами, а их «половинки» — «полумолекулами» или атомами), и, что особенно важно, — формулирует утверждение, которое мы будем именовать *законом парности* и суть которого сводится к тому, что атомы водорода, галогенов и щелочных металлов в соединениях и в свободном виде встречаются только парами, образуя замкнутые группировки типа (HH), (HCl), (ClCl), (NaN) и т. д., тогда как число атомов кислорода в соединении может быть и нечетным (т. е. кислород может находиться и в непарном виде), а следовательно, и в свободном состоянии он может суще-

¹⁰⁸ Grimaux, Gerhardt. Charles Gerhardt... С. 470.

¹⁰⁹ Gerhardt. Considérations sur les équivalents... Р. 140.

ствовать в качестве одноатомного газа.

«Из правила о телах, — пишет Лоран Жерару 13 сентября 1845 г., — эквиваленты коих постоянно находятся в четном числе, я прихожу к важному выводу о расположении (только не пугайтесь этого слова!) атомов. Водород, хлор, азот, металлы имеют двойные молекулы. Если удаляют половину одной из этих молекул, то ее необходимо обязательно заместить на полумолекулу (*demi-molecule*) другого тела этой же группы.

Если вода — это $\text{HN} + \text{O}$, то соляная кислота будет HCl , а хлорноватая $\text{HCl} + \text{O}^3$. Кислород может быть распределен любым образом, но H и Cl — вместе: один непременно служит дополнением другого.

Может быть ONClO^2 , или $\text{O}_{\text{HCl}}\text{O}$, или $\text{HClO} + \text{O}^2$, и т. д., и т. д.

О

Но наверняка не $\text{Cl}^2\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$ или $\text{Cl} + \text{O}^3\text{H}$ и т. д.»¹¹⁰.

В следующем письме (от 28 сентября 1845 г.) Лоран уточняет свою позицию: «Мне пришла в голову весьма своеобразная идея: разделить тела на два класса (будущие монады и диады. — И. Д.):

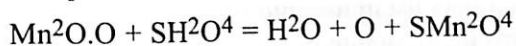
1. O , S , Si , $\text{Car}[\text{bon}] = 1$ об.

2. Cl^2 , $\text{B}[\text{r}]^2$, H^2 , Az^2 , M^2 и сложные тела (*sic!* — И. Д.) = 2 об.

Когда тела второго класса реагируют друг с другом, имеет место или *соединение* (*combinaison*), т. е. сжатие, или *двойное разложение*. Тогда, в этом последнем случае, объем реагирующих (*employés*) тел равен объему продуктов, если только нет вторичного действия (т. е. процесса. — И. Д.), которое маскирует первичную реакцию. Ряд примеров поможет вам понять, о чем идет речь.

Приготовление гипохлоритов: $\text{ClCl} + \text{HKO} + \text{HKO} = \text{ClK} + \text{ClKO} + \text{HNO} [\dots]$;

Приготовление кислорода из $\text{SO}^3\text{HO} + \text{MnO}^2$:



(кислород не подчинялся закону парности и потому, согласно Лорану, одноатомен! — И. Д.).

В этом случае закон (равенства объема реагентов и продуктов. — И. Д.) не соблюдается, так как реакция идет в два этапа (*il y a deux temps*): 1. Образуется или имеется тенденция к образованию H^2O^2 , который, не будучи стабильным, дает: 2. $\text{H}^2\text{O} + \text{O}$, и когда образуется тело первого класса, объемы уже не равны»¹¹¹.

Как видим, Лоран изменяет принятое весной соглашение об объемности формул; ср.:

¹¹⁰ Grimaux, Gerhardt. Charles Gerhardt... P. 505–506.

¹¹¹ Там же С. 507.

весна 1845 г.

$$(O^{1/2})_2 = O^G = 1 \text{ об.}$$

$$(H^{1/2})_2 = H^G = 1 \text{ об. etc.}$$

$$HO^{1/2} = 1 \text{ об.}$$

осень 1845 г.

$$(O^{1/2})_2 = (O^L)_2 = 2 \text{ об.}$$

$$(H^{1/2})_2 = (H^L)_2 = 2 \text{ об. etc.}$$

$$H^L_2O^L (= H^L_2 + O^L) = 2 \text{ об.}$$

Почему? Дело в том, что если бы он принял (как ранее): $(O^{1/2})_2 = (O^L)_2 = 1$ об., то атому O^L , — который, повторяем, не подчиняется закону парности и потому может существовать в свободном состоянии, — отвечало бы $1/2$ объема, что, в свою очередь, нарушало соответствие: «1 объем ~ 1 частица, способная к самостоятельному существованию»¹¹², в которое Лоран тогда свято верил.

Таким образом, указанное соответствие, наряду с принятым для тел «второго класса» (диад) законом парности, заставили Лорана осенью 1845 г. перейти на двухобъемные формулы. (Но это уже была не жераровская двухобъемность, ибо O^G (~ 1 об.) $\Rightarrow 2O^L$ (~ 2 об.); H^G (~ 1 об.) $\Rightarrow 2H^L$ (~ 2 об.) и $H^G_2O^G$ (~ 2 об.) $\Rightarrow H^L_4O^L_2$ (~ 4 об.) или $H^L_2O^L$ (~ 2 об.) и т. д.

Теперь о трактовке Лораном понятия эквивалентности атомов. Французский химик неоднократно подчеркивал, что «водород не замещает кислород — это вне сомнения. В известном смысле Н — не эквивалент О. Смешение происходит, возможно, из определений»¹¹³. На первый взгляд, весьма странное для Лорана утверждение. Фаерштейн связывает его с концепцией «различной эквивалентности (валентности) элементов»¹¹⁴ и с тем, что «не всем простым телам, взятым в одинаковых количествах, соответствуют в газообразном состоянии одинаковые объемы (? — И. Д.)»¹¹⁵.

Вряд ли это так. Ведь не мог же Лоран не знать, что 1 весовая часть водорода отвечает (т. е. соединяется или замещает) 8 весовым частям кислорода, что 1 кислородный атом может замещать 2 водородных, и наоборот, и т. д. и т. п.?! Статья, написанная им примерно год спустя после цитированных выше писем, проясняет это недоумение.

«Чтобы изучать свойства тел, — писал Лоран, — нам необходим некий эталон, общая мера (*un terme de comparaison, une mesure commune*). Поначалу эту роль играл эквивалент. Однако при всей пользе, которую его использование принесло науке, надо признать, что эта мера часто страдает произволом... Я прекрасно понимаю, что 442 части хлора эквивалентны (*valent autant*) 1000 частям брома или 12, 5 [частям] водорода. Действительно, когда 2 объема хлора (или 1 эквивалент) вытесняют 2 объема (или 1 эквивалент) брома из

¹¹² Она называлась то атомом, то двойным атомом, то молекулой, терминология могла меняться и менялась.

¹¹³ Grimaux, Gerhardt. Charles Gerhardt... С. 514.

¹¹⁴ Фаерштейн. История учения о молекуле... С. 241.

¹¹⁵ Там же. С. 240.

бромиды калия, я вижу, что образуется хлорид, *равноценный* (*qui vaut autant que*) бромиду [...] Но когда протоксид калия (K_2O . — И. Д.) обменивает 1 объем кислорода на 2 объема хлора, я никак не могу признать в хлориде эквивалент протоксида, как и в том случае, когда спирт обменивает 4 объема водорода (или 2 эквивалента) на 2 объема (2 эквивалента) кислорода, ибо образующаяся уксусная кислота, по моему мнению, не является эквивалентом спирта.

Если же нам возразят, что, мол, для определения эквивалента хлора и кислорода существование аналогии в свойствах используемого (оксид) и получающегося (хлорид калия) тел совсем не обязательно, то мы спросим, — а почему для определения [эквивалента] хлора берут именно протоксид, а, скажем, не пероксид?»¹¹⁶

Таким образом формально-стехиометрической эквивалентности водорода и кислорода, взятых в определенном весовом отношении, Лоран не отрицал, но он подводил ее под понятие о пропорциональных числах, а эквивалентность толковал шире, включая в нее и аналогию физико-химических свойств (в том числе и изоморфизм). Сравнивая две группы элементов (O, S, Se, Te и H, Cl, Br, щелочные металлы), он пишет Жерару (5 июня 1846 г.): «...Эти две группы между собой неэквивалентны; здесь есть атомы, пропорциональные числа, но нет эквивалентов»¹¹⁷.

Разумеется, в этом контексте можно говорить (*in quodam sensu*) о «разграничении понятия об атоме и эквиваленте», как это делают Фаерштейн¹¹⁸ и другие историки химии, но только с большими оговорками, ибо Лоран фактически выводит понятие эквивалента за рамки чисто стехиометрических представлений, связывая его с проблемой элемент-анalogии, которая спустя четверть века будет детально анализироваться Д. И. Менделеевым.

«Ваши обозначения хороши, — пишет Лоран Жерару 1 июля 1846 г., — но слова эквиваленты и объемы — не синонимы. Вот в чем дело.

Атомы, объемы и пропорциональные числа могут быть синонимами. Действительно, пропорциональное число — это число, выбранное произвольно, и его можно принять таким, что оно станет согласовываться с атомом или объемом¹¹⁹, и это очень упростит обозначения.

Эквивалент же — это нечто иное. Это количество простого тела, которое необходимо для замещения другого простого тела и которое играет его роль. *Не все простые тела эквивалентны*»¹²⁰.

Это письмо Лорана (от 1 июля 1846 г.) фактически датирует начало третьей, завершающей стадии разработки ученым атомно-молекулярной теории.

«Таким образом, — пишет Лоран, — имеется таблица атомов, объемов и пропорциональных чисел.

¹¹⁶ Laurent. Recherches sur les combinaisons azotées... P. 286–287.

¹¹⁷ Grimaux, Gerhardt. Charles Gerhardt... P. 531.

¹¹⁸ Фаерштейн. История учения о молекуле... С. 241.

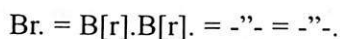
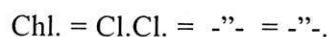
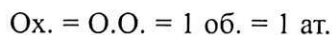
¹¹⁹ Лоран не оговаривает, что, например, кислороду можно сопоставить пропорциональное число, равное не 8, а 16, но тогда и для водорода его следует принять не 1, а 2 и т. д. — И. Д.

¹²⁰ Grimaux, Gerhardt. Charles Gerhardt... P. 531.

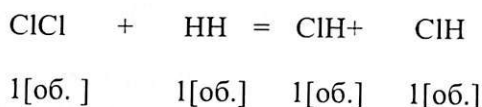
Эта таблица делится на две (или три?) категории:

Атомы				
Монады		Диады		
Эквив.	Эквив.	Эквив. водор[ода]		
Carb.	Ox.	Met.	Chl.	Az.
	S.		Br.	Ph.
	Sel.		Io.	Ars.
	Tell.			

Допустим, что один объем включает один атом и что каждый атом бинарен:



Вот что происходит: хлор + водород:



Диады существуют в четном числе [...] Что же касается монад, то их молекула, разделенная так же, как и у диад, может существовать в виде одной половинки (*par demie*), но без замещения (ушедшей “половинки” другой диадой. — И. Д.) [...]

Диады эквивалентны друг другу при замещении [...], но они не эквивалентны монадам. Они (диады) подразделяются на тела, которые играют одну и ту же химическую роль, водород же двойственен (*est amphibie*).

Эквивалент и атом — не синонимы»¹²¹.

В итоге летом 1846 г. Лоран фактически возвращается к первоначальному варианту теории (весна 1845 г.):



отказываясь от идеи о том, что кислород (и монады) — это X в газовой фазе, а диады — X₂. Способность последних к парному существованию он допускает теперь лишь в соединениях, в свободном же состоянии все простые газы и пары находятся в виде молекул X₂. Решающими для ученого при этом стали соображения о химическом сродстве тел, что ясно видно из заключительных абзацев его статьи 1846 г.¹²² Полумолекула (т. е. атом, X^L) обладает высокой

¹²¹ Grimaux, Gerhardt. Charles Gerhardt... С. 531–532.

¹²² «Это бинарное объединение атомов, возможно, позволит нам также объяснить до некоторой степени то сродство, коим обладают тела в момент выделения (à l'état naissant). Если привести в соприкосновение две свободные молекулы брома и водорода, (BrBr') и (HH'), то сродство Br к Br' и H к H', возможно, окажется достаточным, чтобы воспротивиться соединению Br с H и Br' с H'; но если мы имеем в наличии только Br + H, то в силу того, что

реакционной способностью, высоким сродством (фактически Лоран говорит о специфике состояния *in statu nascendi*), которое «насыщается» путем соединения с атомом (атомами) того же или другого элемента. Молекула X_2 делится надвое только «самим актом соединения»¹²³. Лоран отчетливо понимал, что различие между атомом X и молекулой X_2 — это не только предмет формальных «удвоений и раздвоений» химических символов и формул, определений и переопределений условных стехиометрических единиц, за этим стоят реальные частицы разной химической активности, разной природы, и с единицей объема он связал именно ту форму, которая способна к самостоятельному существованию и которая вступает в химические реакции. Понятие молекулы было *hoc sensu* не отграничено от понятия атом, но как бы заново введено в теорию, на сей раз специально для экспликации этого нового объекта, а не только как синоним «сложного атома». Понятию же «атом» Лоран придал смысл мельчайшей химически неделимой частицы элемента, его естественной стехиометрической единицы, которая образует молекулы простых и сложных веществ. Тем самым атом оказался в весьма своеобразном положении — свободный атом (или совокупность таковых) стал для химика практически ненаблюдаемым объектом, ибо химик (и вообще естествоиспытатель) практически мог иметь дело только с атомом в связанном состоянии, т. е. находящемся в молекуле. Поэтому и вопрос о неделимости атома оставался открытым, что привело в итоге к понятию о «химическом атоме» как некой *эффективной* величины, *эффективном* объекте¹²⁴, введенном в химическую теорию, и только в ее рамках имеющий смысл, тогда как истинная *физическая* структура его оставалась неизвестной, но его использование позволяло последовательно и логично описать доступную химику феноменологию.

В своих поисках «простых или сложных частиц, которые являются участниками химических реакций»¹²⁵, Лоран опирался на следующие пять положений (принципов)¹²⁶:

1. «Нет ни одного достоверного примера органического соединения (позже Лоран распространит эту мысль и на минеральную химию. — И. Д.), которое соединялось бы или давало реакции под действием такого числа атомов хлора, брома или йода, которое не было бы кратно четырем (или двум, при использовании двухобъемных формул. — И. Д.)»¹²⁷. Это наблюдение восходит к Жерару.

этим двум телам уже не приходится преодолевать каких-либо сил сродства, они могут легко соединяться друг с другом» (*Laurent. Recherches sur les combinaisons azotées...* P. 297–298).

¹²³ Там же. С. 296.

¹²⁴ «Вопрос о том, — писал Бутлеров, — имеем ли мы дело с настоящим атомом, т. е. конечно, неделимой, последней частичкой вещества, — вопрос для химика посторонний (лично я склоняюсь, скорее, к отрицанию такого атома); и как бы он ни был решен — это не изменит для нас ничего: во всяком случае, говоря о химически-сложном теле, мы не можем избежать необходимости относить наши суждения к мельчайшим долям вещества, *частицам*, и к их еще более мелким составным частям, *нашим атомам*» (Бутлеров А. М. Химическое строение и «теория замещения» // Бутлеров А. М. Соч.: В 3-х тт. М., 1953. Т. 1. С. 421–439; С. 423).

¹²⁵ *Laurent. Recherches sur les combinaisons azotées...* P. 288.

¹²⁶ Сам Лоран не выделял их специально, но они естественным образом вытекают из анализа его статьи «*Recherches sur les combinaisons azotées...*» и переписки 1845–1846 гг.

¹²⁷ *Laurent. Recherches sur les combinaisons azotées...* С. 283.

2. «Правило четности» для диад, которое, кроме всего прочего, задавало нижний предел упрощения химических формул.

3. Принцип аналогии, требовавший использования аналогичных формул для аналогичных соединений (причем сильным критерием сходства веществ служил для Лорана изоморфизм соответствующих кристаллических форм).

4. Принцип единообъемности химических формул, который подразумевал их универсализацию независимо от видовой принадлежности (формулы минеральных и органических тел, простых и сложных и т. д.). При этом предполагалось, что единице объема должна отвечать простая или сложная частица — истинный участник «химического действия».

5. Принцип обязательного разграничения различных состояний атома — свободного (*in statu nascendi*) и связанного. Именно это разграничение, основанное на осознании того обстоятельства, что форма существования атомов данного элемента в молекуле сложного тела может быть разной¹²⁸ (например, парной или непарной), но, вообще говоря, отличной от формы существования элемента в свободном состоянии, в совокупности с остальными четырьмя положениями и составляет реальный смысл распространеннейшего и крайне неудачного историко-научного штампа: «Лоран и Жерар разграничили понятия атома, молекулы и эквивалента».

Без этого последнего принципа система химических формул Лорана — Жерара оставалась бы предметом еще одного, более или менее произвольного, способа выбора той самой «la particule simple ou composée sur laquelle s'exercent les actions chimiques»¹²⁹, о которой говорилось выше.

Завершение реформы. С. Канниццаро

После исторического введения, которому были посвящены первые четыре лекции «*Sunto*» (1858)¹³⁰, Канниццаро обратился «к использованию гипотезы Авогадро и Ампера для определения молекулярных весов, независимо от того, известен ли состав молекул или нет. Согласно упомянутой гипотезе молекулярные веса пропорциональны плотностям паров соответствующих веществ...»¹³¹ Поэтому необходимо «вес какого-либо простого газа принять за стандарт»¹³², а «поскольку водород — легчайший из всех газов, то он мог бы быть принят за единицу при определении плотности пара, и полученные величины представляли бы тогда молекулярные веса, при условии, что вес мо-

¹²⁸ Что определяется количественным аспектом действия («игрой») сил химического сродства всех составляющих молекулу атомов. Этот аспект впоследствии стал предметом теории валентности.

¹²⁹ *Laurent. Recherches sur les combinaisons azotées...* 288.

¹³⁰ *Cannizzaro, S. Lettera del Prof. Stanislao Cannizzaro al Prof. S. de Luca. Sunto di un corso di Filosofia Chimica, fatto nella R. Università di Genova // Il Nuovo Cimento. 1858. T. 7. P. 321–366. (далее сокр. *Sunto*). Цит. по: *Cannizzaro, S. Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica ed alla notazione chimica. Palermo, 1896. P. 1–54.**

¹³¹ Там же С. 7.

¹³² Там же.

лекулы водорода взят за 1. Однако я предпочитаю брать [за единицу] ... вес не самой молекулы водорода, а ее половинки. Соответственно я буду относить плотность паров различных веществ к плотности водорода, принятого за 2»¹³³.

Таким образом, с одной стороны, Канниццаро вроде бы не касается вопроса о делимости молекул простых газов, последние могут состоять из нескольких частиц (атомов), количество которых остается неопределенным: «я представляю предмет так, будто изучение различных веществ начинается с определения их молекулярных весов, независимо от того, являются ли эти вещества простыми или сложными»¹³⁴. Но, с другой стороны, Канниццаро, конечно, лукавил, ибо фактически, принимая за единицу измерения молекулярного веса половину веса молекулы водорода, он исходил из того, что эта молекула двухатомна.

Далее, по Канниццаро, «в случае газов и газообразных тел молекулярные веса могут определяться путем нахождения тех весов, которые, будучи газами, занимают тот же объем, что и молекулярный вес стандарта (при одинаковых температуре и давлении), т. е. 2 для водорода или 32 для кислорода»¹³⁵.

По терминологии «объемной теории», отождествлявшей атом с объемом, вычисленный таким способом молекулярный вес вещества X (μ_X) будет отвечать двухобъемной формуле, т. е. (по данным того времени):

$$\mu_X = 2\rho(X)_{\text{по водороду}} = 14,39 \cdot 2\rho(X)_{\text{по воздуху}} = 28,78\rho(X)_{\text{по воздуху}}$$

или

$$\mu_X = 2\rho'(X)/\rho(\text{водород}) = 2\rho'(X)/0,08987 = 22,25\rho'(X),$$

где $\rho'(X)$ — вес 1 л газа при 0°C и 760 мм рт. ст. (так называемая нормальная плотность газа).

Следовательно, при определении молекулярных весов Канниццаро явно опирался на гипотезу Авогадро, признавая ее универсальность, и неявно — на идею о двухатомности молекулы водорода, а также на жераровский принцип двухобъемности формул (возможно, последний в сочетании с гипотезой Авогадро и заставил его принять молекулярный вес водорода 2, а не 1).

Другим важным вопросом, стоявшим перед Канниццаро, был вопрос об атомном составе (разумеется, количественном) молекул простых и сложных тел. В поисках ответа ученый исходил из утверждения, названного им *законом атомов*: «различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в равных объемах как свободного тела (т. е. простого вещества. — И. Д.), так и его соединений, суть все целые кратные одного и того же количества, т. е. каждый элемент обладает специфическим численным значением, посредством коего, а также посредством неких целочисленных коэффициентов, можно выразить весовой состав равных объемов различных тел, содержащих

¹³³ Cannizzaro. Scritti intorno...

¹³⁴ Там же.

¹³⁵ Там же.

этот элемент»¹³⁶. Этот закон, на взгляд современного химика, сводящийся фактически к тривиальному утверждению о том, что молекула состоит из определенного числа атомов элементов (или элемента), для Канниццаро значил многое, ибо включал в себя описание сути расчетной процедуры (в логическом отношении, как мы увидим далее, не бесспорной) определения атомных весов и химических формул. Опираясь на данные количественного элементного анализа тела, выявляющие постоянные отношения между весами его компонентов, можно разделить молекулярный вес «на части, пропорциональные числам, выражающим относительные веса компонентов», и таким образом получить «количества составляющих молекулу соединения ингредиентов, отнесенные к той же единице, что и вес самой молекулы»¹³⁷. Но такая декомпозиция молекулярных весов:

$$\mu = \sum_i a_i \mu(A_i)$$

$$m_1 : m_2 : \dots : m_k = a_1 \mu(A_1) : a_2 \mu(A_2) : \dots : a_k \mu(A_k)$$

дает лишь «величины компонентов» $\mu'(A_i) \equiv a_i \mu(A_i)$ ¹³⁸. Как же определить значения a_i и $\mu(A_i)$ по отдельности? Для ответа на этот вопрос Канниццаро обращается к определению атома, по сути тождественному с лорановым: «различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в разных молекулах, все суть целые кратные одного и того же количества, которое, входя в соединения всегда нераздельно (*entrando sempre intera*), по праву может быть названо атомом»¹³⁹.

Схематично расчетная процедура Канниццаро может быть представлена так¹⁴⁰:

– из данных по плотности пара определяется молекулярный вес тела X (в относительных единицах: $\frac{1}{2} H_2=1$), т. е. μ_X ;

– исходя из данных элементного анализа сложного тела ($M=m_1 + m_2 + \dots + m_k$, где M – масса макрообразца, m_i – масса элемента i , находящегося в данном макрообразце), производится декомпозиция величины μ_X в соответствующей пропорции:

$$\mu_X = \mu'(A_1) + \mu'(A_2) + \dots + \mu'(A_k)$$

$$m_1 : m_2 : \dots : m_k = \mu'(A_1) : \mu'(A_2) : \dots : \mu'(A_k)$$

$$(\mu'(A_i) \equiv \mu(A_i) m_i / M);$$

– аналогичный расчет проводился для сложного тела Y , в которое входит по

¹³⁶ Cannizzaro. Scritti intorno... С. 13.

¹³⁷ Там же. С. 14.

¹³⁸ Здесь μ — молекулярный вес; $\mu(A_i)$ — вес частицы (атома) элемента A_i ; $m_1 : m_2 : \dots$ — отношение масс, полученное в результате элементного анализа, a_i — некоторые коэффициенты.

¹³⁹ Там же. С. 11.

¹⁴⁰ Детальнее см.: Быков, Крицман. Станислао Канниццаро... С.88–147.

крайней мере один элемент A_i из X (т. е. $A_i \subset X$ и $A_i \subset Y$), и для этого элемента определяется величина $\mu'(A_i)$;

– то же для тела Z ($A_i \subset X, Y, Z$) и т. д.;

– составляется ряд: $\mu'(A_i)_X$; $\mu'(A_i)_Y$; $\mu'(A_i)_Z$ и т. д.;

– наименьшее значение величины $\mu'(A_i)$ из приведенного ряда определяется как атомный вес i -го элемента:

$$\mu(A_i) \equiv \min \mu'(A_i).$$

Такой подход был прямо противоположен подходу Жерара, который «исходил из предполагаемых химических формул и использовал относительные плотности составных элементов (в некоторых случаях гипотетические)», а относительная плотность газа или пара использовалась им только «для контроля, а не как исходная величина»¹⁴¹.

Разумеется, эта процедура корректна лишь при условии «правильного» выбора ряда соединений, однако не было никакой гарантии, что не будет открыто новое соединение, для которого $\mu'(A_i)$ окажется меньшей величиной, чем принятая ранее. Например, если выбрать такой ряд соединений углерода: этан, этилен, бензол, этанол, — то нетрудно получить, что $\min \mu'(C) = 24$, и только при включении в него метана (или другого соединения с нечетным числом атомов углерода) $\min \mu'(C)$ окажется равным 12.

Практически Канниццаро удалось избежать этой опасности, поскольку, во-первых, используемые им ряды соединений в подавляющем большинстве случаев обладали необходимой полнотой, что, впрочем, обеспечивалось не преимуществом расчетного метода, а обилием наличной аналитической информации, и, во-вторых, итальянский химик привлекал в качестве дополнительного контроля правило Дюлонга — Пти и закон изоморфизма.

В историко-химической литературе часто можно встретить утверждение о том, что «работа Канниццаро... предсказала вторую гипотезу Авогадро и известные аномалии как новые факты. Именно поэтому Канниццаро с успехом смог убедить научный мир в ценности его теории»¹⁴². Что касается аномалий, то с этим еще можно согласиться¹⁴³, но в остальном это утверждение — более чем спорно. Фактически Канниццаро исходил как раз из n -атомности молекул простых газов ($n=1, 2, 4, 6$) и двухатомности молекулы водорода. Он убедил научный мир в ценности своей теории не потому, что исхитрился создать какую-то особую схему расчета атомных весов и химических формул, наделенную особой убедительностью для его коллег, а потому, что к концу 1850-х гг. химическое сообщество уже, как правило, смотрело на составы тел

¹⁴¹ Становление химии как науки... С. 315.

¹⁴² Frické, M. The rejection of Avogadro's hypotheses // Method and appraisal in the physical sciences / Ed. C. Howson. Cambridge, 1976. P. 277–307; P. 295.

¹⁴³ См. подробнее: Быков, Крицман. Станислао Канниццаро... С. 92 et passim.

через призму теории замещения и реформы Жерара — Лорана. Сила воздействия Канницаро не в том, что он воспринял обе гипотезы Авогадро, а в том, что он сумел провести их последовательно в единстве с лорановой трактовкой понятий атома и молекулы и с пониманием того, что «плотности паров дают средство для определения молекулярных весов как простых тел, так и сложных; удельные теплоемкости служат для контроля над весами атомов, но отнюдь не молекул, а изоморфизм раскрывает аномалии в молекулярной конституции»¹⁴⁴.

Здесь уместно вспомнить замечательную по точности оценку ситуации Г.В. Быковым, который отнес реформу атомно-молекулярной теории, начатую Жераром и Лораном и завершенную Канницаро, к тому типу реформ, «когда передовые умы науки сознают ее неудовлетворительное состояние... Это состояние преодолевается путем отбора одних и отбрасывания других принципов, *уже существующих в науке*»¹⁴⁵. Аналогичным образом понимал свою роль и сам Канницаро: «Я не высказал никакой новой идеи, мне лишь выпала удача ясно провозгласить то, что заметил бы каждый, кто в тот момент был готов подойти к состоянию науки со строгой критикой»¹⁴⁶. Но в том-то и дело, что к концу 1850-х гг. критический подход оказался на время важнее конструктивного, нужен был великий критик и методолог, кем и стал Канницаро, причем в нужный исторический момент.

Заключение. Химический конгресс в Карлсруэ глазами Д.И. Менделеева

Этому конгрессу, проходившему 3–6 сентября 1860 г., историки науки по праву придают большое значение. Однако смысл состоявшейся на конгрессе полемики разными авторами понимался по-разному¹⁴⁷. Далее я обращусь к свидетельству Менделеева, который, на мой взгляд, глубже других осознал, о чем же действительно шла речь на этом собрании европейских химиков. Свой отчет о конгрессе Менделеев представил в форме письма А.А. Воскресенскому от 7 сентября 1860 г., опубликованного в газете «Санкт-Петербургские ведомости» (1860, № 238 от 2 ноября 1860 г.)¹⁴⁸.

«Существенным поводом к созванию международного химического конгресса, — писал Дмитрий Иванович, — служило желание уяснить и, если возможно, согласить основные разноречия, существующие между последователями разных химических школ. Сначала г. Кекуле предложил было для раз-

¹⁴⁴ Цит. по: Быков, Крицман. Станислао Канницаро... С. 128.

¹⁴⁵ Там же. С. 143–144; курсив мой. — И. Д.

¹⁴⁶ Там же. С. 147.

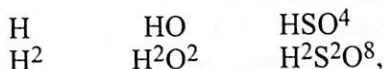
¹⁴⁷ Подробнее о конгрессе см.: Быков, Крицман. Станислао Канницаро.; Фаерштейн. История учения о молекуле...; Rocke. Chemical Atomism...; The Question of the Atom: From the Karlsruhe Congress to the Solvay Conference, 1860–1911 / Ed. M. Jo Nye. Los Angeles, 1984, а также цитированную в этих работах литературу.

¹⁴⁸ Далее цит. по: Менделеев Д. И. Химический конгресс в Карлсруэ (Письмо к А. А. Воскресенскому) // Менделеев Д. И. Периодический закон. Основные статьи / Редакция, статьи и примечания Б. М. Кедрова. М., 1958. (Серия: «Классики науки»). С. 660–669. (Далее — ПЗС).

решения многие вопросы: вопрос о различии частицы, атома и эквивалента; вопрос о величинах атомического веса., далее – вопрос о формулах и даже, наконец, о тех силах, какие, при современном состоянии науки, надобно считать причиною химических явлений. Но в первом же заседании... собрание нашло невозможным в короткое время уяснить такое большое число вопросов и потому решилось остановиться только на первых двух. [...]

Кекуле (после решения ряда организационных вопросов. — И. Д.) изложил сущность вопросов, составляющих предмет разноречий. После долгих прений собрание решило составить комитет, человек из 30, с тем, чтобы они определили, в какой форме предложить вопросы на вотирование в конгрессе. [...] Комитет скоро пришел к убеждению, что вся сущность разноречий сосредоточивается в различии между понятием частицы и понятием атома. Как скоро признается это различие, тотчас и допускается то удвоение формулы, которое составляет предмет несогласий в практике науки. Так, например, водород, вода, серная кислота обыкновенно изображаются H , HO , HSO^4 , причем разумеются их атомы; новая же школа пишет их H^2 , H^2O^2 , $H^2S^2O^8$, причем разумеются их частицы (формулы даны при $H = 1$, $O = 8$, $S = 16$). Поэтому единогласно было решено первый вопрос для вотирования в конгрессе предложить таким образом: желает ли большинство допустить различие между атомами и частицами?»¹⁴⁹

Итак, Менделеев, излагая суть дискуссий, приводит в качестве иллюстрирующего примера два ряда формул – атомы «старой» и молекулы («частицы») «новой школы»:



откуда видно, что фактически для сложных веществ речь шла о сопоставлении так называемых «простейших» и «истинных» формул¹⁵⁰. Первые отражают минимальный состав, удовлетворяющий экспериментальным данным (т. е. выраженному в процентах по массе элементному составу тел), и потому дальнейшее дробление такой формулы привело бы к дроблению входящих в нее «элементарных» атомов. Иными словами, «простейшие» формулы оказались теми стехиометрическими блоками, из которых путем их удвоения, утроения и т. д. строились брутто- и рациональные формулы (композиционные структуры¹⁵¹) «сложных атомов» (молекул), и в этом минималистском смысле простейшим формулам присуща известная «атомарность».

¹⁴⁹ Менделеев. Химический конгресс в Карлсруэ // Менделеев. ПЗОС. С. 661.

¹⁵⁰ Разумеется, трактовка Менделеева не отражала всего многообразия подходов к определению атомных весов и химических формул, которое имело место в 1850-е гг.

¹⁵¹ В первой половине XIX в. химики, создавая разнообразные, как правило, дуалистические теории (этериную, ацетиловую и др.), надеялись найти такие мысленные декомпозиции сложного вещества, которые бы обеспечивали стабильность и трансферабельность (т. е. переносимость из одного соединения в другое) функционально-квалитативистских характеристик отдельных радикалов. Это означает, что химик имел дело уже не с зависимостью «состав–свойство» в ее чистом виде, но еще не с зависимостью «состав–структура–свойство» (в позднейших, характерных для второй половины XIX столетия пониманиях термина «структура»), а с некой внутренней (внутримолекулярной) упорядоченностью атомов элементов, упорядоченностью особого рода, которую я ранее

Выбор химической формулы зависел от тех или иных, вообще говоря, произвольных допущений. В «старой атомистике» такие допущения касались композиционной структуры («рациональной конституции») соединений и опирались на принцип аналогии. В свою очередь выбор композиционной структуры определялся, кроме компаративистских соображений ¹⁵², также и тем обстоятельством, что доминирующим типом реакций, лежащих в основе определения композиционных структур, были реакции разложения и соединения.

В итоге сам вопрос об истинном составе «сложных атомов» казался, если и не бессмысленным, то уж во всяком случае не имеющим ответа, а потому и принципиальной важности. «Рациональные формулы весьма полезны, — писал Жерар, — когда речь идет о выявлении графическим образом некоторых аналогий в реакциях, некоторых отношений между телами различного состава. Каждый может изменять их по своему желанию, в зависимости от того, какое отношение он хочет изобразить» ¹⁵³. Формулы «старой школы» были «лишь относительно истинными выражениями» ¹⁵⁴.

Но вместе с тем, как подметил Менделеев, «все химики, начиная с Берцелиуса», воспринимали используемые ими формулы как выражение «количества тел, входящих в реакцию, называя это количество то атомом, простым или сложным, то частицею» ¹⁵⁵.

К середине 1840-х гг. ситуация начала изменяться. Жерар, «увлекаясь идеей двойного разложения... считал этот вид реакций почти единственным и общим способом превращения всех веществ и во всех случаях» ¹⁵⁶. Соответственно и определение конституции тела заключалось, по Жерару, в указании «не ... расположения составляющих это тело элементов, но ряда, к коему оно принадлежит, и его места в этом ряду» ¹⁵⁷, для чего все химические формулы требовалось привести к единообразному виду.

(Дмитриев И. С., Крицман В. А. А. Лавуазье: «химическая революция» и истоки структурной химии // ВИЕТ. 1989. № 4. С. 29–38) назвал композиционной структурой. Этот термин указывает на связь рациональных формул соединений типа $[R_1 + R_2]$ с их составом и тем самым отличает данный тип структуры от иных — топологической (Бутлеров), пространственной (Ле Бель, Вант-Гофф) и др. Композиционная структура не связана с рассмотрением специфики и характера распределения сил сродства между атомами, а выявляет лишь некие функционально значимые группировки атомов в молекуле. Формулы, отражающие композиционную структуру, используются и сегодня, например: C_2H_5OH .

¹⁵² Рациональные формулы органических соединений должны были быть аналогами таковых в неорганике, например, удвоение формулы уксусной кислоты позволяло уподобить ее по составу серной кислоте $[C^4H^6O^3 + H^2O] \sim [SO^3 + H^2O]$.

¹⁵³ Gerhardt Ch. Précis de chimie organique. T. 1–2. Paris, 1844. T. I. P. 12.

¹⁵⁴ Gerhardt Ch. Recherches sur les acides organiques anhydres // Annales de chimie et de physique. Sér. 3. 1853. T. 37. P. 285–342; P. 333. Берцелиус выразился еще резче: «Любой способ рационального выражения состава есть, так сказать, чистая фикция» (цит. по: Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. Жизнь и деятельность. 2-е изд. М., 1980. С. 141).

¹⁵⁵ Менделеев. Химический конгресс в Карлсруэ... // Менделеев Д. И. ПЗОС. С. 662.

¹⁵⁶ Бутлеров А. М. Введение к полному изучению органической химии // Бутлеров А. М. Соч.: В 3-х тт. М., 1953. Т. 2. С. 11–462; С. 58.

¹⁵⁷ Gerhardt Ch., Chancel G. Sur la constitution des composés organiques // Revue scientifique et industrielle, secrets des arts, recettes et formules, journal mensuel par le docteur Quesneville. 1851.

Кроме того, унитарная теория нацеливала исследователя на поиски количественных стехиометрических закономерностей не между составами фрагментов бинарно расчлененных соединений, но в самой брутто-формуле вещества¹⁵⁸ (примером может служить правило четности Лорана). Создатели и сторонники унитарной теории исходили из того, что химические формулы (рациональные и типические) могут выражать лишь химические превращения веществ, а эти последние классифицировались по числу участвующих в них частиц¹⁵⁹, поэтому формулы должны быть выражением *реальных физических единиц* тел, т. е. реальных участников химических реакций, кои и надлежит сопоставлять друг с другом по составу и свойствам.

Иными словами, если в рамках преформационистских концепций конституции химических соединений вопрос стоял так: «Какая брутто-формула (из числа возможных) отвечает требуемой композиционной структуре?», то в рамках унитаристских воззрений проблема формулировалась иначе: «Какая брутто-формула соединения может служить выражением реальной физической частицы тела, участвующей в химических реакциях и являющейся «естественной единицей для сравнения и для системы»?»¹⁶⁰

Унитаризм исключал какое-либо произвольное манипулирование с составом тел, ибо молекула — не только единое целое, но качественно и *количественно* определенное целое, и никакие химические аналогии уже не могли служить основанием для «подгонки» состава одного соединения под состав другого, скажем (состава уксусной кислоты под состав серной), как это делалось ранее. А это в свою очередь означало отказ от привычных аналогий, регулятивных принципов и традиционных рассуждений. Переход на позиции Жерара, Лорана и особенно Канниццаро в корне менял ситуацию и с проблемой генезиса свойств — их зависимость от способа внутримолекулярной организации вещества теперь следовало искать не в русле достаточно произвольных композиционно-структурных построений, но на принципиально иной основе, а главное — в жестких стехиометрических рамках.

Начиная с «*Précis*» Жерара (1844 г.), и особенно с таких работ Лорана, как «Исследования азотистых соединений»¹⁶¹ и «*Méthode de chimie*» (1854 г.), в теоретической химии все отчетливее проявляется тенденция к актуализации понятия молекула («интегральная молекула», «сложный атом»), что в итоге привело к формированию представления о наличии в природе двух дискретных материальных форм. Первую я буду называть *реакгентной*, — она представляет собой частицу вещества *causa sui*, способную к самостоятельному

Т. 41. № 134–135 (Mars et Avril) / *Compte rendu des travaux de chimie par MM. Laurent et Gerhardt*. Т. 41. Р. 65–128; Р. 70.

¹⁵⁸ Gerhardt Ch. *Précis de chimie organique*. Т. I. Р. IX.

¹⁵⁹ «Самый состав, — писал Менделеев, повторяя излюбленную мысль Жерара, — есть только результат превращений вещества» (Менделеев Д. И. *Избранные лекции по химии*. М., 1968. С. 23).

¹⁶⁰ Менделеев Д. И. *Органическая химия* (2-е изд.) // Менделеев Д. И. *Соч.*: В 25-ти тт. Л.; М., 1948. Т. 8. Работы в области органической химии. С. 35–602; С. 45.

¹⁶¹ Laurent. *Recherches sur les combinaisons azotées*... Р. 266–298.

существованию (H_2 , Cl_2 , H_2O и т. д.) и выражающую количество тела, входящее в реакцию ¹⁶², вторую форму я назову *минимальной ингредиентной* формой данного простого тела (H , Cl и т. д.).

«Старая школа» отождествляла реагентную и ингредиентную формы. Считалось, что та частица (простая или сложная), которая реагирует, является и преформативной единицей сложного тела. И это было естественным, поскольку старые композиционно-структурные формулы строились, исходя главным образом из реакций соединения (причем к последним относили также реакции типа $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$) и разложения.

Интерпретация сторонниками «новой школы» подавляющего числа химических реакций как реакций двойного разложения (причем даже тех из них, которые феноменологически воспринимались как реакции соединения, например, только что упомянутое взаимодействие водорода с хлором) в корне меняла ситуацию — теперь разграничение частиц на простые и сложные следовало проводить в ином контексте: реагентная и ингредиентная формы могли отличаться (и в подавляющем большинстве отличались) по составу. Атом, в понимании Канниццаро (а также Лорана, Одлинга, Вюрца и многих других химиков), — это не истинный «физический атом», не «первичный объект природы» («кирпич мироздания»), как его понимал Д. Дальтон, а своего рода условная, «эффективная» величина, логическое продолжение конвенционального определения простого тела Лавуазье. Вопрос о том, существуют ли еще меньшие, чем принятый стехиометрический минимум, истинно неделимые частицы материи, оставался открытым, откуда и возникло деление атомов на *физические* и *химические*. Именно это обстоятельство и было зафиксировано в решениях конгресса в форме определения молекулы как «количества тела, вступающего в реакцию и определяющего физические свойства», и атома как «наименьшего количества тела, заключающегося в частицах» ¹⁶³.

¹⁶² Менделеев. Химический конгресс в Карлсруэ... // Менделеев Д.И. ПЗОС. С. 662.

¹⁶³ Там же. С. 667.

«КНИГИ КОЙРЕ СТАЛИ ДЛЯ МЕНЯ НАСТОЯЩИМ ПОТРЯСЕНИЕМ...»
(Доктор философских наук Виктор Павлович Визгин беседует с директором
парижского издательства «Les Belles Lettres» Аленом Сегоном)



Ален Филипп Сегон (род. в 1942 г.) — французский ученый, классический филолог и историк науки, специалист в области истории астрономии и античного платонизма, переводчик, комментатор и издатель античных авторов, генеральный директор парижского издательства «Les Belles Lettres» — является руководителем научных исследований (le directeur de recherches) при Национальном центре научных исследований (CNRS). Вместе с Ж.-П. Верде и М. Лернером в группе по изучению древней астрономии при Парижской обсерватории он занимается подготовкой к новому критическому изданию труда Николая Коперника «О вращении небесных сфер» в 4-х томах. Им осуществлен перевод комментариев и написана вступительная статья к монументальному труду Иоганна Кеплера «Космографическая тайна» (*Mysterium cosmographicum*, 1596 : *Johann Kepler. Le secret du monde, Introduction, traduction et notes de Alain Segonds*), подготовлены и изданы труды Тихо Браге («Трактат об инструментах»), Урсуса и сочинение Кеплера «Против Урсуса», издан том документов процесса против Дж. Бруно (перевод и примечания). Перечислим основные работы Алена Сегона в области истории платонизма: *Иоанн Дамаскин. Комментарий к «Пармениду» Платона* в 2-х т. (1997); *Порфирий. О воздержании. Кн. IV* (1995); *Ямвлих. Жизнь Пифагора* (1996, вместе с Л. Бриссоном); *Прокл. Комментарий к «Алкви-*