

ческой физики, нельзя обойти в истории векторного исчисления. Помимо внешних изменений — введение по определению двух видов произведений векторов, обозначенных $\alpha \cdot \beta$ и $\alpha \times \beta$, допущения $i^2 = -1$ — Гиббс осуществил переворот в методах теории. Гиббсу принадлежит новая трактовка теории линейных операторов, он развил метод диад, ввел в изложение определители и матрицы, т. е. существенно приблизил исчисление к современному построению теории.

Так же как и Хевисайд, Гиббс представлял свою систему как некоторую модификацию теории кватернионов, скорее как применение определенной части ее, нежели как нечто враждебное и ей противоположное: «Основные принципы изложенного ниже анализа — те же, что и у знакомых студентам кватернионов, и только слегка отличаются от них. Манера, в которой излагается предмет, кое в чем отлична от метода кватернионов, так как объект исследования не требует понятия кватерниона. Здесь просто дана подходящая система обозначений для тех соотношений между векторами или между векторами и скалярами, которые кажутся наиболее важными...» [5, с. 17].

Гиббс разослал около 130 экземпляров двух своих статей по векторному анализу ученым разных стран; эти статьи, написанные в 1881, 1884 гг., были опубликованы только в 1906 г., уже после смерти Гиббса, в «The scientific Papers». Сегодня трудно судить о влиянии, которое оказали распространяемые столь частным образом статьи на развитие векторного исчисления. Однако в 1890 г. Тэт в предисловии к третьему изданию своего «Treatise» написал, что «теория кватернионов в последнее время развивается медленно, и первая причина, тормозящая прогресс, — профессор Гиббс и его Памфлет».

Этим высказыванием началась дискуссия, длившаяся более 4 лет, которую Гиббс назвал «борьбой за существование», а Хевисайд — процессом «Векторы против кватернионов». «Клике векторного анализа и ее верховному жрецу Гиббсу» (выражение яркого кватерниониста Нотта) были предъявлены многочисленные обвинения в плагиате, в переложении чужих результатов на новый, неуклюжий язык. Введение двух видов произведений, векторов объявлялось догматическим и искусственным. Таким же считалось требование $i^2 = j^2 = k^2 = -1$, которое разрывало связь между векторной алгеброй и теорией функций комплексного переменного, да и с алгеброй вообще, а также закрепляло за i, j, k единственное значение — единичного вектора. Наконец, векторное исчисление считалось движением вспять — к декартовым координатам.

Все линии полемики и все проблемы тесно переплелись в вопросе об обозначениях. Эта, казалось бы, самая безобидная проблема включала в себя все перечисленное выше. С одной стороны, последовательные кватернионисты настаивали, что в векторном анализе нет ничего нового

по сравнению с теорией кватернионов, кроме обозначений. С другой — Гиббс и Хевисайд (как уже отмечено выше) представляли свои системы как некоторое усовершенствование именно в обозначениях. Хевисайд писал: «Векторный анализ, который я использую, может быть охарактеризован либо как удобное и систематическое сокращение обозначений декартового анализа, либо как теория кватернионов без кватернионов и с упрощенными обозначениями, согласованными с декартовыми» [7, с. 35].

Однако изменения, внесенные «лишь» в обозначения, лишали исчисление кватернионной основы, изменяли коренным образом методы, сохраняли органическую связь физики и декартовых координат и таким образом, неузнаваемо преображали теорию.

В этой полемике Гиббс и Хевисайд проявили полное единодушие. Гиббс опубликовал в журнале «Nature» четыре обстоятельные статьи, в которых сравнивал теорию кватернионов и учение Грассмана, анализировал методы теории кватернионов и векторного исчисления. Участие Хевисайда выразилось не только в двух статьях, направленных в «Nature». Эксцентричный и саркастический, протестующий против любой рутины и условностей, Хевисайд был беспощадным и в научных публикациях. Рецензент изобрел для характеристики стиля Хевисайда такие слова: «Работа м-ра Хевисайда шетинится юмором...» [8, с. 173]. Объекты сарказма (не юмора!) — и кембриджские математики, не желающие знать ничего, кроме «чистой математики», и инженеры, для которых работы Максвелла и Хевисайда «слишком математичны», но больше всего достается кватернионам. Выпады следуют непрерывно. Приведем в качестве примера выдержку: «... я должен добавить, что изобретение кватернионов нужно считать самым замечательным подвигом человеческой изобретательности. Векторный анализ, без кватернионов, может быть открыт любым математиком при тщательном анализе механики с помощью декартовой математики; но, чтобы найти кватернионы, нужен гений» [6, с. 461].

За дискуссией следили не только ее участники. В 1890 г. Тэт провозгласил, что развитию теории кватернионов мешает «крайне искусственный метод декартовых координат — одно из тех препятствий, которых можно полностью избежать и которые сегодня тормозят прогресс математической физики» [9, с. 86]. Понятно, что война, объявленная Тэтом всей математике, могла вызвать только антипатию к теории кватернионов и сочувствие к его противникам. Ответом Тэту были письма Болла в «Nature» (1893) и статья Кэли «Координаты против Кватернионов» (1894).

Пolemика сыграла важную роль в распространении векторного исчисления, наружила единомыслие многих ученых, развивших независимо более или менее равноценные векторные системы. Она об-

народовала эти системы и познакомила с ними математический и физический мир. Без векторных методов физика уже не могла существовать, решалась форма существования: «векторы с кватернионами» или «векторы без кватернионов».

Непосредственно после дискуссии (в 1899 г.) Гиббса попросили написать статью о векторном анализе в «Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften». Он отказался, сославшись на неотложную работу над книгой по статистической механике; статья была написана Абрагамом (1875—1922). Началось вытеснение теории кватернионов из завоеванных ею сфер и предсказанная Хевисайдом диффузия векторов в физику и геометрию. После дискуссии и в континентальной Европе появляются первые книги по векторному исчислению. Первыми были книги Фёппля (1854—1924) «Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität» (1894) и «Die Geometrie der Wirbelfelder» (1897). Подавляющее число монографий носило названия: «Векторный анализ. С применениями к физике и технике» (Ганс), «Векторное исчисление с приложениями в математике и физике» (Коффин), «Векторный анализ и его приложение к теоретической физике» (В. С. Игнатовский) и т. д. И все они построены по единому плану: первая часть — краткий курс векторного исчисления, вторая — приложение.

Итак, с одной стороны выделение векторного анализа из теории кватернионов было вызвано потребностями теории электричества и магнетизма Фарадея — Максвелла, и современный векторный анализ в основном развит Гиббсом и Хевисайдом. А с другой — Гиббс же сыграл важную роль в математизации физики.

Литература

1. Ганкель Г. Теория комплексных числовых систем, преимущественно обыкновенных мнимых чисел и кватернионов Гамильтона вместе с их геометрическим толкованием. Казань, 1912.
2. Карцев В. П. Максвелл. М.: Молодая гвардия, 1974.
3. Клейн Ф. Лекции о развитии математики в XIX столетии. Ч. 1. М.—Л.: ОНТИ, 1937.
4. Crowe M. A History of Vector Analysis. Notre Dam, L., 1967.
5. Gibbs J. W. The Scientific Papers. v. I. L., N. Y., Bombay, 1906.
6. Heaviside O. Electrical Papers. v. I. L., 1892.
7. Heaviside O. Electro-magnetic Theory. London, 1951.
8. Swinburne J. Electro-magnetic Theory. By Oliver Heaviside.—Nature, 1894, v. LI.
9. Tait P. G. On the Importance of Quaternions in Physics.—Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 1890.

К ВОПРОСУ ОБ ОТКРЫТИИ ХАРАКТЕРНЫХ АТОМНЫХ ГРУППИРОВОК

Н. В. ФЕДОРЕНКО

Николай Семенович Курнаков (1860—1941) получил мировую известность как создатель физико-химического анализа. Работы в области химии комплексных соединений занимают в его наследии сравнительно скромное место. Однако и они сыграли значительную роль в развитии как теоретических представлений, так и экспериментальных методов исследования. Эти работы Н. С. Курнаков начал в 90-х годах. Наиболее крупным исследованием этого периода была его диссертация «О сложных металлических основаниях», опубликованная в 1893 г. [1], в которой Курнаков сформулировал свою теорию строения этих соединений¹. Очень важной была его мысль о взаимном влиянии частиц, находящихся в непосредственной близости к металлу, т. е. о взаимном влия-

нии лигандов². Эта мысль впоследствии получила развитие в теории транслюинания И. И. Черняева (1893—1966) [2, с. 243—275]. В диссертации Курнаков описал реакцию комплексных соединений двухвалентной платины с тиомочевинной, реакцию, позволившую химическим путем определять пространственное расположение частиц вокруг комплексообразователя. Этой реакцией пользуются до сих пор, и она носит название реакции Курнакова.

В работе Н. С. Курнакова «О сложных металлических основаниях» впервые вы-

¹ Под сложными металлическими основаниями Курнаков понимал соединения солей металлов MX_m с молекулами воды, аммиака и т. д.

² Курнаков писал: «... при образовании сложной аммиачной соли $MX_m \cdot nNH_3$ наблюдается изменение в функциях не одной какой-либо составной части, например металла, кислотного остатка или аммиака, но всех их одновременно». И далее: «... можно определить сложные аммиачно-металлические соединения как аммонийные соли, в которых аммиак удерживается металлом и кислотными группами одновременно» [1, с. 46].

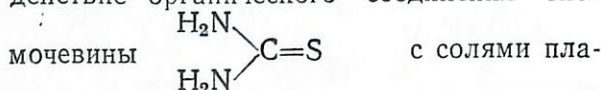
сказана мысль о том, что способность тех или иных групп органических соединений реагировать с определенным металлом зависит от наличия в их молекулах общего для данной группы реагентов сочетания атомов. Благодаря этому сочетанию происходит взаимодействие с металлом. Впоследствии это положение стало основной идеей, на которой развилась теория действия органических реагентов, однако то, что его впервые высказал Курнаков, было забыто.

В настоящее время к органическим реагентам относят органические соединения, которые прямо или косвенно применяют в анализе: растворители, индикаторы и собственно реагенты, вступающие во взаимодействие с ионами металлов и образующие яркоокрашенные комплексные соединения [3, с. 259]. Именно их мы будем иметь в виду, говоря в дальнейшем об органических реагентах.

Широкое применение органических реагентов в аналитической химии в последние десятилетия связано с рядом их преимуществ по сравнению с неорганическими реагентами. Комплексные соединения, которые органические реагенты образуют с металлами, как правило, обладают большим молекулярным весом и трудно растворяются в воде. Низкое процентное содержание металла в конечном продукте реакции уменьшает величину фактора пересчета и, таким образом, повышает точность весового анализа. Кроме того, эти комплексные соединения хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, что позволяет пользоваться для их отделения от водного раствора экстракцией и широко использовать колориметрические методы.

Начало применению органических реагентов в анализе положили работы видного русского химика-органика М. А. Ильинского (1856—1941 г.), предложившего в 1884 г. использовать 1-нитрозо-2-нафтол для определения кобальта [4, с. 2581—2585]. Затем в аналитическую практику был введен ряд других реагентов, выбор которых, однако, носил случайный характер: не была ясна причина их взаимодействия с металлами и характер этого взаимодействия.

В 1893 г. Курнаков, исследуя взаимодействие органического соединения тио-



тины, пришел к выводу, что причиной взаимодействия является комплексообразование и что в образующихся комплексных соединениях платина непосредственно связана с молекулами тиомочевины. Он высказал мнение о том, что реакционная способность тиомочевины и ее производных определяется наличием в их молекулах определенной группировки атомов. Курнаков писал: «Способность к сочетанию тиомочевин зависит от присутствия в них группы CS [1, с. 73]. В этой же работе он высказал предположение о том, что и другие органические соедине-

ния, содержащие эту группировку, должны взаимодействовать с солями платины подобно тиомочевине и образовывать аналогичные продукты реакции. Если способность тиомочевины давать сочетания с металлическими солями обуславливается присутствием групп CSNH_2 или $\text{C}(\text{NH})\cdot\text{SH}$, — писал Курнаков, — то очевидно, что тиоамиды и тиоуретаны должны обладать теми же свойствами» [1, с. 78]. Это предположение было подтверждено Курнаковым экспериментально. Были получены соединения платины и с тиоамидами и с тиоуретанами, по внешнему виду и свойствам подобные тиомочевинным. Н. С. Курнаков был первым, кто установил, что способность органических соединений взаимодействовать с солями металлов связана с присутствием в их молекулах определенных групп атомов. Однако для исследователей, занимавшихся органическими реагентами, это открытие прошло незамеченным. Причиной, по-видимому, было то, что исследование Курнакова посвящено изучению комплексных соединений, а действие органических реагентов в то время не связывали с образованием комплексов между органическими реагентами и металлами.

На эту связь впервые обратил внимание Л. А. Чугаев (1873—1922), крупный русский ученый, создавший в нашей стране школу исследователей комплексных соединений, получившую мировое признание. В 1906 г. он предложил диметилглиоксим для аналитического определения никеля [5, с. 639]. Реагент получил название «реагента Чугаева» и до сих пор считается лучшим для определения этого металла. Чугаев также установил, что способность оксимов взаимодействовать с никелем связана с наличием в их молекулах определенного сочетания атомов двух групп $=\text{NOH}$ при соседних атомах углерода. Характеризуя оксими как аналитические реагенты, Чугаев писал: «Соединения эти характеризуются присутствием своеобразной атомной группировки, в которой оксимидные группы частью обменивают свой водород на металл и функционируют как кислотные остатки, частью играют роль, аналогичную роли аммиака в металло-аммиачных соединениях» [6, с. 490].

Таким образом, и Н. С. Курнаков, и Л. А. Чугаев доказали, что способность органического соединения взаимодействовать с металлом связана с наличием в его молекуле специфической для данного металла группы атомов, за счет которой и происходит взаимодействие с металлом. Но Н. С. Курнаков сделал это открытие на 15 лет раньше Л. А. Чугаева.

Группировки, о которых говорили Курнаков и Чугаев, в современной литературе получили название «характерных атомных группировок». Это название было введено в 1925 г. Ф. Файглем [7, с. 604, 100—101]. Однако в литературе иногда само открытие этих группировок незаслуженно приписывали ему [8, с. 64—71]. Приоритет Чугаева убедительно доказан

нашими историками химии [9, с. 57—61]. Поэтому вопрос — Файгель или Чугаев? — уже не ставится. Теперь он может быть поставлен так: Курнаков или Чугаев? Нам кажется, что мы привели убедительные доказательства в пользу Курнакова, и честь открытия характерных атомных группировок по праву принадлежит ему.

Литература

1. Курнаков Н. С. О сложных металлических основаниях. ЖРФХО, 1893, т. 25.
2. Черняев И. И. Мононитриты двухвалентной платины. — Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, 1926, вып. 4.
3. Кульберг Л. М. Органические реактивы

- в аналитической химии. М.—Л., 1956.
4. Ильинский М. А. Ueber die Nitrosophthole und einige Derivate. — Ber., 1884, В. 17.
5. Чугаев Л. А. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906.
6. Чугаев Л. А. Органические соединения в приложении к минеральному анализу. — В кн.: Чугаев Л. А. Избр. труды. М., 1954.
7. Файгель Ф. Капельный анализ. М., 1937.
8. Коренман И. М. К теории действия органических аналитических реактивов. — Ж. аналит. химии, 1946, т. 1, № 1.
9. Мустафин И. С., Кульберг Л. М., Евлева Т. С. Исследования Л. А. Чугаева в области аналитической химии. — В кн.: Вопросы истории естествознания и техники, 1967, т. 22.

ГЕРМАН ШТАУДИНГЕР И ВОЗНИКНОВЕНИЕ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ

Л. М. ПРИТЫКИН (Днепропетровск)

Из многочисленной плеяды создателей науки о полимерах время сохранило для истории имена Г. Марка, К. Мейера и наиболее громкое — Г. Штаудингера, но только в специальных исследованиях можно встретить упоминания о Э. Берле, К. Гессе, М. Бергмане, С. Пикльсе, Т. Грехэме, Э. Отте и В. Хэуорте.

Объяснить это можно тем, что к началу XX в. в рамках органической химии созрели и почти одновременно были восприняты некоторыми учеными отчетливые предпосылки для появления достаточно мотивированных заключений о природе полимерных объектов.

Во время расцвета классической немецкой школы органиков (последняя треть XIX в.) казалось, что химии, вооруженной идеями А. Кекуле и А. М. Бутлерова, подвластны любые сложные превращения вещества. Горизонты представлялись неограниченными, на глазах одного поколения перекидывались мосты от химии органической к химии организмов. Лишь одна область химии оставалась в арьергарде — изучение смолообразных соединений, подобно образующихся при многих процессах. Их состав не поддавался изучению известными в то время методами. Нельзя сказать, что эта «испачканная химия» не вызывала интереса, но он носил главным образом академический характер, подобно тому, который проявлялся к органической химии до возникновения промышленности синтетических красителей. Однако с появлением первых автомобилей в перечень стратегического сырья попадает каучук, и химики принимают вызов, брошенный природой, синтезировавшей этот продукт наряду с другими, близкими по принципу построения, — целлюлозой и крахмалом.

О каучуке было известно, что при термодеструкции в отсутствие кислорода он превращается в изопрен. Вопрос состоял в выяснении способа объединения изопреновых молекул. Было высказано два предположения.

Первое из них базировалось на представлениях Т. Грехэма [1] и состояло в том, что отдельные молекулы изопрена (каучук) или сахаридов (целлюлоза и крахмал) с помощью вторичных сил (типа ван-дер-ваальсовых) образуют агрегаты. Эти агрегаты достаточно устойчивы и сообщают конечному продукту свойства, характерные для коллоидных веществ. Этой точки зрения придерживались М. Поляни [2], П. Каррер [3], К. Гесс [4] и их последователи. Согласно другому подходу, объединение исходных молекул было обусловлено первичными (валентными) силами. Тогда единое целое представлялось по сути гигантскую молекулу; предположения о существовании длинных цепей высказывались уже в период с 1900 по 1910 г. К. Вебером [5], Э. Берлем [6] и С. Пикльсом [7].

Наиболее обоснованным из этих подходов считался первый, поскольку в описываемый период коллоидная химия практически лидировала среди физико-химических дисциплин и традиционными методами, казалось бы, подтверждала наличие «малых ячеек» [8]. Аналогичный вывод следовал из результатов привлечения физических методов, прежде всего рентгенографического [9]. В значительно менее выгодном положении находились сторонники второй концепции. Их точка зрения представлялась чисто умозрительной: химики до того времени еще не изучали веществ с молекулами больших размеров, состоящих из множества одинаковых