

Лекция 6

Зарождение классической химии, как науки. Становление атомно-молекулярного учения в химии. Период количественных законов.

Представление об атомах, как мельчайших, далее химически неразложимых частицах, из которых образованы все вещества знаменовало собой переход к современному этапу развития химии.

Неправильность представлений флогистонной теории была доказана французским ученым А.Лавуазье, которого часто называют "основателем современной химии". Классическими опытами, проведенными в период 1772-1775 гг., Лавуазье доказал, что горение не является реакцией разложения, идущей с выделением флогистона, а наоборот, реакцией соединения горящего вещества с кислородом воздуха. Таинственный и неуловимый флогистон оказался, таким образом, ненужной надстройкой и подлежал исключению из химического обихода. Одновременно обращались в свою противоположность все основные представления: то, что считалось прежде элементом (например, окисел), оказывалось сложным веществом, и обратно, сложное по прежним представлениям вещество (металл) оказывалось элементом. Перевернув систему флогистиков "с головы на ноги", Лавуазье заложил тем самым основы современной химической систематики.

Дав химии новую, рациональную систематику, Лавуазье подвел под нее базу для дальнейшего развития. Точными количественными опытами он доказал (1774 г.), что вес веществ, вступающих в химическую реакцию, равен весу всех продуктов реакции. Положение это под названием закона сохранения веса стало в дальнейшем одним из основных законов химии. Оно научно обосновало количественный анализ и тем самым дало возможность точного изучения состава вещества и характера протекания химических реакций. Кстати, закон этот был еще в 1760 г. открыт и сформулирован первым русским химиком - Ломоносовым. Однако идеи Ломоносова остались неизвестными современникам и не оказали влияния на развитие науки.

Таким образом, период, охватывающий первые 60 лет XIX в., характеризуется открытием количественных законов химии, которые придали ей рациональный путь и положили начало развитию различных направлений, которые в наше время считают независимыми от породившей их науки. Эти законы способствовали подведению экспериментального фундамента под атомно-молекулярную гипотезу, полностью лишившее ее метафизической основы. Эти законы располагаются в таком хронологическом порядке.

Закон эквивалентов Рихтера (1792-1802).

Закон постоянных отношений Пруста (1799-1806).

Закон кратных отношений Дальтона (1802-1808).

Закон соединения газов между собой Гей-Люссака (1805-1808).

Закон пропорциональности между плотностями газов или паров и их молекулярными весами - закон Авогадро (1811).

Закон изоморфизма Митчерлиха (1818-1819).

Закон удельных теплоемкостей Дюлонга и Пти (1819).

Законы электролиза Фарадея (1834).

Закон постоянства количества теплоты Гесса (1840).

Закон атомов Канниццаро (1858).

ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ. Формулировка этого закона принадлежит Рихтеру. Он установил его, изучая весовые отношения, в которых кислоты соединяются с основаниями при образовании солей. “Если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух или большего числа оснований, то количества последних эквивалентны и нейтрализуются одним и тем же количеством другой кислоты”. Из того, что соли остаются нейтральными при реакциях двойного разложения, следует, что кислоты и основания соединяются в определенных отношениях независимо от своей природы, и найденные таким путем пропорции являются физическими постоянными.

Иеремия Вениамин Рихтер (1762-1807). Родился в Гиршберге (Силезия), был сначала горным секретарем, а затем ассессором в Бреславе. В Берлине, где он и умер, служил на фарфоровой фабрике. Был химиком-технологом, далеким от преподавательской деятельности и теоретических исследований. В течение некоторого времени Рихтер был последователем Штала, поэтому его сочинения засорены флогистонной терминологией.

Оригинальность работ Рихтера не была оценена современниками, хотя их внимание должен бы привлечь термин *СТЕХИОМЕТРИЯ*, придуманный Рихтером для обозначения искусства измерения химических элементов, основанного на законах, согласно которым тела соединяются между собой.

ЗАКОН ПОСТОЯННЫХ ОТНОШЕНИЙ. Был установлен Луи Жозефом Прустом (1755-1826). Пруст родился в Анжере, был учеником Руэля, управляющим аптекой больницы в Париже, профессором химии в Мадриде, а потеряв кафедру, вследствие испанской войны, в 1804 г. был избран членом-корреспондентом Национального института, а в 1816 г. - действительным членом Парижской Академии наук.

Пруст был очень скромным человеком, искусным экспериментатором, но теоретическими вопросами не занимался. Тем не менее, его экспериментальные работы связаны с работами Бертолле, одного из крупнейших теоретиков той эпохи. Можно даже проследить полемическое происхождение этой связи на примере одного научного спора. Спор шел о том, происходит ли изменение состава вещества скачками или непрерывно, т.е. об установленном Прустом законе постоянства состава. Иначе говоря, элементы образуют каждое вещество всегда в точно определенном количественном соотношении. Если сравнивать количественный состав различных тел, то при этом обнаруживается определенная прерывистость отношений. Эта прерывистость особенно наглядно проявляется для веществ,

которые состоят из одних и тех же элементов, но различаются по их количественному соотношению. Как говорил Жозеф Пруст, природа дала химическому соединению постоянный состав и тем самым поставила его в совершенно особое положение по сравнению с раствором, сплавом и смесью. Возьмем, например, вещества, состоящие из углерода и кислорода. Эти вещества имеют не произвольный химический состав, а лишь один из двух возможных: 1) углекислый газ содержит 27,3% углерода и 72,7% кислорода, 2) окись углерода содержит 42,9% углерода и 57,1% кислорода.

Лишь с установлением этого закона открылась возможность ближе заняться изучением тех весовых соотношений, в которых соединяются между собой различные химические элементы. Здесь больше всего сделал англичанин Дальтон, разрабатывавший этот вопрос в течение нескольких лет, начиная с 1803 г.

ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ И АТОМНАЯ ТЕОРИЯ ДАЛЬТОНА. Дальтон (1766-1844) родился в бедной семье в Иглистфелде. Он не занимал никакого важного университетского поста, но с 1799г. читал частные лекции. Умер в Манчестере. Кроме некоторых физиологических исследований, которые привели его к открытию слепоты по отношению к отдельным цветам (дальтонизм), ему принадлежат исследования физического поведения газов, их поглощения водой и другими жидкостями (1803), открытие закона кратных отношений и разработка начал атомной теории. Работы Дальтона ставят его в ряд великих химиков.

Дальтон первым ввел в науку понятие о соединительных весах элементов, впоследствии названных "эквивалентами". Эквивалентом называется весовое количество элемента, соединяющееся с одной весовой частью водорода (точнее-1,008) или восемью весовыми частями кислорода, или замещающее их в соединениях. Важность этого понятия для химии определяется тем, что, как показал Дальтон, элементы всегда соединяются между собой в весовых количествах, соответствующих их эквивалентам (закон Павла). Таким образом, состав каждого сложного соединения может быть выражен целым числом эквивалентов составляющих его элементов.

Нахождение численных значений эквивалентов не представляет трудностей, если в результате анализа известен процентный состав какого либо соединения рассматриваемого элемента с другим, эквивалент которого уже установлен.

Например: медь образует с кислородом соединение, анализ которого дает 79,9% меди и 20,1% кислорода. Для вычисления эквивалента меди составим пропорцию: на 79,9 весовых частей меди приходится 20,1 вес.ч. кислорода. Откуда эквивалент меди равен 31,8. Для закиси меди иной процентный состав, а именно: 88,8% меди и 11,2% кислорода. Эквивалент меди в закиси оказывается равным 63,6, то есть вдвое больше, чем в окиси. Рассмотрение этого и подобных случаев привело Дальтона к установлению закона кратных отношений: если два элемента образуют между собой несколько соединений, то весовые количества одного из них, соединяющиеся с одним и тем же

весовым количеством другого, относятся между собой как простые целые числа.

То обстоятельство, что элементы входят в соединения некоторыми определенными порциями, с неизбежностью приводило к мысли о прерывном строении вещества. Этот логический вывод был сделан Дальтоном, который на основе собранного им экспериментального материала первый ввел в химию представление об атомах как мельчайших далее химически неразложимых частицах, из которых образованы все вещества. "Теория кратных отношений осталась бы без атомистической теории чистой мистики", писал он в письме к одному из крупнейших химиков первой половины XIX века - Берцелиусу.

Идея Дальтона подвела фундамент под все теоретические представления химии и знаменовала собой переход к современному этапу развития этой науки.

С точки зрения атомистической теории химический элемент рассматривается как вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств. У всех атомов одного и того же элемента они одинаковы и отличаются от свойств атомов других элементов. В результате сочетания однотипных атомов образуется простое вещество, которое есть форма существования элемента в свободном состоянии. Сочетание разных атомов дает сложное вещество, которое определяется таким образом как форма существования химического соединения. Путем соответствующих операций всякое сложное вещество может быть разложено на отдельные составляющие его элементы.

Быстро последовавшее после работ Дальтона общее признание атомистической теории поставило задачу истолкования на ее основе тех весовых соотношений, которые имеют место при реакциях между элементами. Очевидно, что для этого следовало, прежде всего, найти веса различных атомов, если не абсолютные, то хотя бы относительные, так называемые атомные веса. Последние можно определить, даже вовсе не взвешивая отдельные атомы, а приняв вес какого-нибудь из них за единицу, и выразив веса остальных в этих условных единицах. Наиболее легким из всех известных элементов является водород, поэтому естественно, что за единицу был принят первоначально вес атома водорода.

При переходе к установлению атомных весов других элементов сразу пришлось столкнуться с затруднениями. В самом деле, было известно, что водород соединяется с кислородом в весовом отношении 1:8. Но для установления атомного веса кислорода этого не достаточно, необходимо еще знать, сколько атомов водорода со сколькими атомами кислорода образуют частицу воды. Если принять, что в воде один атом водорода соединяется с одним атомом кислорода, то атомный вес кислорода оказывается равным 8, если на один атом водорода приходится два атома кислорода - равным 4, если, наоборот, на два атома водорода приходится один атом кислорода, - равным 16 и т.д. Не имея возможности решить этот вопрос, Дальтон принял самое простое допущение, а именно, что вода состоит из одного атома

водорода и одного атома кислорода, в связи с чем атомный вес последнего оказывался равным 8. Примерно в это время (в 1811 г.) Берцелиусом были введены в науку сокращенные обозначения химических элементов, представляющие начальные буквы их латинских названий. В соответствии с ними и предложением Дальтона вода обозначалась формулой НО. При определении атомных весов элементов, имеющих в зависимости от характера соединения несколько различных эквивалентов (например, меди), тотчас возникал вопрос какой именно из них следует считать за атомный вес. Ответ на него мог быть дан только совершенно произвольно. При установлении формул сложных веществ наталкивались на многочисленные неувязки и противоречия.

ЗАКОН СОЕДИНЕНИЯ ГАЗОВ МЕЖДУ СОБОЙ. Этот закон установлен Жозефом Луи Гей-Люссаком, одним из самых выдающихся химиков XIX в., прекрасным экспериментатором, обладавшим глубоким критическим умом. Его научные труды отличаются большой ясностью, и сделанные им открытия имели фундаментальное значение для развития химии.

Гей-Люссак родился в Сен-Леонаре, был учеником Бертолле, с 1809 г. - профессор физики в Сорбонне и химии в Политехнической школе. Его юношеские исследования посвящены газам, они привели его к установлению двух законов. Первый устанавливал связь между температурой и объемом газов, другой определял объемные отношения, в которых газы соединяются между собой. Именно этот второй закон послужил Авогадро стимулом для разработки атомно-молекулярной теории. Экспериментальные работы Гей-Люссака внушительны и охватывают неорганическую, органическую, аналитическую и прикладную химию. Он внес оригинальный вклад в изучение галогенов, фосфорных кислот, щелочных металлов и содействовал распространению объемных методов в аналитической химии.

В 1805 г. в одной из своих работ Гей-Люссак в сотрудничестве с Гумбольдтом показал, что 2 объема водорода соединяются с одним объемом кислорода, давая два объема водяного пара. В 1808 г. он опубликовал более обстоятельное исследование, где принимая во внимание случайные наблюдения других химиков, таких как Дэви и Воклен, показал, что газы всегда соединяются в простых объемных отношениях, и отметил, что плотность газов пропорциональна принятым соединительным весам или простым (весам) кратным последним.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ АВОГАДРО. Основоположником молекулярной теории был Амедео Авогадро ди Кваренья (1776-1856), профессор физики в Туринском университете. В его жизни внешне не было ничего выдающегося, но его научные труды заложили основы молекулярной теории. Неувязки при установлении формул сложных веществ попытался устранить итальянский ученый Авогадро, высказавший в 1811 г. свою знаменитую гипотезу: В РАВНЫХ ОБЪЕМАХ ВСЕХ ГАЗОВ "при одинаковой температуре и давлении" СОДЕРЖИТСЯ РАВНОЕ ЧИСЛО МОЛЕКУЛ. Ценность этой гипотезы, ставшей впоследствии одним из самых основных законов химии, заключается, во-первых в том, что она распространяет представление о

равном числе частиц в равных объемах на любые сложные газы, а во-вторых, что она вводит в химию представление о МОЛЕКУЛАХ как о мельчайших частицах, способных к самостоятельному существованию.

Авогадро принимал, что молекулы простейших газов двухатомны. С этой точки зрения реакцию между азотом и кислородом с образованием окиси азота следовало формулировать в виде: $N_2 + O_2 = 2NO$, т.е. из двух объемов и должно было получиться два объема. Подобным же образом легко объяснялись и другие результаты опытов Гей-Люссака.

Несмотря на это, гипотеза Авогадро была принята его современниками весьма холодно. Главной причиной ее непризнания являлись взгляды Берцелиуса на природу химического взаимодействия, которые господствовали в то время. Предвосхищая результаты новейших исследований, Берцелиус считал, что в основе многих химических явлений лежат явления электрические. Реакцию соединения двух элементов он представлял себе как взаимное притяжение противоположно заряженных атомов. Атомы металлов, по Берцелиусу, имели избыток положительного заряда, атомы металлоидов - отрицательного. Господствовавшее среди ученых метафизическое мышление, привыкшее считать все вещи и свойства неизменными, постоянными, независящими от других вещей и условий, никак не допускало возможности существования молекул, состоящих из двух одинаковых атомов. Гипотеза Авогадро могла быть поэтому принята не раньше крушения верной, в основном, для большинства неорганических соединений теории Берцелиуса.

Крушение это было подготовлено самими ее приверженцами, настаивавшими на ее применимости во всех областях химии и ко всем случаям, что нередко приводило к противоречию с опытом.

ЗАКОН ИЗОМОРФИЗМА. Предположение об аналогии в химической конструкции изоморфных кристаллических веществ высказал Митчерлих, который изучая соли фосфорной и мышьяковой кислот, нашел, что те соединения, которые содержат в молекуле одинаковое число атомов, обладают одной и той же кристаллической формой. Отсюда Митчерлих пришел к выводу, что кристаллическая форма зависит не от природы атомов, а скорее от их числа. Его закон формулируется так: "одинаковое число атомов, соединенных одним и тем же способом, дает одну и ту же кристаллическую форму, которая не зависит от химической природы атомов, а зависит лишь от их числа и положения.

Эйльгард Митчерлих (1794-1863) родился в окрестностях Ольденбурга, с 1821 г. до конца жизни - профессор Берлинского университета, ученик и сотрудник Берцелиуса.

ЗАКОН УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ. В 1819 г. французы Дюлонг и Пти доказали существование зависимости между удельными теплоемкостями элементов в твердом состоянии и их атомными весами. Иными словами, показали, что произведение удельной теплоемкости на атомный вес элемента - величина постоянная. Это положение формулируется следующим образом: атомы элементов имеют одинаковую теплоемкость,

или атомные теплостойкости элементов имеют одну и ту же величину. Дюлонг и Пти проверили закон на 12 металлах и сере. Позже они обнаружили, что удельные теплостойкости повышаются с температурой. Последующие работы Авогадро и особенно Реньо показали важность этого закона. Исключения из него (в случае бора, углерода и кремния) смогли получить объяснение только в более позднее время благодаря работам Нернста.

На протяжении всей первой половины XIX в. как бы патриархом химии был Берцелиус. Йенс Якоб Берцелиус (1779-1848) родился в Веферсунде (Швеция), изучал химию, но скоро обратился к медицине, которой занимался несколько лет. Под влиянием своей первой страсти к химии Берцелиус посвятил себя экспериментальным исследованиям. Изучение действия электрического тока на соли, позволили Берцелиусу получить должность ассистента медицинского факультета в Стокгольме, а затем стать профессором медицины и фармации. Некоторое время он преподавал химию в военной академии в Стокгольме, а позднее (1815г.) был назначен на штатную должность на кафедру химии. И хотя его лаборатория была скромной, здесь он выполнил большую часть исследований, которые принесли ему мировую славу. В Берцелиусе рано проявилась страсть к литературной деятельности: в 1808-1818 г. он опубликовал "Учебник химии" в трех томах, который широко разошелся, выдержал пять изданий и был переведен почти на все языки. С 1821 г. Берцелиус составлял также ежегодные, критические обзоры исследований, опубликованные в различных странах. Его "Обзоры успехов физики и химии" (всего 27 томов) составляли главный источник информации в тот период и также переводились на другие языки.

С работами Берцелиуса по атомистике тесно связано введение употребление символов, предложенных им в 1814 г. для обозначения не только элементов, но также и химических реакций. Как символы, так и формулы соединений с применением индексов, а также химические уравнения были введены Берцелиусом.

Деятельность Берцелиуса чрезвычайно широка. Он сделал вклад в развитие атомного учения классическими исследованиями закона кратных отношений и атомных весов, электрохимической теорией, основанной на дуалистической системе представления химических соединений, которая хотя и продержалась только несколько десятилетий, сыграла важную роль и стимулировала проведение обширных исследований. Неорганическая химия обязана Берцелиусу открытием многих элементов: церия, селена, кремния, циркония, тантала и ванадия. Органическую химию он обогатил сведениями о кислотах и явлениях изомерии. Не менее важен его вклад в химический качественный и количественный анализ, в минералогическую химию и др.

ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА. Гальванический ток давно уже применялся для разложения различных веществ. Благодаря этому Дэви удалось сделать ряд важных открытий, из которых самые яркие связаны с выделением щелочных металлов.

Гемфри Дэви (1778-1829) родился в Пензансе в бедной семье. Его отец был резчиком по дереву. Еще мальчиком Дэви отличался большими способностями. В 1799 г. он получает место руководителя лаборатории в Пневматическом институте в Бристоле с целью проверки физиологического и терапевтического действия различных газов. С ущербом для своего здоровья Дэви испытывал действие газов на самом себе и таким образом открыл опьяняющее и обезболивающее действие закиси азота, или "веселящего газа", определил его состав. Своеобразное действие закиси азота на людей доставило молодому Дэви и светский успех. В 1801 г. Дэви был приглашен в королевский институт в качестве профессора химии и руководителя лаборатории. Немного позднее был избран членом Королевского общества.

В 1807 г. Дэви опубликовал электрохимическую теорию, которая содержала следующие положения:

- а) тела неодинакового рода, способные соединяться химически, приобретают при контакте противоположные электрические заряды;
- б) акт химического соединения представляет собой выравнивание электрических зарядов, и он протекает тем быстрее, чем больше разность между противоположными зарядами;
- в) если сообщить электричество какому-либо соединению, то составные его части восстанавливают свою электрическую полярность и те, которые заряжены положительно, передвигаются к отрицательному полюсу, а заряженные отрицательно - к положительному;
- г) химическое сродство составных частей связано с их электрической полярностью: чем больше полярность, тем больше и сродство;
- д) между химическими и электрическими процессами существует однозначная зависимость, и первые всегда связаны со вторыми.

Эта теория имела ту слабую сторону, что сводила сродство к проявлению электричества, в то время как состояние химии не было таким, чтобы принять сразу этот принцип. Эта теория сыграла важную роль, потому что помогла обнаружить взаимосвязь между физикой и химией.

В 1834 г. Фарадей нашел, что одно и то же количество электричества разлагает электролиты (вода, кислоты, минеральные соли и т.д.) с выделением на катоде эквивалентных количеств водорода и металлов, а на аноде - эквивалентных количеств кислорода. В результате тщательно проведенных исследований Фарадей установил, что количество вещества, разлагающегося при прохождении электрического тока через электролит, пропорционально количеству электричества. Этот закон постоянства электролитических действий позволяет определять электрохимические эквиваленты и при желании даже атомные веса. Однако одним из главных противников признания важности закона для определения атомных весов был сам Берцелиус.

Майкл Фарадей (1791-1867) - один из самых знаменитых ученых XIX в. родился в Лондоне. Принятый в лабораторию Дэви в Королевском институте сначала в качестве ученика, а затем ассистента, Фарадей в 1828 г. стал ее

руководителем и продолжал оставаться им до самой смерти. Большинство его исследований и открытий относятся к области физики (электричество, магнетизм, сжижение газов), но они оставили глубокий след также и в химии. Благодаря работам по электролизу Фарадей заложил основы электрохимии, для которых он разработал терминологию, сохранившуюся до наших дней.

ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ РЕАКЦИЙ. В 1840 г. в результате многочисленных экспериментальных наблюдений Герман Гесс (1802-1850), профессор химии Петербургского педагогического института, сформулировал правило, согласно которому в химическом процессе выделяется всегда одно и то же количество тепла вне зависимости от того, протекает ли процесс в одну или более стадий.

В тот период, когда был установлен этот закон, он мог бы значительно способствовать изучению химических реакций и косвенно установлению истинных формул соединений - одной из самых животрепещущих проблем химии. Кроме того, новое направление могло бы основываться на принципе, высказанном в 1790 г. Лавуазье и Лапласом, согласно которому для разложения соединения на его составные части требуется столько же тепла, сколько его выделяется при образовании соединения из его составных частей. Однако под влиянием Берцелиуса, Дюма и других, химики не сумели оценить выгоду, которую могли принести эти положения при правильном истолковании, и прошли мимо термохимических данных так же, как и мимо закона Фарадея.

АТОМНАЯ РЕФОРМА КАННИЦАРО. Преждевременная смерть помешала Лорану и Жерару закончить работу по реформе атомных весов. Недостатки, которые были свойственны их системе - отнесение атомных весов то к 2, то к 4 объемам, не делали яснее атомную проблему, и все же большая часть химиков приняла их принципы, хотя и признавала, что они не всегда находятся в согласии с опытом. Отсюда возникла необходимость в завершении системы Жерара так, чтобы сделать ее пригодной для объяснения исключений. Для решения этой проблемы открывались два пути: химический, уже проложенный самим Жераром и физический, контуры которого были намечены законами Гей-Люссака и Авогадро. Проблема была решена Канниццаро, преподавателем университета в Генуе. Канниццаро показал, как защищаемая Жераром идея о том, что все молекулы простых тел делятся при реакции соединения, привела этого французского химика к ошибочному предположению, что даже молекулы металлов, подобно водороду, состоят из двух атомов и что соединения металлов принадлежат к тому же типу, что и соединения водорода.

Сопоставление различных количеств одного и того же элемента как в молекуле свободного тела, так и в молекулах всех его соединений приводит Канниццаро к выводу, что: различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в различных молекулах, являются целыми кратными одного и того же количества, которое, выступая всегда нераздельно, должно с полным основанием именоваться атомом. Это закон атомов. Здесь

заклучены закон кратных отношений и закон простых отношений между объемами газов. Канниццаро был убежден, что этот закон ведет к подтверждению атомной теории, и поэтому считал, что атом любого простого тела "представляет такое его количество, которое входит всегда целиком в равные объемы, как свободного тела, так и его соединений. Это количество может быть равно или в несколько целых раз меньше количества, содержащегося в одном объеме свободного тела". "Атомные веса водорода, хлора, брома, иода равны весам полумолекул, т.е. им отвечает вес половины объема".

Реформой Канниццаро завершается период, который определяется установлением количественных законов. Второй половине XIX в. принадлежат исследования отношений между элементами, сродства, которое они проявляют, способа их связывания при образовании соединений. К сюрпризам, которые принесли эти исследования, принадлежит открытие радиоактивности. Неорганическая, органическая, физическая и ядерная химия нашли в атомной теории неоценимую путеводную нить для своего развития.