

Д-ръ ЭРНСТЪ фонъ-МЕЙЕРЪ,
РЕКТОРЪ И ПРОФЕССОРЪ ВЪСШЕЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ ШКОЛЫ ВЪ ДРЕЗДЕНѢ.

ИСТОРИЯ ХИМИИ

ОТЪ ДРЕВНѢЙШИХЪ ВРЕМЕНЪ ДО НАСТОЯЩИХЪ ДНЕЙ.

ПЕРЕВОДЪ СО 2-ГО НѢМЕЦКАГО ИЗДАНІЯ

ИНЖЕНЕРЪ-ХИМИКА М. А. РОЗЕНТАЛЯ.

СЪ ПРЕДИСЛОВІЕМЪ ПРОФЕССОРА Д. И. МЕНДЕЛѢЕВА.

Съ дополненіями и примѣчаніями автора и переводчика, составленными
для русскаго изданія.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Изданіе книжнаго магазина В. ЭРИКСОНЪ
1899.

Типографія **Исидора Гольдберга**, Екатерин. кан., д. № 94.

Предисловіе автора къ первому изданію.

Прошло двадцать пять лѣтъ съ тѣхъ поръ, какъ началъ издаваться классическій трудъ Германа Коппа: „Geschichte der Chemie“, а пятнадцать лѣтъ тому назадъ этотъ же неутомимый изслѣдователь обнародовалъ свою книгу: „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“.

Принимая во вниманіе какъ эти обширные труды Коппа, такъ и „Histoire de la chimie“ Höfer'a, далѣе,—имѣя въ виду существующія историческія сочиненія какъ того же Коппа, такъ и другихъ авторовъ, трактующія о состояніи химіи въ разные періоды, казалось бы, что нѣтъ настоящей необходимости въ новомъ трудѣ химико-историческаго содержанія.

Вмѣсто того, чтобы подробнѣе разбираться въ этомъ вопросѣ, мы выскажемъ нѣсколько замѣчаній относительно характера и цѣли настоящаго труда.

Предлагаемая „Исторія химіи“ представляетъ собою попытку изложить въ сжатой формѣ ходъ развитія химическаго знанія, въ особенности химическихъ ученій общаго характера, отъ начала ихъ возникновенія до настоящихъ дней. При обзорѣ каждаго періода рядомъ съ общимъ изложеніемъ главныхъ теченій даны болѣе или менѣе подробные очерки развитія спеціальныхъ областей науки.

Въ общемъ изложеніи обращено особенное вниманіе на возникновеніе наиболѣе важныхъ научныхъ идей и на ихъ дальнѣйшее развитіе въ формѣ основныхъ положеній и теорій; при этомъ, чтобы дать наглядное, живое представленіе о характерѣ и своеобразности каждаго періода, необходима была болѣе или менѣе подробная характеристика жизни и дѣятельности основателей и развивателей этихъ идей.

Въ спеціальной части сдѣлана попытка распредѣлить основные факты по отдѣльнымъ областямъ, дабы дать возможно полную картину состоянія данной отрасли химическаго знанія въ каждую эпоху.

Конечно, какъ въ изложеніи общей исторіи развитія химическихъ ученій, такъ и въ спеціальной части не можетъ быть рѣчи объ исчерпывающей полнотѣ и детальномъ разборѣ всѣхъ научныхъ фактовъ; мы стремились лишь дать общую картину важнѣйшихъ фактовъ и теорій, на которыхъ зиждется современная химическая наука.

Развитіе химическаго знанія въ новое время, со временъ Бойля и, въ особенности, Лавуазье, естественно составляетъ центръ тяжести всѣхъ дальнѣйшихъ разсужденій. Я вполне сознавалъ затрудненія, встрѣчающіяся на этомъ пути и тѣмъ болѣе возрастающія, чѣмъ ближе мы подходимъ къ современности; мы стоимъ еще слишкомъ близко къ послѣднимъ фазамъ развитія химико-теоретическихъ воззрѣній, чтобы судить о нихъ съ тѣмъ безпристрастіемъ, которое необходимо въ историческомъ изложеніи. Тѣмъ не менѣе я рѣшился довести исторію науки до настоящихъ дней.

При выполненіи своей задачи я руководствовался исключительнымъ стремленіемъ быть возможно объективнымъ, я имѣлъ въ виду единственную цѣль—по мѣрѣ силъ и возможности содѣйствовать выясненію спорныхъ взглядовъ на развитіе и значеніе современныхъ химическихъ ученій. Для исторіографа химіи особенно важно и даже прямо обязательно давать трудамъ выдающихся научныхъ изслѣдователей недавняго прошлаго болѣе умѣренное и потому болѣе правильное освѣщеніе, чѣмъ это сдѣлано нѣкоторыми до сихъ поръ.

Э. фонъ-Мейеръ.

Лейпцигъ, 7 октября 1888 г.

Предисловіе ко второму изданію.

Появленіе настоящаго труда вторымъ изданіемъ уже само по себѣ свидѣтельствуетъ о томъ угѣшительномъ фактѣ.

ПРЕДИСЛОВІЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНІЮ.

что въ публикѣ ощущается живой интересъ къ историческому развитію химіи. Англійскій переводъ перваго изданія этой книги, изданный Dr. G. Mac Gowan'омъ, тоже встрѣтилъ сочувственный приемъ и приобрѣлъ широкое распространеніе.

Измѣненія, предпріятыя въ настоящемъ изданіи, заключаются, главнымъ образомъ, въ пополненіи фактическаго матеріала на основаніи вновь опубликованныхъ данныхъ и результатовъ новѣйшихъ изслѣдованій. Кто знакомъ съ химической литературой, тотъ знаетъ, на сколько обильны и неисчерпаемы ея источники, доставляющіе свѣжую пищу и новую жизнь громадному организму химіи. Мы, естественно, могли обратить вниманіе на результаты лишь наиболѣе выдающихся изслѣдованій послѣднихъ шести лѣтъ. Кромѣ этихъ изслѣдованій, мы руководствовались также тѣми важными матеріалами по исторіи химіи, которыми обогатилась химическая литература за послѣднее время: достаточно указать на недавно обнародованную переписку Либиха съ Берцелиусомъ и Велеромъ, на письма и автографы Шееле, Пристлея и автобіографическія сообщенія Либиха. Далѣе, опубликованы нѣкоторые весьма цѣнные труды, изъ которыхъ особаго упоминанія заслуживаютъ изслѣдованія Бертелло о химіи средневѣковаго періода, равно какъ монографіи Ладенбурга, Шорлеммера, Торпа, Гримо и другихъ имѣющія своимъ предметомъ или отдѣльныя эпохи въ химіи, или же жизнь и дѣятельность нѣкоторыхъ выдающихся изслѣдователей.

Характеръ книги, несмотря на нѣкоторыя измѣненія въ содержаніи отдѣльныхъ главъ, въ общемъ остался тотъ же, что и въ первомъ изданіи, такъ что все сказанное о назначеніи и цѣли этой книги въ предисловіи къ первому изданію сохраняетъ свою силу и для второго, которое, надѣюсь, можетъ считаться не только дополненнымъ, но и исправленнымъ.

Э. фонъ-Мейеръ.

Дрезденъ, 11 сентября 1894 г.

Отъ переводчика.

Отсутствие въ русской научной литературѣ труда, который въ удобопонятной и сжатой формѣ далъ бы цѣльное, законченное представленіе о развитіи химіи въ разныя эпохи, начиная отъ первыхъ временъ ея возникновенія до ея современнаго состоянія, побудило меня приступить къ изданію книги профессора Э. фонъ-Мейера, предлагаемой мною русскому читателю. Цѣль и характеръ этой книги достаточно выяснены авторомъ въ вышеприведенныхъ предисловіяхъ къ двумъ нѣмецкимъ изданіямъ. Настоящее русское изданіе представляетъ полный переводъ со второго нѣмецкаго изданія 1895 года съ дополненіями, любезно предоставленными мнѣ авторомъ и касающимися новѣйшихъ успѣховъ науки за послѣдніе годы. Таковы: открытіе аргона и гелія, новые опыты классификаціи элементовъ Томсена и Траубе, полученіе карбидовъ, техническое примѣненіе электрохимическихъ процессовъ, выясненіе конституціи діазо- и изодіазосоединеній, синтезъ нѣкоторыхъ алкалоидовъ и проч. Кромѣ того, мною добавлены біографическія свѣдѣнія о наиболѣе выдающихся русскихъ химикахъ (Ө. Ө. Бейльштейнѣ, А. М. Бутлеровѣ, А. М. Зайцевѣ, Н. Н. Зининѣ, В. В. Марковниковѣ, Д. И. Менделѣевѣ, Н. А. Меншуткинѣ) и нѣкоторыя другія данныя, представляющія интересъ для русскаго читателя.

М. Розенталь.

С.-Петербургъ, августъ 1899 г.

Къ переводу „Исторіи химіи“ Э. Мейера.

Между всѣми извѣстными мнѣ сочиненіями по исторіи химіи, произведеніе профессора Э. Мейера выдается объективною и, при сравнительной краткости, наибольшею полнотою, а потому переводъ этого сочиненія, выполненный М. А. Розенталемъ, считаю чрезвычайно полезнымъ для пополненія русской химической литературы и достойнымъ полного вниманія всѣхъ изучающихъ химію и желающихъ уловить связь современныхъ химическихъ представленій съ постепеннымъ измѣненіемъ воззрѣній на природу вещества и на его превращенія. Знакомство съ исторією современной химіи неизбежно необходимо не только для спеціалистовъ по этому предмету, но и для всѣхъ тѣхъ, кому желательно уразумѣть эволюцію мысли естествоиспытателей нашего времени въ отношеніи ко всему природному, т. е. къ механическому, физическому и біологическому міровоззрѣнію. Исходя изъ общихъ философскихъ или абстрактныхъ представленій древности, химія сперва была только особою главою физики. Но, постепенно обогащаясь своеобразными наблюденіями, она мало-по-малу обособилась, нашла свои устои и, оставаясь связанною со всѣмъ теоретическимъ и прикладнымъ естествознаніемъ, выработала и продолжаетъ развивать свой особый кругозоръ, который идетъ въ параллель съ чисто-механическимъ и обѣщаетъ его пополнить, хотя и донинѣ еще многіе желаютъ всю химію подчинить чисто-механическимъ представленіямъ. Но если науки объ организмахъ неизбежно

приводятъ къ пониманію индивидуальных особенностей, а науки физико-механическаго содержанія стараются устранить совершенно это понятіе объ индивидуализмѣ, то химія, уже своимъ ученіемъ о самостоятельности химическихъ элементовъ, очевидно занимаетъ срединное положеніе, оправдывающее тотъ интересъ, который она представляетъ для философской мысли. А такъ какъ въ своемъ развитіи химія захватила и рядъ прикладныхъ областей, совершенно овладѣвъ нѣкоторыми изъ нихъ, то ея изученіе стало многообъемлющимъ въ наше время и исторія нашей науки, въ ея теоретической, опытной и прикладной частяхъ, даетъ объясненіе многому—иначе непонятному. Мейеръ сумѣлъ въ своей „Исторіи химіи“ охватить развитіе всѣхъ существенныхъ сторонъ этой уже обширной отрасли наукъ и такъ какъ ничего подобнаго въ нашей литературѣ не существуетъ, то переводъ сочиненія Э. Мейера я считаю явленіемъ чрезвычайно полезнымъ особенно для русскихъ спеціалистовъ по химіи и естественной философіи.

25 Авг. 1899.

Проф. *Д. Менделѣевъ.*

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	страница.
Введение	1—4.
Древнѣйшій періодъ до появленія алхиміи.	
Общій обзоръ	5—6.
Теоретическія воззрѣнія на составъ тѣлъ вообще и на элементы въ частности. Аристотелевскіе элементы.	6—8.
Эмпирико-химическія званія древнихъ. Металлургія золота, серебра, желѣза, свинца, ртути и проч. Начала технической химіи. Приготовление стекла. Керамика. Мыловареніе. Крашеніе. Химическіе препараты, неорганическіе и органическіе. Неточность наблюденій въ древности	8—18.
Періодъ алхиміи.	
Общій обзоръ	19—20.
Общая исторія періода. Начало и первое появленіе алхимическихъ стремленій. Алхимія у египтявъ; алхимическія стремленія александрійцевъ. Алхимія у арабовъ; сочиненія Гебера и ихъ значеніе.	21—26.
Алхимія въ христіанскихъ странахъ Запада. Альбертъ Магнусъ, Роджеръ Бэко, Арвальдъ Вилланованусъ, Раймундъ Лулль. Алхимія въ XIV и XV вѣкахъ. Базиліусъ Валентинусъ	26—32.
Теоріи и проблемы алхимическаго періода: теоріи алхимиковъ XIII вѣка и псевдо-Гебера. Алхимическія теоріи Валентинуса. Философскій камень	32—38.
Химико-практическія знанія въ алхимическомъ періодѣ. Metallургія. Производство глиняныхъ и стеклянныхъ издѣлій. Красильное искусство.	38—41.
Состояніе фармацевтической химіи	41—42.
Знакомство алхимиковъ съ химическими соединеніями. Кислоты и соли. Соли щелочныхъ и другихъ металловъ. Соединенія сѣры. Органическія соединенія.	42—48.
Судьбы алхиміи въ послѣдніе четыре вѣка	48—53.
Исторія ятрохимическаго періода.	
Общій обзоръ	54—55.
Исторія періода вообще и его теоретическихъ воззрѣній въ частности. Жизнь и дѣятельность Парацельза. Парацельзова школа. Тюрке де Мажернъ. Ливаві	55—62.

	Стр.
Ванъ-Гельмонтъ и его современники. Труды Ванъ-Гельмонта. Зала. Зеннертъ. Сильвій. Тахеній.	62—69.
Агрикола. Палисси. Глауберъ	69—72.
Развитіе химико-практическихъ знаній въ ятрохимическомъ періодѣ. Успѣхи металлургіи. Технические производства	72—75.
Развитіе фармаціи и свѣдѣній о химическихъ препаратахъ. Неорганическія соединения; щелочно-земельныя и металлическія соли. Органическія соединения.	75—82.

Періодъ теоріи флогистона:

отъ Бойля до Лавуазье.

Введеніе.	88—85.
Общая исторія періода. Робертъ Бойль и его современники: Лемери, Гомбергъ, Кункель, Бехеръ.	85—91.
Сталь и теорія флогистона. Гоффманъ. Боергаве	91—95.
Развитіе химіи вообще и теоріи флогистона въ частности послѣ смерти Стала. Поттъ. Марграфъ. Жоффруа. Дюгамель де Монсо. Руэль. Маке. Блэкъ. Кавендишъ. Пристлей. Бергманъ. Шееле.	95—106.
Развитіе нѣкоторыхъ отраслей теоретической и практической химіи въ флогистическомъ періодѣ. Пневматическая химія и ея отношенія къ теоріи флогистона. Открытіе и изслѣдованіе газовъ. Открытіе кислорода. Изслѣдованіе состава воздуха. Дальнѣйшія послѣдствія открытія кислорода.	106—111.
Развитіе теоретическихъ воззрѣній въ флогистическомъ періодѣ. Воззрѣнія на элементы и химическія соединения. Воззрѣнія на химическое сродство. Таблицы сродства Жоффруа.	111—116.
Исторія химико-практическихъ знаній въ флогистическомъ періодѣ. Развитие аналитической химіи.	116—120.
Состояніе технической химіи въ флогистическомъ періодѣ. Металлургія. Керамика. Стекольное и красильное производства. Фабрикація кислотъ и щелочей.	120—124.
Знакомство съ другими важными тѣлами въ флогистическомъ періодѣ. Неорганическіе и органическіе препараты.	124—128.
Состояніе фармацевтической химіи въ флогистическомъ періодѣ. Фармацевтические препараты.	128—129.
Заключительный обзоръ	129—130.

Исторія новаго времени:

отъ Лавуазье до нашихъ дней.

Введеніе.	131—132.
Лавуазье и антифлогистическая химія. Жизнь и дѣятельность Лавуазье. Труды Лавуазье; его теорія окисленія. Побѣда антифлогистической системы надъ теоріей флогистона. Оцѣнка заслугъ Лавуазье. Химическая номенклатура.	132—143.

	Стр.
Гюитонъ де Морво. Бертолле. Фуркруа	143—147.
Состояніе химіи въ Германіи въ концѣ XVIII вѣка.	
Клапротъ. Химическая журналистика въ Германіи	147—149.
Состояніе химіи въ Англіи и Швеціи въ концѣ XVIII вѣка.	149—150.
Развитіе ученія о химическихъ отношеніяхъ. Атомистическая теорія Дальтона. Подготовительныя работы къ атомистической теоріи: труды Рихтера и Пру. Полемика между Пру и Бертолле. Установленіе постоянства химическихъ отношеній. Законъ кратныхъ отношеній и атомистическая теорія Дальтона. Опредѣленіе атомныхъ вѣсовъ по Дальтону. Химическіе знаки Дальтона	150—160.
Дальнѣйшее развитіе атомистической теоріи. Дэви и Гей-Люссакъ: ихъ жизнь и труды	160—166.
Гипотеза Прюта и ея вліяніе	166—168.
Берцеліусъ: обзоръ его работъ. Научные труды Берцеліуса. Его литературная дѣятельность. Оцѣнка его заслугъ	168—174.
Упроченіе ученія о химическихъ отношеніяхъ. Разработка атомистической теоріи и опредѣленіе относительныхъ атомныхъ вѣсовъ Берцеліусомъ. Законы Гей-Люссака и Авогадро. Примѣненіе объемнаго закона Берцеліусомъ. Атомные вѣса Берцеліуса. Законъ Дюлонга и Пти. Вліяніе ученія объ изоморфизмѣ на методы опредѣленія атомныхъ вѣсовъ. Состояніе атомистической теоріи въ 1826 г. Попытка Дюма измѣнить атомные вѣса и ея безуспѣшность. Электролитическій законъ Фарадея	174—189.
Электрохимическія теоріи Дэви и Берцеліуса	189—192.
Дуалистическая система Берцеліуса. Химическіе знаки	192—196.
Теченія противъ дуализма. Открытіе щелочныхъ металловъ и элементарныхъ свойствъ хлора. Теорія водородныхъ и многоосновныхъ кислотъ	196—203.
Развитіе дуалистическихъ воззрѣній въ области органической химіи. Развитіе органической химіи до 1811 г. Отношенія Берцеліуса къ органической химіи. Изомеріи и ихъ вліяніе на развитіе органической химіи. Старѣйшая теорія радикаловъ. Теорія этила Берцеліуса и Либиха. Теорія эфирна Дюма. Прізнаніе теоріи радикаловъ. Установленіе точнаго понятія о радикалѣ. Работы Бувена надъ соединеніемъ валодила. Значеніе теоріи радикаловъ	203—216.
Либихъ, Вѣлеръ и Дюма. Обзоръ ихъ важнѣйшихъ работъ. Жизнь и дѣятельность Либиха: педагогическая и научно-литературная дѣятельность; химическія и химико-физиологическія изслѣдованія. Жизнь и дѣятельность Вѣлера: педагогическая и научно-литературная дѣятельность; экспериментальныя изслѣдованія. Жизнь и дѣятельность Дюма: его научные и экспериментальные труды	216—227.
Развитіе унитарныхъ воззрѣній въ органической химіи. Правила замѣщенія Дюма. Теорія ядеръ Лорана. Теорія типовъ Дюма и его унитарная система. Борьба Берцеліуса противъ унитаризма и побѣда унитарныхъ воззрѣній надъ дуалистическими	227—236.
Лоранъ и Жераръ. Сліяніе старѣйшаго ученія о типахъ съ теоріей радикаловъ. Теорія остатковъ Жерара. Законъ оснѣ-	

	Стр.
ности. Классификація органическихъ соединеній по Жерару. Эквиваленты Жерара и ихъ значеніе. Раздѣленіе понятій объ атомѣ, молекулѣ и эквивалентѣ Лораномъ и Жераромъ	236—244.
Вліяніе изслѣдованій Вюртца, Гофмана и Вилліамсона на развитіе теоріи типовъ. Жизнь и дѣятельность А. В. Гофмана. Изслѣдованія Вилліамсона надъ образованіемъ эфировъ. Типическія воззрѣнія Вюртца и Вилліамсона.	244—248.
Новѣйшая теорія типовъ Жерара	248—253.
Расширеніе теоріи типовъ трудами Кекуле. Установленіе смѣшанныхъ типовъ. Состояніе теоріи типовъ въ 1857 г.	253—256.
Разработка новѣйшей теоріи радикаловъ. Кольбе и его дѣятельность. Оживленіе теоріи радикаловъ трудами Кольбе; сотрудничество Франкланда. Ученіе Кольбе о парныхъ соединеніяхъ. Устраненіе Франкландомъ ложнаго представленія о парахъ. Производство органическихъ соединеній отъ неорганическихъ. Важнѣйшія экспериментальныя изслѣдованія Кольбе. Реальные типы	256—265.
Обоснованіе Франкландомъ ученія о емкости насыщенія элементовъ. Приготовительныя работы и обоснованіе ученія о емкости насыщенія. Иден Одлинга, Вилліамсона, Вюртца и другихъ. Установленіе атомности элементовъ и радикаловъ. Установленіе атомности углерода.	265—272.

Развитіе химіи подѣ вліяніемъ ученія объ атомности за послѣднія 40 лѣтъ.

Обшій обзоръ. Начала ученія о структурѣ. Дѣятельность Кекуле и Коупера. Значеніе установленія точнаго понятія объ атомныхъ вѣсахъ. Изслѣдованія Бутлерова и Эрленмейера	273—279.
Спорные вопросы о постоянной и переменѣнной атомности элементовъ. Взгляды Эрленмейера и другихъ. Ученіе Кекуле о постоянствѣ атомности. Признаніе переменѣнной атомности	279—283.
Дальнѣйшее развитіе ученія о структурѣ. Главныя теченія въ области органической химіи за послѣднія три десятилѣтія. Иден о сѣяленіи атомовъ. Структурно-химическая конститудія органическихъ тѣлъ. Теорія ароматическихъ соединеній	283—291.
Изслѣдованіе явленій изомеріи на основаніи структурно-химическихъ воззрѣній. Изомеріи мѣста. Тавтомерія. Стереοизомерія. Предполагаемое положеніе атомовъ въ пространствѣ	291—298.
Выработка важныхъ методовъ изслѣдованія химической конститудіи органическихъ соединеній. Синтетическіе методы. Методы опредѣленія конститудіи тѣлъ по ихъ химическому характеру, специфическимъ реакціямъ и реакціямъ разложенія	298—302.
Главныя теченія въ области общей химіи за послѣднія 30 лѣтъ. Изслѣдованія въ области неорганической химіи. Периодическая система элементовъ. Новая гипотезы о сущности элементовъ. Общее значеніе физико-химическихъ изслѣдованій	303—312.

Спеціальная исторія отдѣльныхъ отраслей химіи отъ Лавуазье до нашихъ дней.

Введеніе.	Стр. 313—314.
-------------------	------------------

Исторія аналитической химіи новаго времени.

Качественный анализъ неорганическихъ тѣлъ. Развитие количественнаго анализа; труды Берцелюса, Розе, Вёлера, Фрезениуса и другихъ. Развитие титриметрии. Развитие методовъ газоваго анализа. Анализъ органическихъ веществъ. Анализъ ядовъ. Методы химико-техническаго и гигиеническаго анализа	315—328.
--	----------

Спеціальная исторія неорганической химіи.

Историческія данныя объ открытіи элементовъ и опредѣленіи ихъ атомныхъ вѣсовъ. Галоиды. Сѣра, селенъ и теллуръ. Элементы группы азота. Боръ. Углеродъ. Аллотропія. Щелочные металлы. Щелочно-земельные металлы. Кадмій, Таллій. Алюминій. Индій и галлій. Группа цера и итрія. Кобальтъ и никкель. Группа хрома. Группа олова. Ванадій, танталъ и ніобій. Металлы платиновой группы. Открытіе аргона и гелія. Иден Томсена и Траубе. Новые элементы.	329—343.
--	----------

Расширеніе свѣдѣній о неорганическихъ соединеніяхъ. Галоидоводородныя и кислородныя соединенія. Соединенія сѣры, селена и теллура. Соединенія элементовъ группы азота. Соединенія бора, кремнія и углерода.	343—349.
---	----------

Развитіе свѣдѣній о соединеніяхъ металловъ. Соединенія щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ. Соединенія бериллія и таллія, мѣди, серебра, алюминія, индія и галлія. Соединенія металловъ группы желѣза. Соединенія молибдена, вольфрама, урана. Соединенія группы олова. Соединенія ванадія, ніобія, тантала, золота и платины.	349—354.
---	----------

Спеціальная исторія органической химіи.

Общій обзоръ. Углеводороды и ихъ производныя. Спирты и сходныя съ ними тѣла. Карбоновыя кислоты. Кислоты ароматическаго ряда. Производныя кислотъ. Альдегиды и ихъ производныя. Кетоны и кетонно-кислоты. Углеводы и глюкозиды.	355—376.
---	----------

Галоидныя производныя углеводородовъ и другихъ соединеній. Исслѣдованіе процессовъ замѣщенія. Нитро-, нитрозо- и изонитрозо-соединенія. Оксимы. Сѣрнистыя соединенія.	376—383.
---	----------

Органическія соединенія азота. Синтезы азотосодержащихъ тѣлъ. Соединенія фосфора, мышьяка и сурьмы. Азо- и діазосоединенія. Гидразины и ихъ производныя. Цианистыя и сѣрноцианистыя соединенія. Нитрилы и изоцианистыя соединенія. Полимерныя цианистыя соединенія.	383—399
---	---------

Историческія данныя о пиридинѣ и хинолинѣ. Пиридиновыя и хинолиновыя основанія. Связь алкалоидовъ съ пиридиномъ и хинолиномъ. Исслѣдованія въ области алкалоидовъ. Пирроль, фурфураль, тиофень и ихъ производныя. Органическія соединенія металловъ. 399—402

Исторія физической химіи въ новѣйшее время.

Общій обзоръ. Способы опредѣленія плотности паровъ. Диссоціація. Сгущеніе газовъ. Кинетическая теорія газовъ. Спектральный анализъ. Атомныя объемы. Теплоемкость и оптическія свойства твердыхъ и жидкихъ тѣлъ. Диффузія и сходныя съ нею явленія. Теорія растворовъ; электролитическая диссоціація. Электролизъ. Изоморфизмъ и сходныя съ нимъ явленія. Термохимія. Фотохимія. 403—422.

Развитіе ученія о сродствѣ со временъ Бергмана. Ученіе Бергмана о сродствѣ. Ученіе Бертолле о сродствѣ. Вытѣсненіе взглядовъ Бертолле другими ученіями. Возрожденіе ученія Бертолле. Новѣйшее развитіе ученія о сродствѣ. 422—430.

Ъз исторіи минералогической химіи за послѣднія сто лѣтъ.

Общій обзоръ. Химическая система минераловъ Берцелиуса. Дальнѣйшее развитіе минералогической химіи. Искусственное образованіе минераловъ. Начала геологической химіи. 431—437.

Развитіе агрикультурной и физиологической химіи.

Общій обзоръ. Агрикультурная химія. Теорія гумуса. Реформы въ агрикультурной химіи. Разработка агрикультурной химіи Либихомъ и его школой. 438—442.

Развитіе фитохиміи. Важнѣйшія фитохимическія работы. 442—444

Развитіе зоохиміи. Важнѣйшія химико-физиологическія работы. Исслѣдованіе секретовъ, желчи, крови, молока, мочи, мяса и проч. Ученіе о круговомъ обмѣнѣ веществъ. 444—449.

Развитіе взглядовъ на процессы броженія и гниенія. 449—452.

Отношенія химіи къ паталогіи и терапіи. 452—454.

Отношенія химіи къ фармаціи. 454—455.

Исторія технической химіи за послѣднія сто лѣтъ.

Общій обзоръ. Химико-техническая литература. Усиѣхи металлургіи. Гальванопластика. Электрометаллургія. Сплавы. Минеральныя краски и проч. 456—461.

Развитіе химической индустріи. Производство кислотъ сѣрной и сѣрнистой. Содовая промышленность; амміачно-содовый процессъ. Солиная кислота и хлорная извѣсть. Иодъ, бромъ, азотная кислота, калийныя соли. Стасфуртская индустрія. Электрохимическіе процессы. Порохъ. Взрывчатыя вещества. Зажигательныя средства. Жиры. Ультрамаринъ. Стекло. Керамическія издѣлія. Цементъ. Бу-

	Стр.
мага. Целлюлоза и крахмалъ. Свеклосахарное производство. Бродильная промышленность.	461—474.
Анилиновые и прочія краски. Крашеніе. Кожевенное производство. Химическіе препараты. Свѣтлильные и горючіе матеріалы . . .	474—481.

Матеріалы по исторіи химическаго обученія въ XIX вѣкѣ.

Общій обзоръ. Устройство химическихъ лабораторій. Развитие химическаго обученія въ Германіи, Австріи, Франціи, Англии, Россіи и прочихъ странахъ. Вспомогательныя средства химическаго обученія. Химическая литература: учебники, энциклопедіи, руководства, періодическія изданія. О пользѣ научной критики.	482—492.
Именной указатель	493—502.
Предметный указатель.	503—513.

Указатель сокращеній въ ссылахъ на источники.

Ann. Chem.	Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie (съ 1832 г.).
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique (съ 1816 г., 6 серій).
Ann. de Chimie	То же изданіе 1789—1815 гг.
Ann. of Phil.	Annals of Philosophy Т. Томсона.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (съ 1868 г.).
Bull. soc. chim.	Bulletin de la société chimique de Paris (съ 1864 г.).
Compt. rend.	Comptes rendus des séances de l'académie des sciences.
Crell's Ann.	Chemische Annalen von L. v. Crell (1784—1805).
Gilb. Ann.	Annalen der Physik von Gilbert und Gren (1798—1824).
Jahresber. Berz.	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie Берцелиуса (1821—1847).
Jahresber. d. Chemie	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie Либиха и др. (съ 1847 г.).
Journ. de Phys.	Journal de Physique (1778—1794; 1798—1823).
Journ. chem. soc.	Journal of the chemical society (Лондонъ, съ 1848 г.).
Journ. pr. Chem.	Journal für praktische Chemie (съ 1834 г.; новая серія съ 1870 г.).
Mon. scient.	Moniteur scientifique (Кенвилля).
Phil Tr.	Philosophical Transactions of the royal society (Лондонъ, съ 1666 г.).
Pogg. Ann.	Annalen der Physik und Chemie Поггендорффа (съ 1824 г.; новая серія съ 1877 г.).
Proc. roy. soc.	Proceedings of the royal society of London.
Schweigg. Journ.	Journal für Chemie und Physik Швейгера (1811—1833).
Zeitschr. Chem.	Zeitschrift für Chemie (1865—1871).
Zeitschr. phys. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie (съ 1887 г.).

В в е д е н і е.

Химія въ настоящее время (за послѣдніе два вѣка) опредѣляется, какъ наука о составѣ тѣлъ. Соотвѣтственно этому, ея главная задача заключается въ опредѣленіи составныхъ частей, изъ которыхъ состоятъ окружающія насъ тѣла, и, равнымъ образомъ, въ нахожденіи средствъ и путей, ведущихъ къ полученію элементовъ или новыхъ химическихъ соединеній изъ данныхъ составныхъ частей. Рядомъ съ этими задачами анализа и синтеза, химія имѣетъ цѣлью установленіе законовъ, соотвѣтственно которымъ происходитъ химическое соединеніе веществъ.

Указанныя здѣсь задачи еще и по нынѣ занимаютъ химиковъ въ самомъ обширномъ смыслѣ слова. Въ прежнія же времена задачи химіи были иныя и разные періоды, на которые распадается исторія этой науки, характеризуются именно разницею въ цѣляхъ, которыя ставила себѣ химія.

Древнѣйшіе народы, о которыхъ дошли до насъ болѣе или менѣе достовѣрныя извѣстія (египтяне, финикіяне, евреи и проч.), обладали нѣкоторыми отрывочными, случайно добытыми свѣдѣніями о химическихъ процессахъ; но они умѣли примѣнять эти свѣдѣнія лишь къ практическимъ цѣлямъ, а не къ научному толкованію замѣчаемыхъ явленій. То же самое мы встрѣчаемъ у первыхъ культурныхъ націй Европы,—грековъ и римлянъ, обязанныхъ вышеназваннымъ народамъ своимъ знакомствомъ съ большей частью химическихъ фактовъ. Въ древности мы ни у кого не замѣчаемъ стремленія къ ознакомленію съ сущностью химическаго процесса путемъ планообразнаго и правильнаго экспериментированія. Хотя древніе не обладали тѣми основными свѣдѣніями, которыя являются результатомъ точнаго опыта и въ настоящее время признаны необходимыми, тѣмъ не менѣе они не останавливались передъ догадками и умозаключеніями всякаго рода о характерѣ вселенной и древнѣйшій періодъ химіи

самым главным образом и характеризуется, как периодъ теоретическихъ спекуляцій о сущности матеріи и объ элементахъ, изъ которыхъ составленъ міръ. Нѣкоторыя изъ этихъ возрѣній, въ особенности ученіе объ элементахъ Аристотеля, держались очень долго и главнымъ образомъ преобладали въ теченіе всего средневѣкового періода.

Изъ упомянутаго возрѣнія на элементы развилось ученіе о превратимости металловъ или, точнѣе, твердое убѣжденіе въ томъ, что одинъ металлъ можетъ быть превращенъ въ другой. Уже къ началу нашего лѣтосчисленія становятся замѣтными возникшія въ Египтѣ стремленія обращать неблагородные металлы въ благородные, «производить» золото и серебро. Искусство этого «производства» впервые, судя по даннымъ, въ IV вѣкѣ (но вѣроятно раньше) получило названіе «*chemia*» (χημεία¹⁾). Многія указанія свидѣтельствуютъ о томъ, что такой взглядъ на химию и ея задачи преобладалъ и въ теченіе слѣдующихъ вѣковъ. Такъ, напр., этотъ взглядъ лежитъ въ основѣ опредѣленія, даннаго этой наукѣ писателемъ-энциклопедистомъ Suidas, жившимъ въ XI вѣкѣ: «Химія—искусственное полученіе золота и серебра». Для обозначенія понятія «химія» долгое время употреблялся также терминъ «*χρυσοποια*».

Эта задача, къ рѣшенію которой стремилась такъ называемая «алхимія»²⁾, характеризуетъ собою алхимическій періодъ, начавшійся съ IV вѣка по нашему лѣтосчисленію и тянувшійся вплоть до первой половины XVI столѣтія. Начало алхимическихъ стремленій теряется во мракѣ неопредѣленности и точное установленіе времени ихъ возникновенія оказывается невозможнымъ. Алхимики тщетно изыскивали всевозможные способы добыванія философскаго камня, при помощи котораго они надѣялись не только производить золото и серебро, но и продлить человѣческую жизнь. Ихъ труды, впрочемъ, не мало способствовали расширенію круга свѣдѣній о химическихъ фактахъ.

Въ первой половинѣ XVI вѣка, почти одновременно съ реформаціей и началомъ новаго періода всемірной исторіи, въ химіи становится замѣтнымъ новое направленіе, хотя и алхимическія тенденціи не совсѣмъ еще

¹⁾ Этотъ терминъ египетскаго происхожденія и основанъ вѣроятно на сѣверно египетскомъ словѣ «*shēmi*», что значитъ «Египеть». Но это же слово означаетъ «черный», такъ что еще представляется сомнѣніе, слѣдуетъ ли понимать подъ *χημεία* того времени египетское искусство, или же занятіе чернымъ препаратомъ, важнымъ для алхимическихъ цѣлей; въ пользу послѣдняго предположенія высказывается Hoffmann въ статьѣ «*Chemie*», помѣщенной въ химическомъ словарѣ А. Ладенбурга.—Орфографія *χημεία* и производство этого слова отъ *χημός* должны быть признаны неправильными.

²⁾ Этотъ терминъ, содержащій арабскую приставку «*al*», появился очень рано.

прекратили свое существование. Химія, оказывавшая уже и раньше услуги медицинѣ приготовленіемъ сильно дѣйствующихъ лекарствъ, стала тогда разсматриваться, какъ основа всего врачебнаго искусства. Здоровье и заболѣваніе стали объяснять разными химическими процессами, совершающимися внутри человѣческаго организма, и полагали, что только химическими препаратами, въ случаѣ заболѣванія, можетъ быть восстановлено нормальное состояніе организма. Словомъ, полное сочетаніе химіи съ медициной, окончательное сліянiе ихъ обѣихъ.—таковъ былъ лозунгъ, высказанный инициаторомъ этого направленія, Парацельсомъ. Главными представителями этого направленія, характеризующаго собою періодъ медицинской химіи, или, короче, ятрохимической періодъ, были: Ванъ-Гельмонтъ, Де-ле-Бое Сильвій, Тахеній и др.

Около того же времени отдѣльные лица (Георгъ Агрикола и др.) занимались въ области технической химіи, но эти работы единичныхъ личностей остались безъ замѣтнаго вліянiя на общій характеръ господствовавшаго направленія.

Съ середины XVII вѣка ятрохимическое теченіе мало-по-малу стало вытѣсняться другимъ. Химія усиленно стремилась къ тому, чтобы образовать отдѣльную отрасль естествознанія и стать независимой отъ другихъ наукъ. Исторія настоящей, самостоятельной химіи начинается съ Роберта Бойля который поставилъ ея главной задачей изученіе состава тѣлъ. Лишь послѣ принятія и точнаго установленія этой задачи можно говорить о химіи, какъ о такой наукѣ, которая, не обращая вниманія на узко практическія выгоды, стремилась исключительно къ цѣли идеальной,—къ познанію истины путемъ точнаго изслѣдованія.

Важнѣйшая задача, къ разрѣшенію которой стремились всѣ выдающіеся химики того времени, заключалась въ вопросѣ о химической причинѣ явленій сгаранія. Послѣ опытовъ Сталля, направленныхъ къ уясненію этой причины, общій принципъ сгаранія стали усматривать въ гипотетической огненной матеріи,—флогистонѣ, который, какъ полагали, выдѣляется изъ всякаго сгарающаго тѣла. Это ученіе до такой степени господствовало надъ умами химиковъ XVII и большей части XVIII столѣтія, что этотъ періодъ, наступившій послѣ паденія алхіміи, по справедливости можетъ быть отмѣченъ періодомъ теоріи флогистона. Устраненіе этой теоріи и замѣна ея антифлогистической системой Лавуазье характеризуетъ начало новаго химическаго періода, въ которомъ мы живемъ. На фундаментъ, созданномъ Лавуазье и его сотрудниками и подкрѣпленномъ Дальтономъ, Берцеліусомъ и многими другими, зиждется зданіе новой химіи. Эта новѣйшая эпоха наиболѣе яркимъ образомъ отмѣчена основаніемъ и развитіемъ атомистической теоріи, ея разработкой примѣнительно ко

всѣмъ частямъ химической науки; поэтому эта эпоха можетъ быть названа періодомъ атомистическаго ученія. Время преобразованія химіи Лавуазье предшествовало этому періоду, какъ необходимая переходная стадія. Точное установленіе атомистическихъ отношеній могло быть достигнуто только путемъ тщательныхъ количественныхъ изслѣдованій; всѣ со времяъ Лавуазье стали незамѣнимымъ приборомъ для химика. Поэтому Коппъ вполне основательно назвалъ періодъ химіи, отмѣченный дѣятельностью французскаго изслѣдователя, періодомъ количественныхъ изслѣдованій.

Къ главной задачѣ химіи, заключающейся въ точномъ опредѣленіи состава тѣлъ, въ послѣднее время присоединилась другая.—установленіе взаимной зависимости между физическими свойствами тѣлъ и ихъ химическимъ составомъ. Всѣ эти изысканія совершаются при свѣтѣ атомистической теоріи, такъ что эта послѣдняя можетъ быть разсматриваема, какъ путеводная звѣзда химической науки настоящаго времени.

Древнѣйшій періодъ до появленія алхиміи.

Согласно вышеприведенной характеристикѣ, это время можетъ быть отмѣчено, какъ періодъ грубаго эмпиризма, шедшаго наперекоръ химическимъ фактамъ. У древнихъ народовъ мы встрѣчаемъ съ одной стороны упорное нерасположеніе къ производству опытовъ, которые одни только и даютъ возможность раскрыть тайны природы, а съ другой—болѣзненную склонность ко всякаго рода смѣлымъ догадкамъ, стремящимся къ нахожденію конечной причины всѣхъ вещей. Аристотель, который долгое время давалъ направленіе естественнымъ наукамъ, полагалъ, что дедуктивный путь скорѣе всякаго другого ведетъ къ намѣченной цѣли; вмѣсто того, чтобы на основаніи точно наблюденныхъ отдѣльныхъ фактовъ выводить общія заключенія, онъ предпочиталъ переходить отъ общаго къ частному. Состояніе всѣхъ естественныхъ наукъ вообще и особенно химіи древнихъ временъ служитъ краснорѣчивымъ доказательствомъ, какъ вкрадывались и прочно укоренялись самыя грубыя ошибки, исключительно благодаря чисто дедуктивному методу мышленія.

О теоретическихъ воззрѣніяхъ древнихъ народовъ, особенно грековъ и римлянъ, мы имѣемъ довольно ясное представленіе, благодаря философскимъ трудамъ греческихъ и римскихъ писателей. Для сужденія объ эмпирико-химическихъ знаніяхъ тѣхъ временъ очень важны какъ отдѣльные труды Аристотеля, такъ и сочиненіе его ученика Теофраста: «περὶ κρῆτων». Особенно полезны въ этомъ отношеніи сочиненія Діоскорида о «*materia medica*» и отдѣльныя главы изъ «*Historia naturalis*» Плинія Старшаго. Діоскоридъ (род. въ Аназарбосѣ около середины I вѣка по Р. Х.) обогащалъ свои и безъ того обширныя знанія продолжительными путешествіями; его вліяніе, какъ врача, до сихъ поръ сохранилось у турецкихъ медиковъ. Вышеназванное сочиненіе Плинія содержитъ чрезвычайно цѣнные матеріалы для характеристики естественно-научныхъ знаній его времени, но оно вмѣстѣ съ тѣмъ показываетъ, что

авторъ его рѣшительно не былъ способенъ осилить и усвоить опытнымъ путемъ весь тотъ громадный запасъ свѣдѣній, который онъ заимствовалъ у древнихъ писателей и изъ устныхъ преданій ¹⁾.

Теоретическія воззрѣнія [на составъ тѣлъ вообще и на элементы въ частности ²⁾.

Вопросъ о конечныхъ составныхъ частяхъ тѣлъ, объ элементахъ, живо интересовалъ уже древнѣйшіе народы. Подробное изложеніе высказанныхъ на этотъ счетъ мнѣній не входитъ въ планъ настоящаго сочиненія; здѣсь главнымъ образомъ будутъ отмѣчены лишь тѣ изъ нихъ, которыя оказали замѣтное вліяніе на химическія воззрѣнія послѣдующихъ временъ. Такое вліяніе оказало ученіе объ элементахъ, исходящее отъ Эмпедокла (хотя оно обыкновенно приписывается Аристотелю); но нельзя сказать того же про идеи болѣе древнихъ греческихъ философовъ о первоначальныхъ веществахъ, образующихъ міръ. Таковы, напр., мнѣнія Фалеса (VI в. до Р. Х.), считавшаго элементомъ воду, или Анаксимена, Гераклита и другихъ, приписывавшихъ ту же роль воздуху, огню и проч.; всѣ эти догадки не оказали никакого вліянія на дальнѣйшее развитіе химическихъ знаній.

Демокритъ въ своихъ воззрѣніяхъ также исходилъ (V в. до Р. Х.) изъ первоначальной матеріи, но онъ ее расчленялъ, считая состоящей изъ мельчайшихъ частицъ, атомовъ, отличающихся другъ отъ друга формой и величиной, но не веществомъ. Всѣ превращенія, совершающіяся въ мірѣ, основаны, по его мнѣнію, на отдѣленіи и новомъ присоединеніи атомовъ, находящихся въ постоянномъ движеніи. Это ученіе, напоминающее съ перваго взгляда новѣйшую атомистическую теорію, но въ дѣйствительности ничего общаго съ нею не имѣющее, получило нѣкоторое распространеніе, благодаря Эпикуру, о чемъ свидѣтельствуетъ научно-этическое сочиненіе Лукреція «*De rerum natura*».

Эмпедоклъ (мощный умомъ философъ, жившій за 440 лѣтъ до Р. Х.) первый высказалъ мнѣніе, что четыре такъ называемыхъ элемента: воздухъ, вода, земля и огонь составляютъ основу міра, а Аристотель включить

¹⁾ Плиній Младшій охарактеризовалъ сочиненіе своего дяди, какъ «opus diffusum, eruditum, nec minus varium, quam ipsa natura»; такое же благоговѣнное изумленіе это сочиненіе вызвало въ другихъ современныхъ писателяхъ. Въ новѣйшее время этотъ трудъ Плинія Старшаго былъ подвергнутъ весьма тщательному разбору со стороны Э. О. Лямаяна (см. *Mitteilungen aus dem Osterlande*, т. V, 370 и сл.).

²⁾ Ср. Корр, *Gesch. d. Chemie* I, 29 и сл., II, 267 и сл. Hoefer, *Hist. de la Chimie* I, 72 и сл.

эти «элементы» въ свое ученіе о природѣ. Но они оба разсматривали эти элементы не какъ различныя основныя вещества, а какъ различныя свойства, носительницей которыхъ является только одна первоначальная матерія ¹⁾. Главными свойствами (*primae qualitates* позднѣйшихъ схоластиковъ) Аристотель считалъ тѣ, которыя обнаруживаются чувствомъ осязанія; таковы: теплота, холодъ, сухость и влажность. Каждый изъ четырехъ «элементовъ» отличается двумя изъ этихъ свойствъ, а именно: воздухъ тепелъ и влаженъ, вода влажна и холодна, земля холодна и суха, огонь сухъ и тепелъ. Различіе вещественнаго міра, такимъ образомъ, должно быть объяснено различіемъ въ свойствахъ матеріи. Предположеніе, что эти свойства измѣнчивы, непосредственно влекло за собою убѣжденіе, что тѣла превратимы одно въ другое. Отсюда не трудно понять, какъ на основаніи подобныхъ догадокъ возникла и укрѣпилась вѣра въ превратимость воды въ воздухъ. Въ самомъ дѣлѣ: у обоихъ тѣлъ влажность составляетъ общее свойство; свойственный же водѣ холодъ притокомъ теплоты можетъ быть превращенъ во второе главное свойство воздуха. Такія сужденія наводятъ уже на мысль объ агрегатномъ состояніи тѣлъ и объ ихъ переходѣ изъ одного въ другое. На почвѣ обобщенія подобныхъ идей несомнѣнно возрождена была и вѣра въ превратимость металловъ, составлявшая краеугольный камень алхимическаго періода.

Аристотель считалъ свои четыре элемента недостаточными для объясненія природныхъ явленій; онъ придумалъ поэтому пятый элементъ, *сѡста*, имѣющій эфирный, болѣе духовный характеръ и проникающій весь міръ. У средневѣковыхъ послѣдователей аристотелевскаго ученія этотъ элементъ, въ качествѣ *quinta essentia*, игралъ большую роль и давалъ поводъ къ грубому смѣшенію понятій. Многіе изъ нихъ, вопреки данному Аристотелемъ опредѣленію, предположили въ этомъ элементѣ тѣлесныя свойства и старались его получить; конечно, ихъ труды были совершенно безплодны.

Весьма вѣроятно, что Эмпедокль и Аристотель не самостоятельно дошли до своего ученія объ элементахъ, а заимствовали его изъ другихъ источниковъ. Достаточно указать на древнѣйшія индусскія рукописи, въ которыхъ говорится, что вселенная состоитъ изъ четырехъ названныхъ элементовъ ²⁾ и изъ эфира ³⁾, имѣющаго много общаго съ *сѡста* Аристотеля.

¹⁾ Ср. остроумныя сужденія по этому поводу Th. Gomperz'a въ его сочиненіи: *Griechische Denker* (Лейпцигъ 1894), стр. 183 и сл.

²⁾ Въмѣсто воздуха тамъ, въ качествѣ элемента, указанъ вѣтеръ.

³⁾ Такъ учитъ Будда. Онъ-же, въ качествѣ шестого элемента, указываетъ разумъ.

Здѣсь лишне будетъ распространяться о томъ, на сколько вышеизложенныя воззрѣнія на элементы греческихъ философовъ отличаются отъ того представленія, которое даетъ о нихъ химія новаго времени. Касательно понятія о «химическомъ соединеніи» тоже попадаются, хотя и въ маломъ количествѣ, такія сужденія, которыя стоятъ въ прямомъ противорѣчій съ нынѣшними. Такъ, напр., образованіе тѣла отъ взаимодействия другихъ разсматривалось въ прежнія времена, какъ сотвореніе новаго тѣла и уничтоженіе первоначальныхъ веществъ, отъ которыхъ оно произошло. Древніе всюду довольствовались одними лишь теоретическими соображеніями, нисколько не заботясь о томъ, чтобы провѣрять ихъ точность путемъ опытнымъ. Этотъ пробѣлъ особенно ярко сказывается въ ихъ способѣ толкованія массы химическихъ фактовъ, добытыхъ ими (конечно, большей частью случайно) эмпирическимъ путемъ.

Эмпирико-химическія знанія древнихъ ¹⁾.

Египтяне, судя по даннымъ, первые изъ древнихъ культурныхъ народовъ утилизировали приобрѣтенныя ими, благодаря случайнымъ наблюденіямъ, свѣдѣнія о химическихъ процессахъ. Ихъ учителями въ этомъ отношеніи являлись практическая необходимость и желаніе обставить свою жизнь возможно большими удобствами. Ихъ страна образовала своего рода фокусъ, въ которомъ концентрировалась тогдашняя химическая наука. Если таковою можетъ быть названо голое знакомство съ техническими процессами. Египтяне уже въ самыя раннія времена обладали богатымъ опытомъ въ обработкѣ металловъ и сплавовъ, въ красильномъ дѣлѣ, производствѣ стекла, въ приготовленіи и примѣненіи фармацевтическихъ и антисептическихъ дѣйствующихъ препаратовъ. Собственно же химическая наука, считавшаяся священной (*ἄγια τέχνη*), охранялась жреческой кастой, какъ цѣнный и выгодный кладъ, проникать въ тайны котораго могли только немногіе избранные. Изъ найденныхъ надписей явствуетъ, что храмы соединялись съ лабораторіями, гдѣ производились химическія операціи всякаго рода (напр. въ Дендерѣ, Эдфу и проч.).

У египтянъ же безъ сомнѣнія заимствовали искусство приготовленія важнѣйшихъ техническихъ продуктовъ финикіяне и евреи. Греки, а позднѣе и римляне тоже воспользовались знаніями египтянъ, благодаря своимъ близкимъ сношеніямъ съ древней страной *Chémî* (см. стр. 2. примѣч.). Распространенію этихъ практическихъ свѣдѣній значительно содѣйствовали выдающіеся философы Солонъ, Пифагоръ, Демокритъ, Платонъ и др., сумѣвшіе приобрѣсти довѣріе у египетскихъ жрецовъ.

¹⁾ Ср. Корр, *Gesch. d. Chemie*, т. III и IV. Höfer, *Histoire de la Chimie* 106 и сл.

Но всё эти свѣдѣнія были и оставались исключительно эмпирическими; приведеніе ихъ въ общую научную систему послѣдовало гораздо позднѣе. Въ этой главѣ намъ приходится говорить лишь объ отдѣлахъ прикладной химіи, которая только и была извѣстна въ древности. Только ошибочнымъ направленіемъ мысли и. главнымъ образомъ, игнорированіемъ индуктивнаго метода можно объяснить то обстоятельство, что столь одаренный умственно народъ, какъ греки, не былъ въ состояніи систематизировать весь имѣвшійся въ этой области запасъ наблюденій и выводить изъ нихъ общія заключенія. Тутъ, по всей вѣроятности, играло руководящую роль мнѣніе Аристотеля, что «промышленность понижаетъ уровень мышленія». Согласно этому пресловутому принципу, образованные греки держались вдали отъ наблюденія и изученія химико-техническихъ процессовъ и теоретическое объясненіе замѣчаемыхъ тутъ явленій лежало внѣ сферы ихъ научныхъ интересовъ. Этой именно безучастности, по всей вѣроятности, слѣдуетъ приписать тотъ фактъ, что въ очень рѣдкихъ случаяхъ открытіе даже важнѣйшихъ химическихъ процессовъ связано съ именемъ какихъ-либо опредѣленныхъ историческихъ личностей, между тѣмъ какъ древніе писатели по временамъ очень подробно распространяются о такихъ лицахъ, которыя высказывали самые бессмысленные взгляды о составѣ вселенной и т. п.

Прежде нежели охарактеризовать состояніе химико-практическихъ знаній въ древности, замѣтимъ мимоходомъ, что обозначеніе различныхъ продуктовъ однимъ и тѣмъ же названіемъ часто вело къ путаницѣ. Тѣла получали свое названіе не на основаніи своихъ химическихъ свойствъ, изслѣдованіе которыхъ древнимъ было чуждо, а по ихъ внѣшнему виду или происхожденію, такъ что мы часто встрѣчаемъ смѣшиваніе или отождествленіе тѣлъ сходныхъ. Съ другой стороны бывали и такіе случаи, что одно и то же вещество (напр. сода) считалось различнымъ. смотря по происхожденію, если только внѣшній видъ казался нѣсколько измѣненнымъ. Необходима была (да и теперь еще оказывается излишней) крайне старательная критика, чтобы устранить всё происшедшія отъ этого неясности въ указаніяхъ древнихъ писателей.

Металлургія у древнихъ народовъ ¹⁾).

Уже въ древнѣйшихъ документахъ культурныхъ народовъ (египтянъ, евреевъ, индусовъ и проч.) мы наталкиваемся на основательное знакомство послѣднихъ съ обработкой разныхъ металловъ. Учителями этого искусства

¹⁾ См. слѣдующія сочиненія: R. Andree, Die Metalle bei den Naturvölkern (1884). Beck, Gesch. des Eisens (1891). O. Schrader, Sprachvergleichung und Urgeschichte (1883), также разныя статьи К. В. Hofmann'a.

являются у менѣе древнихъ культурныхъ націй мнѣшескія личности, какъ напр. у грековъ Прометей, Кадмъ и проч. Если переводъ словъ, обозначающихъ въ Вѣтхомъ Заветѣ металлы, вѣренъ, то приходится заключить, что евреи знали шесть металловъ: золото, серебро, мѣдь, желѣзо, свинецъ и олово. Съ достовѣрностью это можно сказать о четырехъ первыхъ, которые встрѣчаются въ природѣ въ свободномъ видѣ и легко могутъ быть добываемы. Въ древнѣйшемъ памятникѣ эти четыре металла находятся въ только что указанномъ порядкѣ.

Название «металлы», по Плинію, происходитъ отъ того, что эти тѣла никогда не встрѣчаются въ разрозненномъ видѣ, а только жилами, μέταλλα ¹⁾). Характерными признаками металла уже въ старину считали его блескъ, тягучесть и твердость. Касательно образованія металловъ и рудъ внутри земли древніе строили предположенія самаго фантастическаго свойства; основываясь на авторитетномъ указаніи Аристотеля, они полагали, что металлы образуются отъ доступа воздуха во внутренность земли, и соответственно этому думали, что на мѣстѣ извлеченныхъ рудъ вырастаютъ новыя.

Нѣкоторые металлургическіе процессы были хорошо извѣстны съ вѣшней стороны грекамъ и еще лучше римлянамъ; такъ, напр., мы у Диоскорида, Плинія и позднѣйшихъ писателей находимъ довольно подробныя данныя о добываніи и выплавкѣ рудъ, но не замѣчаемъ ни малѣйшей попытки къ уясненію совершающихся при этихъ операціяхъ химическихъ процессовъ.

Благородные металлы, золото и серебро, постоянство которыхъ въ огнѣ не ускользнуло отъ вниманія древнихъ, были извѣстны и высоко цѣнными уже въ самыя раннія доисторическія времена: это обстоятельство объясняется ихъ нахожденіемъ въ чистомъ видѣ и легкостью ихъ обработки ²⁾). Чрезвычайная тягучесть золота возбуждала изумленіе въ древнихъ и дала возможность раннему появленію способа золоченія предметовъ, покрываніемъ

¹⁾ У Геродота μέταλλον означаетъ рудникъ.

²⁾ Золотые прииски Нубіи (египетское обозначеніе золота, нуб, вѣроятно происходитъ отъ названія этой страны) весьма дѣятельно эксплуатировались египтянами. По указаніямъ Агатархиды и Діодора Сикулуса, читаемымъ не безъ сочувствія къ тяжелому труду рабовъ, выполнявшихъ эту работу, тонко измельченная золотосодержащая руда промывалась, а тяжелые остатки подвергались сплавлению. При Рамзесѣ II эти рудники будто бы давали ежегодно на 1125 милліоновъ рублей золота. Богатая страна Офиръ, изъ которой финикійцы получали этотъ драгоценный металлъ, розыскивается въ Индіи, въ Мидіанѣ (Аравія), или на восточномъ берегу Африки. Эта же дѣятельная торговая нація раскрыла передъ греками первый золотой приискъ на островѣ Thasos.

ихъ тонкими листочками металла. Позднѣе изученный методъ золоченія путемъ амальгамациі считался во времена Плинія уже давно извѣстнымъ.

Во II в. до Р. X. мы встрѣчаемъ первыя данныя ¹⁾ о купеляціонномъ методѣ, при помощи котораго золото очищается отъ примѣсей. Эта операція сходна съ методомъ обработки свинца (золотая пыль плавится въ теченіе нѣсколькихъ дней со свинцомъ и поваренной солью). Во времена Плинія былъ также извѣстенъ способъ очищенія золота помощью ртути.

Серебро, которое дѣятельные финикіане доставляли другимъ культурнымъ народамъ вѣроятно изъ Арменіи или изъ Испаніи, гдѣ и теперь еще находятся богатыя серебряныя руды, очищалось, по сообщеніямъ Страбона (слѣдовательно къ началу нашего лѣтосчисленія), тѣмъ же способомъ, что и золото, т. е. сплавленіемъ со свинцомъ. Отдѣленіе золота отъ серебра до нашей эры, кажется, не было извѣстно; по крайней мѣрѣ Архимедъ, судя по извѣстному разсказу ²⁾, не умѣлъ отдѣлять эти два металла другъ отъ друга. Изъ указаній Плинія однако слѣдуетъ, что въ его время былъ выработанъ родъ цементационнаго метода, который, вѣроятно, заключался въ обрабатываніи серебро-содержащаго золота поваренной солью и квасцовымъ сланцомъ.

Впрочемъ, сплавъ золота съ серебромъ считался въ древности совершенно особымъ металломъ и назывался египтянами *aes*, а греками *ἤλεκτρος* (въ отличіе отъ него, янтарь названъ *τὸ ἤλεκτρον*). Отсюда тоже слѣдовало бы заключить, что способъ отдѣленія обоихъ металловъ не былъ извѣстенъ древнимъ народамъ.

Данныя о мѣди (называлась рудой: *χαλκός*, *aes*) ³⁾, извѣстной съ самой глубокой древности, часто относятся къ ея сплавамъ съ другими металлами, главнымъ образомъ къ бронзѣ, которая, какъ извѣстно, очень рано нашла примѣненіе въ производствѣ оружія, украшеній и домашней утвари. Примѣненіе мѣди къ различнымъ цѣлямъ практиковалось повсюду еще въ доисторическія времена; оно какъ бы напрашивалось само собою, потому что мѣдь въ нѣкоторыхъ мѣстахъ, напр. въ Египтѣ, встрѣчалась въ чистомъ металлическомъ видѣ, или же легко выплавлялась изъ малахита и тому подобныхъ мѣдныхъ рудъ. Всѣ вышеназванные культурные народы

¹⁾ Они исходятъ отъ Агартіда и помѣщены у Діодора.

²⁾ Архимеду поручено было опредѣлить, содержитъ ли корона царя Гіерона серебро и сколько именно. Онъ предпринялъ рѣшеніе этой задачи путемъ установленія удѣльнаго вѣса, т. е. путемъ физическимъ, а не химическимъ.

³⁾ Латинское *aes* имѣетъ тотъ же корень, что и санскритское обозначеніе руды *ayas*; позднѣйшее обозначеніе *surgum* для мѣди есть сокращеніе отъ *aes surgium*, каковое названіе дано мѣди, вслѣдствіе ея находженія на островѣ Кипрѣ.

были знакомы съ бронзой раньше, нежели знали способъ получения другой ея составной части, металлическаго олова. Въ письменныхъ памятникахъ древнихъ египтянь нигдѣ объ оловѣ не упоминается. О плавильныхъ процессахъ, помощьюъ которыхъ получалась эта «руда» древнихъ, тоже не сообщается ничего опредѣленнаго.

Жельзо, способъ получения и обработки котораго также найденъ въ древнѣйшія времена ¹⁾ (хотя позже мѣди и бронзы), приготовлялось въ плавильныхъ печахъ; болѣе подробныхъ свѣдѣній объ этомъ процессѣ древніе писатели не даютъ ²⁾. Руды, употреблявшіяся для выплавки жельза, были, какъ слѣдуетъ полагать, жельзняки—бурый и магнитный. Мнѣніе, будто въ древности употреблялось метеорное жельзо, ничѣмъ не доказано, да оно и не правдоподобно. Калить жельзо научились очень рано (въ древнемъ Египтѣ). Во времена Плинія замѣтили нежелательное свойство жельза, называемое ломкостью; замѣчено также его свойство пріобрѣтать временную притягательную способность, при соприкосновеніи съ магнитомъ.

Свинець ³⁾ тоже былъ извѣстенъ уже въ глубокой древности. Въ особенно большомъ количествѣ онъ добывался и утилизировался греками и римлянами. О плавильныхъ процессахъ, предпринимаемыхъ въ данномъ случаѣ, вѣроятно на рейбергахъ, мы знаемъ мало, такъ какъ относящіеся сюда описанія Плинія страдаютъ неясностью. Зато мы имѣемъ достаточныя указанія на употребленіе свинца для водопроводныхъ трубъ, аспидныхъ досокъ, монеть и проч. Хорошо былъ извѣстенъ способъ сплавки предметовъ свинцомъ или его сплавомъ съ оловомъ. Такъ какъ изъ свинца готовилась и кухонная посуда, то часто замѣчалось появленіе свинцовой болѣзни; тѣмъ не менѣе этотъ металлъ употреблялся и для врачевныхъ цѣлей.

Олово, какъ показываютъ новыя раскопки египетскихъ могилъ, уже въ древности получалось въ довольно чистомъ видѣ и примѣнялось для разныхъ цѣлей. Римляне называли его *plumbum candidum* ⁴⁾, въ

¹⁾ По указаніямъ Лелсія, жельзо употреблялось египтянами уже за пять тысячъ лѣтъ и служило преимущественно для приготовления твердыхъ инструментовъ, тогда какъ изъ бронзы готовилась утварь всякаго рода.

²⁾ Древнеримскія плавильныя печи съ ихъ атрибутами вырыты недавно близъ Эйзенберга, въ Шфальцѣ.—Форма египетскихъ печей, служившихъ для выплавки жельза, можетъ быть приблизительно опредѣлена изъ надписей и т. п. Замѣчательно тотъ фактъ, что форма древнеегипетскихъ выдувальныхъ мѣховъ по сію пору сохранилась въ странахъ Внутренней Африки.

³⁾ Ср. К. В. Hofmann: *Das Blei bei den Völkern des Altertums* (1885).

⁴⁾ Слово «*Stannum*», служащее теперь для обозначенія олова, во времена Плинія, кажется, означало сплавъ олова со свинцомъ или веркблей. Сомнительно

отличіе отъ свинца, *plumbum nigrum*. Сплавъ олова со свинцомъ, какъ уже упомянуто, имѣлъ большое значеніе въ качествѣ «припоя». Еще древнѣе и важнѣе примѣненіе бронзы ¹⁾, которая встрѣчается уже у наиболѣе древнихъ культурныхъ народовъ.

Цинкъ ²⁾, какъ металлъ, въ древности не былъ извѣстенъ; зато знали его сплавы съ мѣдью (*χαλκός, δραχάλκος*), которые имѣли чрезвычайно обширное примѣненіе.

Латунь, о которой впервые упоминаетъ Аристотель, какъ о «рудѣ Моссинёковъ» (отсюда, вѣроятно, возникло слово *Mössing*), долгое время принималась за мѣдь, окрашенную въ желтый цвѣтъ сплавленіемъ ея съ землей «*cadmia*» ³⁾, и лишь гораздо позднѣе была признана сплавомъ. Измѣненіе цвѣта мѣди, въ зависимости отъ опредѣленныхъ примѣсей, играло важную роль въ алхимическомъ періодѣ, въ вопросѣ о превратимости металловъ.

О ртути имѣются первыя свѣдѣнія у Теофраста (за 300 л. до Р. Х.), который называетъ ее «жидкимъ серебромъ» и указываетъ на способъ ея полученія изъ киноваря, помощью мѣди и уксуса.

Диоскоридъ описываетъ полученіе ртути (которую онъ впервые называетъ *ծրάργυρος*) изъ киноваря и желѣза, т. е. путемъ обыкновеннаго «избирательнаго» средства, но онъ не дѣлаетъ, однако, ни малѣйшей попытки къ объясненію процесса. Для производства этихъ операций пользовались крайне несовершеннымъ перегоннымъ аппаратомъ. Плиній упоминаетъ о чисткѣ этого металла, путемъ продавливанія черезъ кожу, и указываетъ также на его ядовитыя свойства. Отъ вниманія древнихъ также не ускользнула измѣняемость другихъ металловъ, особенно золота, отъ дѣйствія ртути (ср. выше). Витрувій даетъ даже подробное

также, чтобы *κασσίτερος*, встрѣчаемое въ Плидѣ, обозначало металлическое олово. Также недостоверно еще извѣстно, откуда финиціане добывали этотъ металлъ (или его сплавъ): изъ Индіи ли, съ которой они имѣли торговыя сношенія, или же изъ Британіи и Иберіи. Созвучіе санскритскаго слова «*kastira*» съ *κασσίτερος* приводится въ качествѣ аргумента въ пользу перваго предположенія (Ср. «*Kosmos*» А. Гумбольдта II, стр. 409).

¹⁾ Это названіе, вызвавшее много спорныхъ толкованій, по мнѣнію К. В. Hofmann'a, исходитъ вѣроятно отъ заимствованнаго изъ персидскаго слова *brass*, означающаго сплавъ. Мнѣніе, распространенное уже во времена Плинія, будто «бронза» исходитъ отъ (*aes*) *Brundisium*, кажется невѣроятнымъ.

²⁾ Ср. статью К. В. Hofmann'a въ *Zeitschr. für Berg-und Hüttenwesen*, т. 41, №№ 46—51.

³⁾ «*Cadmia*» уже за 300 лѣтъ до Р. Х. перевозилась, какъ лечебное средство; это слово означаетъ печныя выломки (окись цинка) или также руду, богатую цинкомъ. По мнѣнію К. В. Hofmann'a есть вѣроятіе, что слово *Galmei* произошло отъ *cadmia*.

наставленіе, какъ помощью ртути вновь получить золото изъ изношенныхъ вышитыхъ платьевъ.

О нѣкоторыхъ металлическихъ соединеніяхъ, бывшихъ извѣстными въ древности, будетъ сообщено ниже.

Начала технической химіи у древнихъ.

Производство стекла. Искусство приготовленія стеклянной посуды ведетъ свое начало изъ Китая и изъ Египта, гдѣ оно долгое время сосредоточивалось въ Фивахъ. Оттуда оно перешло къ финикіянамъ и другимъ народамъ Востока и, судя по даннымъ, лишь въ V до Р. X. — къ грекамъ. Первое опредѣленное указаніе на способъ приготовленія стекла, путемъ сплавленія соды съ пескомъ, находится у Плинія ¹⁾. Со способомъ искусственнаго окрашиванія стеколъ, помощью металлическихъ окисловъ, ознакомились очень рано. Разнообразіе древнеегипетскихъ стеклянныхъ издѣлій заставляетъ думать, что это производство стояло на чрезвычайно высокой ступени развитія: были извѣстны способы приготовленія эмалей и искусственныхъ драгоценныхъ камней. По указаніямъ Плинія, древніе умѣли дѣлать имитациі берилла, опала, сапфира, бирюзы, аметиста и проч., а также отличать таковыя отъ настоящихъ драгоценныхъ камней (на основаніи ихъ большей мягкости и легкости).

Знакомство съ стекляннымъ производствомъ заставляетъ во всякомъ случаѣ допустить, что древніе были знакомы съ содой и поташемъ. Сода находилась въ качествѣ природнаго продукта въ нѣкоторыхъ озерахъ (въ Македоніи, Египтѣ), а поташъ уже въ древнія времена получался выщелачиваніемъ растительной золы, а по Діоскориду — также сжиганіемъ виннаго камня. Вслѣдствіе аналогичныхъ дѣйствій соды и поташа, ихъ часто смѣшивали ²⁾. Обѣ эти соли находили обширное примѣненіе въ производствѣ мыла и употреблялись также для непосредственнаго мытья тканей, для чистки шкуръ, зубовъ (богатая поташемъ табачная зола и теперь еще служить для тѣхъ же цѣлей) и какъ примѣсь къ лекарствамъ. Наконецъ, растительная зола славится въ качествѣ хорошаго удобрительнаго матеріала, подобно селитрѣ.

Гончарному искусству слѣдуетъ приписать по меньшей мѣрѣ такой же древній возрастъ, какъ обработкѣ благородныхъ металловъ и

¹⁾ Образованіе стекла было наблюдено случайно въ Египтѣ, когда къ выплавлявшемуся золотоносному песку была прибавлена сода, въ качествѣ флюса.

²⁾ Еврейское слово «neter» означаетъ вѣроятно соду. Латинскій терминъ «nitrum» употребляется Плиніемъ для обѣихъ щелочныхъ солей. Названіе Alkali исходитъ отъ арабовъ.

производству стекла. Уже древніе египтяне умѣли покрывать простую глиняную посуду пестрой эмалью. Въ позднѣйшія времена керамическое искусство процвѣтало у этрусковъ и въ нѣкоторыхъ городахъ Южной Итали и Малой Азіи. Фарфоръ, изобрѣтенный и примѣненный китайцами, былъ совершенно неизвѣстенъ древнимъ народамъ.

Приготовленіе мыла. Небезынтереснымъ является тотъ фактъ, что уже въ древности практиковался такой довольно сложный процессъ органической химіи, какъ обмыливаніе жировъ посредствомъ щелочей, въ видахъ полученія мыла. Изъ показаній Плинія можно заключить, что въ Галліи и Германіи готовили мыло изъ животнаго жира и щелока, которому придавали ѣдкія свойства прибавленіемъ извести. Различали даже твердое и мягкое мыло, смотря по тому, что входило въ его составъ—сода или поташъ. Поташъ получался въ Галліи изъ прибрежныхъ растений ¹⁾.

Красильное искусство также принадлежитъ къ числу тѣхъ, въ которыхъ египтяне, лидійцы, финикіяне и евреи достигли высокой степени совершенства; такъ, имъ были извѣстны способы фиксированія нѣкоторыхъ красокъ на тканяхъ помощью протравъ, среди которыхъ важную роль играли квасцы ²⁾. Окрашиваніе пурпуромъ доведено было финикіянами до совершенства. Плиній знаетъ о примѣненіи краски краппа, также орсели (гетулійскаго пурпура). Индиговая синь служила, кажется, больше для живописи, нежели для крашенія тканей; кромѣ нея, въ качествѣ живописныхъ красокъ употреблялись минеральныя вещества, какъ напр., во времена Плинія, свинцовыя бѣлила, киноваръ, сурикъ, смальта ³⁾, ярь мѣдянка, окись желѣза, сажа. Последняя, въ смѣси съ камедью, служила также въ качествѣ чернилъ. Главной составной частью древне-египетскихъ румянъ mesdem, имѣвшихъ чрезвычайно широкое примѣненіе, по изслѣдованіямъ ⁴⁾ новѣйшаго времени, былъ сѣрнистый свинецъ (свинцовый блескъ), а не природная сѣрнистая

¹⁾ На основаніи изслѣдованій К. В. Hofmann'a оазывается сомнительнымъ, чтобы sapo Римлянъ означало мыло, а не какую-либо протраву для волосъ.

²⁾ Подъ *stipticis* или *alumen* древнихъ въ общемъ подразумѣваются вещества съ вяжущими свойствами: въ большинствѣ случаевъ они обозначаютъ квасцы, которые, въ виду ихъ полученія изъ квасцовога сланца, часто содержали въ себѣ примѣсь желѣзнаго купороса.

³⁾ Дэви доказалъ присутствіе кобальта въ античныхъ стеклахъ и предположилъ, что для ихъ приготовленія служила смальта. По указанію Фуке (*Compt. rend.* 108, 325), египетскія стекла содержатъ въ качествѣ красящаго вещества только окись мѣди. Тѣмъ не менѣ въ новѣйшее время снова доказано присутствіе кобальта въ краскахъ египетскихъ фигуръ (К. В. Hofmann).

⁴⁾ Собраны и критически освѣщены К. В. Hofmann'омъ.

сурьма, какъ думали раньше. Mesdem считалось также весьма цѣннымъ лекарствомъ.

Употребленіе сурьмяныхъ препаратовъ относится къ позднѣйшимъ временамъ. Сѣрномышьяковыя соединенія, реальгаръ и аурипигментъ. употреблялись и какъ краски, и какъ лекарства, хотя ихъ ядовитыя свойства были не безызвѣстны. Короче говоря, древнимъ было доступно значительное количество красящихъ химическихъ соединеній и нѣкоторыя изъ нихъ являются древнѣйшими химическими препаратами, изготовленными фабричнымъ способомъ.

Нѣкоторые изъ этихъ искусственныхъ препаратовъ примѣнялись въ медицинѣ, о чемъ уже выше было упомянуто. Хотя въ данномъ случаѣ можетъ быть рѣчь развѣ только о первыхъ проблескахъ фармацевтической химіи, тѣмъ не менѣе связь химіи съ фармаціей проявилась уже очень рано, какъ напр. у египтянъ, которые впервые примѣняли химическіе препараты для врачебныхъ цѣлей; такъ, они пользовались ярь мѣдянкой, свинцовыми бѣлилами, свинцовымъ глетомъ, квасцами, содой, селитрой и проч. для приготовления разныхъ мазей и другихъ медикаментовъ. Во времена Діоскорида практиковалась въ широкихъ размѣрахъ фабрикація свинцовыхъ пластырей изъ глета и масла. Желѣзная окалина была очень старымъ цѣлебнымъ средствомъ, употребленіе котораго было введено еще Эскулапомъ. Сѣра и мѣдный купоросъ, содержавшій желѣзо (Chalcanthum), употреблялись въ медицинѣ еще до начала нашей эры, тогда какъ столь важные сурьмяные и ртутные препараты начинаютъ появляться лишь въ алхимическомъ періодѣ.

Большинство названныхъ здѣсь соединеній употреблялось древними и для другихъ цѣлей, какъ для нѣкоторыхъ уже было указано; продуктъ сгорания сѣры служилъ для куренія (Гомеръ), для чистки тканей, консервирования вина, разрушенія непрочныхъ красокъ (Плиніи); мѣдный купоросъ и квасцы примѣнялись въ красильномъ дѣлѣ и т. д.

Въ заключеніе нашего обзора химическихъ свѣдѣній древнихъ народовъ, укажемъ еще на одно тѣло, очень рано получившее практическое примѣненіе; мы говоримъ объ извести, которая обжигалась уже въ глубокой древности и послѣ гашенія служила для приготовления известковаго раствора для построекъ, равно какъ для приданія ѣдкихъ свойствъ содѣ, какъ уже было упомянуто.

Изъ кислотъ древніе знали раньше всего уксусную ¹⁾, въ формѣ

¹⁾ О растворяющей силѣ уксуса древніе народы имѣли самыя фантастическія представленія, какъ явствуетъ изъ согласныхъ сообщеній Ливія и Плутарха, по которымъ Ганнибалъ, при переходѣ черезъ Альпы, устранилъ съ своего пути скалы при помощи уксуса. Напомнимъ также о рассказѣ Плинія, по которому Клеопатра

сырого виннаго уксуса, и подозрѣвали присутствіе этой кислоты во всѣхъ кислыхъ растительныхъ сокахъ. Минеральныя кислоты, столь важныя для химической техники, были открыты лишь въ слѣдующемъ періодѣ.

Изъ другихъ органическихъ соединений къ началу нашей эры, и пожалуй даже раньше, были извѣстны: крахмалъ ¹⁾ (пшеничный), нѣкоторые жирныя масла сѣмянъ и плодовъ (очищавшихся отъ масла путемъ выжиганія или вывариванія водою), горное масло (нефть), также скипидаръ, получавшійся перегонкой сосновой смолы въ весьма несовершенныхъ аппаратахъ ²⁾.

Изъ жирныхъ маселъ были извѣстны и часто примѣнялись оливковое, миндальное, касторовое и др.; первое, напр., служило для экстрагирования пахучихъ веществъ изъ цвѣтковь, листьевъ и проч. Замѣтную роль

во врачеваніи дѣлѣ играли животныя жиры; между прочимъ, достойно внимания указаніе Плинія на частое примѣненіе въ древности шерстяного жира, который вновь приобрѣлъ значеніе въ настоящее время и извѣстенъ подъ названіемъ ланолина. Тростниковый сахаръ, какъ видно. Плинію не былъ извѣстенъ. Часто встрѣчаются у него указанія на существованіе асептическихъ ядовъ (алкалоидовъ) и на ихъ замѣчательныя дѣйствія.

Вѣдѣнія о броженіи, образующіяся при бродильныхъ процессахъ (при приготовленіи вина, пива, хлѣба), каковы спиртъ, углекислота и проч., оставались для древнихъ совершенно неизвѣстными. Хотя они и замѣчали тутъ, какъ и въ другихъ случаяхъ (напр. при выдѣленіи природныхъ газовъ), появленіе воздухообразнаго тѣла, задерживающаго дыханіе, а иногда даже дѣйствующаго смертельно, тѣмъ не менѣе они были далеки отъ мысли считать этотъ газъ чѣмъ-либо отличнымъ отъ атмосфернаго воздуха.

Этотъ недостатокъ наблюдательности, это нерасположеніе къ коренному изслѣдованію явленій и даже нѣкотораго рода нетерпимость къ естественнымъ процессамъ составляютъ характерную черту въ методѣ изученія природы древними. Въмѣсто того, чтобы экспериментировать надъ продуктами природы, они прибѣгали къ умышленнымъ спекуляціямъ всякаго рода. На почвѣ черезчуръ поверхностныхъ наблюденій возникали взгляды, которые, будучи высказаны авторитетными лицами, приобрѣтали силу

увѣряла, что она можетъ съѣсть объѣмъ стоимостью въ миллионъ сестерцій, въ подтвержденіе чего она растворила въ уксусѣ драгоцѣнныя жемчужины, съ цѣлью проглотить этотъ растворъ.

¹⁾ Зрѣлокъ, названный такъ, вслѣдствіе его фабрикаціи безъ помощи жернововъ; способъ его полученія описанъ Dioscoridemъ.

²⁾ Первое описаніе *destillatio per descensum* находится у Aesculap (Ed. Aldina fol. 10³).



научныхъ истинъ. Въ самомъ дѣлѣ: чѣмъ инымъ, если не крайнимъ отсутствіемъ наблюдательности, можно объяснить, напр. утверженіе Аристотеля. будто сосудъ, наполненный пепломъ, вмѣщаетъ въ себѣ такое же количество воды, какъ сосудъ пустой! Дальнѣйшей иллюстраціей легковѣрности того времени можетъ служить высказанное Плиніемъ и раздѣлявшееся всѣми убѣжденіе, будто воздухъ превратимъ въ воду и обратно, далѣе,—что изъ воды образуется земля и что такимъ именно путемъ образовался горный хрусталь. Предположеніе о превращеніи воды въ землю часто возникало съ новой силой и господствовало, нѣдѣлями вплоть до новаго времени. Къ этому пункту, бывшему предметомъ важныхъ споровъ, мы еще вернемся.

Періодъ алхиміи.

Во введеніи мы назвали Египеть родиной алхимическихъ стремленій. Особенно дѣятельной, въ смыслѣ развитія и распространенія послѣднихъ, оказалась Александрійская академія въ первые вѣка нашей эры. Посредницей и носительницей алхимическихъ идей эта академія стала главнымъ образомъ ко времени распада Западной Римской имперіи. Попытки превращенія неблагородныхъ металловъ въ благородные явились результатомъ поверхностныхъ наблюденій, давшихъ поводъ къ увѣрованію въ превратимость металловъ. Къ случайнымъ наблюденіямъ этого рода относится выдѣленіе мѣди изъ рудничной воды, скоплавшейся въ мѣдныхъ копяхъ, и осажденіе того же металла на желѣзныхъ инструментахъ. Что же было естественнѣе, какъ принять это явленіе за превращеніе желѣза въ мѣдь! Для полученія изъ мѣди золота или серебра казалось достаточнымъ превратить ее въ желтые или бѣлые сплавы при помощи землистыхъ веществъ (галмей, мышьяковый камень). Наконецъ, полученіе золота и серебра изъ ихъ амальгамъ и свинцовыхъ сплавовъ, послѣ удаленія ртути и свинца, разсматривалось какъ новое добываніе этихъ благородныхъ металловъ. Эти обстоятельства, усилившія вѣру въ возможность облагораживанія металловъ, основывались съ одной стороны на грубомъ самообманѣ наблюдателей, а съ другой—на злоупотребленіяхъ ловкихъ аферистовъ. Впрочемъ, рядомъ съ этими печальными явленіями, въ этомъ періодѣ впервые стала замѣтной склонность къ приведенію химическихъ фактовъ въ одну общую теоретическую систему.

Корень неудержимаго стремленія алхимиковъ къ облагораживанію металловъ и ихъ многочисленныхъ попытокъ въ этомъ направленіи кроется въ томъ, именно, способѣ, которымъ они старались уяснить составъ металловъ. Первые начала экспериментальнаго направленія, возникшія одновременно съ наступленіемъ алхимическаго періода, были еще очень несовершенны; тѣмъ не менѣе они обнаруживаютъ уже существенный

шагъ впередъ, въ сравненіи съ господствовавшимъ раньше исключительно дедуктивнымъ методомъ, плоды котораго выражались, главнымъ образомъ, въ составленіи мистическихъ теорій мірозданія и т. п. Немногія наблюденія, имѣвшіяся въ распоряженіи тогдашнихъ химиковъ, оставались разрозненными и лишенными всякой духовной связи.

Слабость попытокъ къ уясненію природныхъ явленій путемъ индуктивнымъ замѣчается и въ алхимическомъ періодѣ; это обстоятельство объясняется господствомъ аристотелевскихъ идей, которыя, будучи уснащены неоплатонической философійю, поработали умы въ продолженіе почти всего средневѣкового періода. Даже христіанская теологія должна была вступить въ компромиссъ съ этой системой и результатомъ соединенныхъ трудовъ ихъ обѣихъ явилась схоластика, наложившая свою печать на всѣ умственные стремленія того времени и тормозившая ихъ свободное развитіе. Выше уже было указано на сродство алхимическихъ тенденцій съ аристотелевскою философійю.

Алхимическій періодъ ограничиваютъ съ одной стороны первымъ опредѣленно выразившимся появленіемъ алхимическихъ воззрѣній (IV вѣкъ), а съ другою—смѣлою попыткой Парацельза подчинить химію медицинѣ (начало XVI вѣка). Такое ограниченіе является естественнымъ, потому что въ продолженіе всего указанного періода чувствуется одинъ общій основной тонъ, характеризующій всѣ относившіеся къ химіи вопросы; это, именно, идея облагораживанія металловъ. Вѣра въ выволнимость этой идеи такъ твердо держалась въ теченіе цѣлыхъ столѣтій, что почти всѣ посвящавшіе свои силы химіи, какъ и тѣ, которые не имѣли къ ней никакого призванія, неутомимо стремились къ этой страстно желанной цѣли съ полной надеждой на успѣхъ.

Раннее присоединеніе къ алхимическимъ тенденціямъ астрологическаго и каббалистическаго вздора достаточнымъ образомъ характеризуетъ вырожденность этихъ тенденцій.

Съ наступленіемъ новаго ятрохимическаго періода алхимія отнюдь не прекращала еще своего существованія, но она отступила передъ той химіей, которая все болѣе и болѣе повертывала на научный путь. Хотя она по временамъ и оказывала еще замѣтное вліяніе на химиковъ, и даже на наиболѣе выдающихся, но на главное направленіе, которое приняла химическая наука со временъ Бойля, алхимическія фантазіи болѣе не вліяли. Тѣмъ не менѣе нельзя обойти совершеннымъ молчаніемъ состояніе алхиміи за послѣднія четыре столѣтія и мы дадимъ его краткій обзоръ, въ видѣ приложенія къ настоящей главѣ.

Общая исторія алхиміи ¹⁾.

Начало и первое появленіе алхимических стремленій ²⁾.

Источники, доставлявшіе пищу вѣрѣ въ превратимость металловъ и разившіеся съ теченіемъ столѣтій въ широкіе потоки самыхъ грубыхъ заблужденій, ведутъ свое начало съ глубокой древности. Точныя указанія въ данномъ случаѣ не возможны, такъ какъ тутъ стоишь лицомъ къ лицу съ мифическими и мистическими преданіями, а первыя историческія данныя тоже довольно смутны и скудны. У разныхъ народовъ попадаются несомнѣнные признаки того факта, что алхимія почиталась ими, какъ таинственная наука.

Если принять во вниманіе значеніе древняго Египта, какъ центра высшей культуры того времени вообще и химическаго искусства въ частности, то не будетъ ничего удивительнаго въ томъ, что древнѣйшія достовѣрныя извѣстія объ алхиміи проистекають оттуда. Египетскіе источники, сохранившіеся отчасти въ Лейденскомъ папирусѣ (III в. по Р. Х.), отчасти въ сочиненіяхъ александрійцевъ (отъ III до VII в. по Р. Х.), являются самыми важными вспомогательными средствами для обнаруживанія историческаго происхожденія алхиміи; алхимія средневѣковаго періода сохранила въ себѣ нѣкоторыя слѣды тѣхъ ученій и практическихъ наставленій, которыя заключаются въ этихъ сочиненіяхъ.

Въ первые вѣка нашей эры пользовалась всеобщимъ распространеніемъ легенда о томъ, какъ демоны снесли съ неба на землю, между прочими знаніями, искусство облагораживанія металловъ. По указаніямъ Зосимы изъ Панополиса, таинственная книга, обучавшая этому искусству, называлась *χημεία*, а само искусство—*χημεία*. Этотъ мифъ беретъ свое начало, по всей вѣроятности, изъ другого, очень сходнаго съ нимъ, сохранившагося въ книгѣ апокрифовъ Геноха; даже въ книгѣ Бытія уже встрѣчаются нѣкоторыя намеки на него. Позднѣйшіе алхимики даже

¹⁾ Ср. Корр, *Gesch. d. Chemie* I, 40 и сл. II, 141 и сл.; даже, его сочиненіе: *Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit* (1886).

²⁾ Ср. въ особенности М. Berthelot: *Les origines de l'alchimie* (1855) и *Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du moyen-âge* (1889); даже, Н. W. Schäfer: *die Alchemie. Ihr ägyptisch-griechischer Ursprung* и т. д. (1887). М. Бертелло принадлежитъ великая заслуга изданія и критической разработки древнихъ алхимическихъ сочиненій (напр. Лейденскаго папируса, греческихъ и арабскихъ рукописей). Въ новѣйшее время онъ въ союзѣ съ филологами издалъ: „*Collection des anciens Alchimistes Grecs*“ и „*La chimie en moyen-âge*“.

склонны были относить возникновение алхимии къ допотопнымъ временамъ, полагая, что древнѣйшій возрастъ сообщить ихъ искусству еще болѣе обаятельный характеръ. Ссылаясь на мѣста изъ св. Писанія, они причисляли къ своимъ единомышленникамъ разныя библейскія личности, какъ напр. Моисея и сестру его Миріамъ, апостола Іоанна и т. п. Если могли давать вѣру подобнымъ розказнямъ, возникавшимъ уже въ средніе вѣка, то нѣтъ ничего удивительнаго въ томъ, что долгое время держались въ силѣ тѣ преданія о происхожденіи алхиміи, которыя имѣли свое начало въ глубокой древности.

Первая личность, съ именемъ которой обыкновенно связываютъ начало алхиміи, есть Гермесъ Трисмегистосъ (трижды величайшій ¹⁾). Преданіе приписываетъ ему составленіе книгъ по священному искусству и онъ вообще почитается, какъ изобрѣтатель всѣхъ искусствъ и наукъ. Любимыя выраженія того времени: герметика, герметическія писанія, герметическое искусство ²⁾ и т. п. связаны съ именемъ этой чисто мѣфической личности и держались вплоть до нашего столѣтія.

Въ Египтѣ, во время римскаго владычества, въ честь этого Гермеса воздвигались колонны, на которыхъ гравировались іероглифами алхимическіе рецепты.

Кто же былъ этотъ Гермесъ? Судя по преданіямъ древности, въ немъ несомнѣнно слѣдуетъ искать олицетворенную идею силы древне-египетскаго божества Thot (син. Theuth), которое снабжалось змѣевиднымъ жезломъ, какъ символомъ разума; это божество было отождествлено греками съ ихъ богомъ Гермесомъ, а отсюда послѣднее названіе было перенесено на египетское божество ³⁾.

Алхимія, какъ божественное искусство, держалась въ строгой тайнѣ; ею занималась одна лишь жреческая каста и одни только царскіе сыновья могли быть посвящаемы въ тайны этого искусства. По мѣрѣ того, какъ укрѣплялось мнѣніе, что Египетъ своими богатствами обязанъ алхиміи, значеніе этого искусства все болѣе возрастало. Трудно установить, когда именно и въ какой степени становится замѣтнымъ вліяніе другихъ націй на алхимию египтянъ. Со стороны вавилонскихъ звѣздочетовъ несомнѣнно

¹⁾ Это имя впервые встрѣчается у греческаго писателя Тертуліана (въ концѣ II в. по Р. Х.), ср. Schäfer: Die Alchemie, стр. 4 и сл.

²⁾ Терминъ „спагирическое искусство“ (отъ *spāō* отдѣлять и *ἀγίζω* соединять) появляется лишь въ XVI столѣтіи.

³⁾ Въ качествѣ интереснаго подтвержденія этой идентичности должно быть рассматриваемо то обстоятельство, что въ надписяхъ храма, посвященнаго божеству Thot въ Дакке (у Нила), указаны три имени: Thot, Hermes и Mercurius, первое іероглифами, второе греческими, а третье латинскими буквами (Schäfer, стр. 7).

были попытки къ сліянію алхиміи съ астрологіей и магіей: гипотезы о взаимной зависимости между металлами, солнцемъ и планетами вообще—главнымъ образомъ древне-вавилонскаго происхожденія. По указанію неоплатоника Олимпіодора (въ V в. по Р. Х.), золото соотвѣтствуетъ солнцу, серебро—лунѣ, мѣдь—Венерѣ, желѣзо—Марсу, олово—Меркурію, свинець—Сатурну ¹⁾. Долгое время, до конца прошлаго столѣтія, металлы обозначались именами созвѣздій.

Въ первые вѣка нашей эры, какъ можно заключить изъ сочиненій Діоскорида, Плинія и гностиковъ, превратимость мѣди и ея рудъ въ серебро и золото считалось фактомъ ²⁾. Встрѣчающееся у писателей перваго вѣка «удвоеніе металловъ», играющее столь важную роль въ Лейденскомъ папирусѣ, тоже, кажется, указываетъ на превратимость металловъ. Обозначеніе этого искусства названіемъ «химія» появляется впервые въ IV вѣкѣ въ астрологическомъ трактатѣ Юлія Фирмикуса.

Количество данныхъ объ алхимическихъ стремленіяхъ съ этого времени все болѣе увеличивается. Нѣкоторыя изъ нихъ заключаются въ сочиненіяхъ alexandрійскихъ ученыхъ того времени Зосимы, Синезія, Олимпіодора; кромѣ нихъ, о распространенности алхиміи свидѣлствуютъ сочиненія нѣкоторыхъ псевдонимныхъ авторовъ, особенно Псевдо-Демокрита. Но историко-филологическая критика до сихъ поръ еще не можетъ установить съ точностью, когда именно эти сочиненія написаны: въ средніе вѣка не стѣснялись приписывать сочиненія лже-Демокрита и псевдо-Аристотеля самимъ знаменитымъ философамъ Демокриту и Аристотелю. Позднѣйшіе алхимики выдавали также подложныя рукописи за сочиненія Фалеса, Гераклита, Платона и т. п., дабы воспользоваться авторитетомъ этихъ лицъ для своихъ цѣлей.

Зосима изъ Панополиса, энциклопедическій писатель IV вѣка, почитаемый тогдашними и послѣдующими алхимиками, какъ одинъ изъ величайшихъ авторитетовъ, написалъ, будто бы, 28 книгъ, касающихся алхиміи, но отъ нихъ сохранились только жалкіе остатки. Его мистическіе рецепты отличаются крайней туманностью; тѣмъ не менѣе въ нихъ очень опредѣленно говорится о фиксированіи ртути, о тинктурѣ ³⁾, превращающей серебро въ золото, и о божественной водѣ (рапассе). У него встрѣчаются частыя ссылки на сочиненіе псевдо-Демокрита: *φουχά καί μυστήρια*. Картинный, полный таинственности языкъ Зосимы.

¹⁾ Уже у Галена встрѣчаются указанія на вліяніе планетъ на металлы.

²⁾ Алхиміей занимались и въ Китаѣ; тамъ превращеніе олова въ серебро, а серебра въ золото считалось неопровержимымъ фактомъ.

³⁾ Терминъ „mercurius philosophorum“, часто встрѣчаемый впоследствии, впервые былъ употребленъ Синезіемъ.

повидимому, имѣлъ руководящее вліяніе на сочиненія позднѣйшихъ александрійцевъ и средневѣковыхъ алхимиковъ.

Конецъ IV и начало V вѣка являются, повидимому, періодомъ полнаго расцвѣта алхимическихъ стремленій у александрійцевъ. Дошедшія до насъ сочиненія Синезія и Олимпіодора по алхиміи и магіи даютъ конечно очень смутное представленіе о состояніи химическихъ знаній того времени. Не трудно сообразить, какая масса цѣнныхъ для исторіи химіи трудовъ погубло съ разрушеніемъ серапеума, при паденіи эллинской культуры въ Египтѣ. Но знакомство съ химическими операціями и химическія знанія вообще не были уничтожены при этой катастрофѣ. благодаря развившимся до нея сношеніямъ между александрійцами и византійскими учеными: начиная съ VI вѣка. прикладная химія, къ которой могутъ быть причислены и алхимическія стремленія, нашла себѣ пріютъ въ Византіи. Да и въ самомъ Египтѣ химическія знанія не затерялись окончательно: они выказали свою живучесть тѣмъ, что содѣйствовали процвѣтанію нѣкоторыхъ отраслей промышленности, которыя безъ нихъ не могли бы развиваться. Наконецъ, и вѣра въ облагораживаніе металловъ укоренилась уже слишкомъ прочно для того, чтобы дать заглухнуть этому искусству приобрѣтенія богатствъ.

Алхимія у арабовъ. Зародыши химическаго знанія, скрытые въ головахъ немногихъ философовъ, достигли новаго расцвѣта въ VII вѣкѣ, благодаря арабамъ, наводнившимъ Египеть, въ качествѣ завоевателей. Казалось бы, отъ этихъ арабовъ слѣдовало скорѣе ожидать уничтоженія наукъ и искусствъ, нежели ихъ возрожденія. Замѣчательнѣе всего тотъ фактъ, что этотъ, въ началѣ чуждый всякимъ знаніямъ, народъ принялся за изученіе наукъ и довелъ ихъ до неимовѣрно высокой степени развитія въ то именно время, когда большинство другихъ странъ Европы стояло на низшихъ ступеняхъ культуры и всякая дѣятельность мысли была въ нихъ подавлена силою обстоятельствъ, созданныхъ переселеніемъ народовъ ¹⁾.

Слѣды перваго появленія арабовъ въ Египтѣ, гдѣ они уничтожили огнемъ нѣкоторыя литературныя сокровища, не давали повода предполагать подобную переměну въ ихъ образѣ мыслей; тѣмъ не менѣе они въ

¹⁾ Александръ Гумбольдтъ охарактеризовалъ значеніе арабовъ въ этомъ смыслѣ слѣдующими словами (Kosmos, II стр. 239): „Арабы, народъ семитическаго племени, разгоняють отчасти духъ варварства, цѣлыхъ два вѣка господствующій въ Европѣ, истощенной народными передвиженіями. Они снова возвращаются къ вѣчнымъ источникамъ греческой философіи; они не только содѣйствуютъ сохраненію научной культуры, но и расширяють ее и открывають новыя пути для изученія природы“.

очень короткое время сумѣли усвоить просвѣтительные элементы отъ подчиненныхъ имъ народовъ ¹⁾. Мы видимъ у нихъ, особенно послѣ покоренія Испаніи (къ началу VIII вѣка), много центровъ учености, куда въ послѣдующіе вѣка остальные европейскія страны (Франція, Италія, Германія) посылали цѣлыя отряды любознательныхъ людей для основательнаго изученія главнымъ образомъ медицины, математики и оптики.

Арабскія академіи въ Кордовѣ и другихъ испанскихъ городахъ усердно занимались также изученіемъ алхиміи, которая оттуда уже перешла въ другія страны Европы, гдѣ достигла своего полнаго развитія лишь въ XIII вѣкѣ.

Особенную извѣстность и преобладающее въ продолженіе всего средневѣкового періода значеніе приобрѣлъ врачъ и алхимикъ Дшафаръ, извѣстный въ странахъ Западной Европы подъ именемъ Гебера. О жизни его, относимой къ IX и X вѣку, ничего не извѣстно. Очень возможно также, что его порой смѣшивали съ его ученикомъ Дшабиромъ, уроженцемъ Тарса. Нельзя отрицать, что съ именемъ Гебера связана память о личности, сосредоточивавшей въ себѣ химическія знанія того времени, но недавно обнаруженными тщательными изслѣдованіями Бертело ²⁾ достовѣрно доказано, что многія латинскія сочиненія, приписываемыя Геберу, не могутъ принадлежать ему. Самая древняя изъ этихъ книгъ, „Summa perfectionis magisterii“, могла быть написана не раньше середины XIV столѣтія; еще къ болѣе позднему времени должны быть отнесены: „De investigatione veritatis“ и „De investigatione perfectionis metallorum“, подлинность которыхъ не подвергалась раньше никакому сомнѣнію. Вообще, всѣ приписываемыя Геберу сочиненія должны быть признаны апокрифическими. Дошедшія же до насъ арабскія рукописи, принадлежащія настоящему Геберу и ставшія извѣстными, благодаря трудамъ Бертело, заставляютъ думать, что ему до сихъ поръ приписывались такія знанія, которыхъ у него вовсе не было. Геберъ ближе всего стоитъ къ алхимикамъ греко-александрійской школы; въ его писаніяхъ проглядываетъ мистическій элементъ, какова, напр., вѣра во вліяніе звѣздъ на металлы. На приписываемую ему теорію металловъ (см. ниже) нѣтъ никакого опредѣленнаго указанія въ его сохранившихся

¹⁾ Укажемъ вкратцѣ на то важное участіе, которое принимали несторіанцы въ дѣлѣ сообщенія арабамъ научнаго духа и снабженія ихъ химико-практическими свѣдѣніями. На основаніи новѣйшихъ изслѣдованій Бертело и др. не существуетъ больше сомнѣнія въ томъ, что большинствомъ своихъ химическихъ знаній арабы были обязаны именно сирійской культурѣ.

²⁾ Ср. прим. 2 на стр. 21, также двѣ статьи Бертело въ *Revue des deux Mondes* за 1893 годъ (съ 15-го сентября и 1-го октября).

рукописяхъ. Изъ всего этого слѣдуетъ, что значеніе Гебера, какъ мнимаго автора латинскихъ сочиненій, должно быть отвергнуто: въ названныхъ сочиненіяхъ сосредоточены всѣ тѣ знанія, которыя накопились въ теченіе четырехъ—пяти вѣковъ, слѣдовавшихъ за Геберомъ.

Его послѣдователи, знаменитые арабскіе врачи Мазлема, Разесъ, Авиценна, Авензоаръ, Абуказесъ, Аверргоесъ и др., имѣли значительное вліяніе на развитіе медицины и фармаціи. Способствовали ли они существеннымъ образомъ развитію химіи, весьма сомнительно. Отмѣтимъ здѣсь какъ любопытный фактъ, что Разесъ считаетъ превратимость металловъ не подлежащей никакому сомнѣнію, тогда какъ Авиценна ее оспариваетъ.

Алхимія въ христіанскихъ странахъ Запада въ средніе вѣка.

Ученія египетскихъ, греческихъ и арабскихъ алхимиковъ мало по малу пробили себѣ дорогу во Францію, Италію и Германію. Византійскіе ученые, какъ напр. Михаилъ Пселъ, тоже вѣроятно не мало способствовали распространенію алхимическихъ идей. Первое, достовѣрно установленное появленіе алхимика въ Германіи, при дворѣ Адальберта Бременскаго (въ 1063 г.), о которомъ сообщаетъ Адамъ Бременскій, дѣйствительно указываетъ на вліяніе Востока: одинъ крещеный еврей Павелъ утверждалъ, что онъ изучилъ въ Греціи искусство превращенія мѣди въ золото; ему, кажется, удалось одурачить этого князя. За этимъ первымъ извѣстіемъ объ алхимическихъ стремленіяхъ въ Германіи слѣдуютъ опредѣленные сообщенія, лишь начиная съ XIII вѣка. Въ это время алхимія, благодаря громкимъ именамъ занимавшихся ею ученыхъ, достигла высокой степени процвѣтанія.

Превращеніе неблагородныхъ металловъ въ благородные, при содѣйствіи философскаго камня, составляло тотъ главный пунктъ, около котораго вращалась вся химическая наука того времени. По увѣреніямъ Викентія изъ Бовэ (въ первой половинѣ XIII вѣка), превратимость металловъ считалась неопровержимымъ фактомъ у такихъ лицъ, какъ Альбертъ Магнусъ, Роджеръ Бэко, Арнальдъ Вилланованусъ и Раймундъ Лулль. Дѣйтельность этихъ лицъ относится главнымъ образомъ къ XIII вѣку. Они утверждали, что философскій камень существуетъ и что онъ обладаетъ чудеснѣйшими свойствами. Ихъ научные взгляды граничили съ тѣми, которые проповѣдывались послѣдователями Аристотеля и греко-египетскими алхимиками. Къ этимъ главнѣйшимъ представителямъ химіи, принадлежавшимъ къ духовному званію, слѣдуетъ еще присоединить знаменитаго Тому Аквинскаго,

который хотя и не содѣйствовалъ существеннымъ образомъ развитію химіи, но неоднократно высказывался за непреложность идеи облагораживанія металловъ.

Въ виду значенія четырехъ названныхъ лицъ для исторіи химіи, не лишне будетъ дать о нихъ нѣкоторыя біографическія данныя; ихъ химико-практическія знанія вообще и взгляды на задачи алхиміи въ частности будутъ изложены въ особой главѣ. Критика съ особенной осторожностью должна приступать къ сочиненіямъ этихъ лицъ, потому что нѣкоторые позднѣе написанные алхимическіе трактаты тоже носятъ ихъ имя.

Альбертъ Магнусъ, точнѣе Альбертъ Больштедтскій, родился въ 1193 г. въ Лаунингенѣ на Дунаѣ; онъ читалъ, въ качествѣ доминиканца, публичныя лекціи въ Гильдесгеймѣ, Регенсбургѣ, Кельнѣ и Парижѣ. Въ 1260 г. онъ былъ назначенъ регенсбургскимъ епископомъ, но пять лѣтъ спустя предпочелъ монастырскую келью мірской суетѣ. Онъ умеръ въ Кельнѣ, въ доминиканскомъ монастырѣ, посвятивши послѣднія пятнадцать лѣтъ своей жизни научнымъ работамъ. Альбертъ Магнусъ пользовался у своихъ современниковъ, и еще больше у потомства, репутаціей величайшаго ученаго и обладателя разностороннѣйшихъ знаній; градацію послѣднихъ одинъ писатель XV вѣка Тритгеймъ опредѣляетъ слѣдующими словами: «Magnus in magia naturali, maior in philosophia, maximus in theologia». Онъ пользовался также всеобщимъ уваженіемъ за свой благородный характеръ. Изъ его многочисленныхъ сочиненій самыми важными, въ смыслѣ опредѣленія его отношеній къ алхиміи, являются: *De Alchymia* и *De rebus metallicis et mineralibus*.

Роджеръ Бэко родился въ 1214 г. въ графствѣ Зоммерсѣтъ; получилъ научное и теологическое образованіе въ Оксфордѣ и Парижѣ. Высокое уваженіе потомства къ его изумительно разностороннимъ знаніямъ выразилось въ данномъ ему титулѣ: *Doctor Mirabilis*. Такъ какъ Бэко не стѣнялся выступать противъ авторитетныхъ вѣрованій своего времени, то ему приходилось переносить жесточайшія преслѣдованія. Его смерть совпадаетъ, кажется, съ 1294 годомъ.

Въ странномъ, едва понятномъ противорѣчій съ высокой степенью просвѣщенности Бэко находится его непоколебимое убѣжденіе въ силѣ философскаго камня, который, по его мнѣнію, можетъ не только превращать огромныя количества неблагороднаго металла въ благородный, но и продлить человѣческую жизнь. Этому признанію чудодѣйственныхъ силъ, этой склонности объять необъятное рѣзко противорѣчить и тотъ фактъ, что Роджеръ Бэко первый рекомендовалъ сознательное

и строго обдуманное опытное изслѣдованіе, какъ новый научный путь, ведущій къ познанію природы. Онъ, именно, долженъ быть признанъ отцомъ экспериментальнаго изслѣдованія, если желательно связать съ опредѣленнымъ именованіемъ возникновеніе того направленія, которое, сроднившись съ химіей, наложило на нее свой оригинальный отпечатокъ и обезпечило ей неизмѣнное, непрерывное развитіе. Главнѣйшія сочиненія Бэко слѣдующія: *Opus maius. Speculum alchimiae. Breve breviarium de dono Dei.*

Развитію и распространенію химико-практическихъ свѣдѣній Бэко, по всей вѣроятности, мало содѣйствовало.

Въ жизни и дѣятельности двухъ извѣстныхъ алхимиковъ Арнальда Виллановануса и Раймунда Лулла особенно ясно отразились алхимическія вліянія вѣка. Въ указаніяхъ объ ихъ жизни и сочиненіяхъ, особенно Лулла, много неопредѣленнаго. Оба они, во всякомъ случаѣ, пользовались большимъ почетомъ, какъ со стороны современниковъ, такъ и потомства. Арнальдъ Вилланованусъ, происхожденіе котораго не установлено, занимался во второй половинѣ XIII вѣка врачебной практикой въ Барселонѣ; но, навлекши на себя гнѣвъ духовенства своими научными взглядами, онъ долженъ былъ бѣжать отъ его преслѣдованій; не оставленный въ покоѣ ни въ Парижѣ ни въ разныхъ городахъ Италіи, гдѣ онъ тщетно искалъ убѣжища, онъ въ концѣ концовъ нашелъ пріютъ въ Сициліи у короля Фридриха II. Приглашенный въ Авиньонъ къ тяжело заболѣвшему папѣ Клементію V, онъ на пути туда погибъ отъ кораблекрушенія (приблизительно въ 1313 г.).

На свойства философскаго камня и получаемыхъ при его помощи благородныхъ металловъ у Арнальда были свои особыя воззрѣнія (см. ниже). Изъ его сочиненій наиболѣе извѣстны: *Rosarius philosophorum. De vinis. De venenis.*

Такая же неустойчивая жизнь, подобная только что описанной, жизнь, полная противорѣчій и эксцентричностей, суждена была Раймунду Луллу. Онъ послѣ своей смерти сталъ объектомъ мнѣческихъ прославленій; при жизни же онъ пользовался репутаціей искуснѣйшаго алхимика, достигшаго помощью алхиміи всего, что она только въ состояніи давать. Историческая критика находится по отношенію къ Луллу въ очень неудобномъ положеніи: во-первыхъ, многія приписываемыя ему сочиненія безспорно не его; во-вторыхъ, нѣтъ достаточной точки опоры для безошибочнаго сужденія о томъ, какія же, именно, сочиненія дѣйствительно принадлежать ему. Кромѣ того не извѣстно, составляетъ ли алхимикъ Раймундъ Луллъ одно и то же лицо съ одноименнымъ знаменитымъ грамматикомъ и диалектикомъ, названнымъ его почитателями *Doctor*

Illuminatissimus. или ибтъ. Противъ перваго мнѣнія, поддерживаемаго многими, очень ясно говорятъ нѣкоторыя сужденія объ алхиміи, встрѣчающіяся въ сочиненіяхъ названнаго діалектика. Касательно жизни Раймунда Лулла большинство данныхъ сходитъ въ томъ, что онъ родился въ Испаніи въ 1235 г. въ дворянской семьѣ, вель сначала безпорядочную жизнь при аррагонскомъ дворѣ, но, достигши тридцатилѣтняго возраста, отказался отъ свѣтскихъ удовольствій и посвятилъ себя наукѣ. Въ тайны алхиміи онъ проникъ, вѣроятно, благодаря содѣйствію Бэко и Виллановануса. Будучи уже въ преклонномъ возрастѣ, онъ увлекся миссіонерскою дѣятельностью, предпринималъ даже съ этой цѣлью путешествія въ Африку, но встрѣтилъ тамъ весьма недружелюбный приемъ и, наконецъ, былъ убитъ камнями (1315 г.). Преданіе приписываетъ ему еще долготѣльную неутомимую дѣятельность въ области алхиміи, но несостоятельность этой сказки лежитъ внѣ всякихъ сомнѣній.

Его алхимическія теоріи отличаются крайнею туманностью; еще менѣе понятны его наставленія, относящіяся къ облагораживанію металловъ, окутанныя непроницаемымъ мракомъ мистицизма. Ни одинъ алхимикъ до него не заходилъ еще такъ далеко въ превозношеніи чудодѣйственной силы философскаго камня. Очень характеренъ его кичливый возгласъ: «я превратилъ бы море въ золото, если бы оно было изъ ртути!» Да не только золото, но и всѣ драгоценныя камни, даже величайшее благо человѣчества—здоровье, долгая жизнь. — все это, по увѣреніямъ Лулла, можетъ быть добыто помощью всеильнаго философскаго камня. Изъ сочиненій Лулла считаются подлинными: *Testamentum*, *Codicillus seu Vademecum* и *Experimenta*.

Во времени, непосредственно слѣдующему за смертью Лулла, должно быть отнесено появленіе латинскихъ сочиненій (напр. указанной выше *Summa* и проч.), ошибочно приписываемыхъ Геберу. Замѣчательны и важны, въ смыслѣ приблизительнаго опредѣленія времени ихъ появленія, тотъ фактъ, что ни Альбертъ Магнусъ, ни Раймундъ Луллъ ни разу не ссылаются на эти сочиненія, которыя съ конца XIV столѣтія имѣли чрезвычайно высокое вліяніе. Свѣдѣнія, сообщенныя въ сочиненіяхъ псевдо-Гебера, весьма значительны. Въ нихъ замѣчается большой прогрессъ въ смыслѣ ясности изложенія способовъ приготовленія препаратовъ, указано употребленіе посуды, какъ - то: водяной и зольной бань, усовершенствованныхъ печей, описаны разныя операціи, какъ взгонка, кристаллизація, дистиляція, фильтрованіе и проч. Все это ясно обнаруживаетъ высокую степень химико-практическихъ знаній псевдо-Гебера.

Господствовавшій къ тому времени взглядъ, будто всѣ металлы состоятъ изъ ртути и сѣры, будетъ подробно разобранъ ниже.

Въ XIV и первой половинѣ XV вѣка исторія алхиміи не указываетъ ни одного такого представителя, который могъ бы сравняться съ выше-разсмотрѣнными философами, — какъ любили называть себя алхимики. Отсюда однако отнюдь не слѣдуетъ заключить, будто мнимое искусство фабрикаціи золота совершенно заглохло въ это время; какъ разъ тогда именно оно находилось въ особенно цвѣтущемъ состояніи. Если желательно связать занятія алхиміей того времени съ именами опредѣленныхъ личностей, то можно назвать пресловутыхъ обладателей чудодѣйственнаго философскаго камня—француза Николая Фламея, Исаака Голландуса (старшаго и младшаго), графа Бернгарда изъ Тревиго и англичанина Риплея. Для исторіи развитія химическихъ знаній дѣятельность этихъ лицъ прошла безслѣдно.

Алхимія въ то время пользовалась большими симпатіями и покровительствомъ при многихъ европейскихъ дворахъ. Что, въ самомъ дѣлѣ, казалось проще, какъ поправлять плачевное состояніе государственныхъ финансовъ помощью искусственнаго золота, а этого, именно, надѣялись достигнуть уже во времена Римской Имперіи. Нѣкоторые историческіе документы свидѣтельствуютъ о разочарованіяхъ въ спасительности этого средства, которыя раньше или позже наступали въ томъ или другомъ мѣстѣ; таковы акты, воспрепятствующія занятія алхиміей подъ угрозой строжайшихъ взысканій, а также сообщенія о разоблаченныхъ плутняхъ разныхъ алхимиковъ.

Особенными симпатіями алхимія пользовалась въ Англии, при дворѣ Генриха VI, несмотря на то, что прежніе англійскіе короли уже дорого заплатились за свою приверженность къ герметическому искусству, а Генрихъ IV даже издалъ строгій указъ противъ него. Результатомъ покровительства, оказаннаго алхиміи Генрихомъ VI, было изготовленіе огромнаго количества поддѣльнаго золота, которое, будучи вычеканено въ монеты, наводнило сесѣднія страны. Во Франціи, вовлеченной къ этому времени въ войну съ Англійей, Карль VII, руководимый алхимикомъ Лекоромъ, вздумалъ повторить опытъ Генриха VI, чѣмъ значительно увеличилъ бремя государственныхъ долговъ: къ пущеннымъ имъ въ обращеніе монетамъ, заготовленнымъ изъ алхимическаго золота, прибавились и вывезенныя изъ Англии «rosenobles». Такая фабрикація фальшивой монеты, производившаяся въ грандіозномъ масштабѣ, конечно очень мало могла способствовать поднятію престижа алхиміи.

Изъ-за немилости, въ которую впала алхимія, страдала сама химія, не обогатившаяся за это время никакими сколько-нибудь замѣтными фактами. Она возродилась къ новой жизни, лишь благодаря дѣятельности Базиліуса Валентинуса, химико-практическія знанія котораго еще и

теперь способны вызвать изумленіе. Этотъ замѣчательный человѣкъ былъ провозвѣстникомъ ятрохимической эпохи, хотя онъ не могъ отрѣшиться и отъ алхимическихъ вѣрованій своего времени. О жизни Базиліуса почти ничего не извѣстно. Само имя его стало извѣстно лишь изъ его сочиненій, откуда мы также узнаемъ, что онъ жилъ приблизительно во второй половинѣ XV столѣтія, былъ уроженцемъ Верхней Германіи и монахомъ Бенедиктинскаго ордена. Важнѣйшія его произведенія изданы къ началу XVII столѣтія совѣтникомъ казначейства Тельде изъ Франкенгаузена (Тюрингія). Трудно установить, подвергались ли эти сочиненія какимъ-либо измѣненіямъ или дополненіямъ. Достаточно того, что Базиліусъ Валентинусъ слылъ оракуломъ у алхимиковъ; онъ считался выше Гебера и даже Раймунда Луллы; предъ нимъ преклонялись даже лица, къ алхиміи непрічастныя. Сочиненія его разошлись во множествѣ копій и до такой степени обратили на себя вниманіе императора Максимилиана I, что онъ въ 1515 г. издалъ распоряженіе о производствѣ тщательнаго изслѣдованія, въ какомъ, именно, бенедиктинскомъ монастырѣ жилъ ихъ авторъ; но эти изысканія, какъ и всѣ послѣдующія, ни къ чему не привели.

О теоретическихъ везрѣніяхъ и обширныхъ практическихъ свѣдѣніяхъ Базиліуса сообщено будетъ ниже. Изъ его сочиненій считаются подлинными и вмѣстѣ съ тѣмъ наиболѣе важны слѣдующія: «Тріумфальная колесница антимонія», — «О великомъ камнѣ древнѣйшихъ мудрецовъ». — «Раскрытіе таинственныхъ пріемовъ», — «Послѣднее завѣщаніе» и «Заключительныя рѣчи».

Въ первомъ изъ названныхъ произведеній мы имѣемъ замѣчательную для того времени монографію объ элементѣ и его соединеніяхъ; первыя свѣдѣнія объ этихъ соединеніяхъ исходятъ именно отъ Базиліуса. Языкъ его становится по временамъ туманнымъ, а иногда и прямо непонятнымъ отъ обилія мистическихъ образовъ и алхимическихъ умозрѣній. Но, являясь мечтательнымъ фантазеромъ, онъ вмѣстѣ съ тѣмъ поражаетъ обиліемъ трезвыхъ, добросовѣстныхъ наблюденій и разумныхъ взглядовъ на такія вещи, которыя въ его время толковались большей частью въ превратномъ смыслѣ. Принимая во вниманіе богатство свѣдѣній, добытыхъ Базиліусомъ въ его занятіяхъ практической химіей, мы должны признать его самымъ выдающимся химикомъ всего алхимическаго періода. Благодаря своей гениально смѣлой инициативѣ въ примѣненіи химическихъ препаратовъ къ врачевнымъ цѣлямъ, онъ далъ начало новому направленію, ятрохимическому, принятому химіей вскорѣ послѣ его смерти. При всемъ томъ самъ Базиліусъ былъ и оставался яркимъ алхимикомъ и, какъ таковой, имѣлъ самыя фантастическія представленія о чудодѣй-

ственной силѣ философскаго камня. Такая приверженность къ алхиміи и, слѣдовательно, къ вѣрѣ въ превратимость металловъ и продолжимость жизни сохранилась у многихъ представителей ятрохимической эпохи.

Теоріи и проблемы алхимическаго періода.

Алхимическія идеи, съ положеніемъ о превратимости металловъ во главѣ, впервые, какъ уже было указано, возникли и систематически разрабатывались въ Египтѣ. Тамъ уже въ очень раннія времена была сдѣлана попытка объяснять мнимую способность металловъ къ превращеніямъ теоретическими соображеніями объ ихъ внутреннемъ составѣ; ту же цѣль преслѣдовало ученіе, изложенное въ сочиненіяхъ псевдо-Гебера и преобладавшее въ теченіе всего послѣдующаго алхимическаго періода. Вообще надо замѣтить, что исключительнымъ объектомъ первыхъ химическихъ теорій являлись металлы.

Добравшись до сущности ученій александрийцевъ, замаскированныхъ ненужными подробностями мистическаго свойства, мы замѣчаемъ, что эти философы смотрѣли на металлы, какъ на сплавы разнороднаго состава; отсюда слѣдовало, что прибавленіемъ новыхъ составныхъ частей, или удаленіемъ существующихъ, можно превращать одни металлы въ другіе. Такая взаимная превратимость сходныхъ тѣлъ во всякомъ случаѣ кажется гораздо менѣе удивительной, нежели взаимная превратимость тѣлъ совершенно несходныхъ, какъ воздухъ, вода и земля, которымъ послѣдователи Платона и Аристотеля приписывали способность взаимнаго превращенія. Средства, нужныя для превращенія металловъ, какъ напр. соответствующія примѣси и надлежащія операци, держались въ строгой тайнѣ, или намѣренно описывались неяснымъ, образнымъ языкомъ, для вящей туманности. Выдающуюся роль въ алхимическихъ процессахъ играли цвѣта металловъ и ихъ измѣняемость при сплавленіи съ другими металлами; придавши неблагородному металлу цвѣтъ благороднаго, полагали, что этимъ достигнуто очень многое. Окрашиваніе металловъ считалось у александрийцевъ и средневѣковыхъ алхимиковъ равносильнымъ ихъ превращенію и облагораживанію. Въ качествѣ главныхъ операций этого процесса указывались *xanthosis*, *leukosis* и *melanosis*, аналогичныя процессамъ, производимымъ при крашеніи тканей. Древнее обозначеніе *tincturae* для средствъ, способствующихъ превращенію металловъ, ясно указываетъ, что тутъ имѣлось дѣло съ красильнымъ процессомъ.

О какомъ-нибудь опредѣленномъ химическомъ представленіи, о знакомствѣ съ процессами, дѣйствительно совершающимися при этомъ мнимомъ превращеніи металловъ, конечно не можетъ быть и рѣчи. Усилия

александрійскихъ алхимиковъ основывались главнымъ образомъ на чисто философскихъ спекуляціяхъ, возбудившихъ и подкрѣплявшихъ вѣру въ превратимость металловъ. Эти спекуляціи заимствованы отчасти изъ сочиненій Платона, особенно изъ его книги «Timäus», оказавшей наибольшее вліяніе на александрійцевъ, отчасти же онѣ являлись продуктомъ аристотелевской философіи. Оба эти философа держались того мнѣнія, будто такъ называемые «элементы» способны къ взаимному превращенію ¹⁾; обобщеніе этой идеи вело къ заключенію, что такое же свойство должно быть приписываемо металламъ. Вышеприведенныя наблюденія надъ мнимымъ полученіемъ благородныхъ металловъ изъ неблагородныхъ были приняты какъ доказательства въ пользу этого предположенія.

У великихъ западно-европейскихъ алхимиковъ XIII столѣтія мы находимъ опредѣленные теоріи о составѣ металловъ. Такъ, напр., Альбертъ Магнусъ полагалъ, что металлы состоятъ изъ мышьяка, сѣры и воды, Вилланованусъ и Луллъ думали, что въ составъ металловъ входятъ ртуть и сѣра. Луллъ не постѣснялся даже высказать положеніе, что-де всѣ тѣла состоятъ изъ ртути и сѣры!

Въ сочиненіяхъ, приписывавшихся до сихъ поръ Геберу, но, по мнѣнію Бертело, написанныхъ не раньше XIV вѣка, мы находимъ чисто химическую теорію металловъ, которая, благодаря высокому авторитету знаменитаго Гебера, пользовалась всеобщимъ признаніемъ въ продолженіе всего средневѣкового періода. Эта теорія рассматриваетъ металлы, какъ особый классъ тѣлъ, разница въ свойствахъ которыхъ объясняется своеобразностью ихъ химическаго состава; такъ, она полагаетъ, что всѣ металлы состоятъ изъ сѣры и ртути въ различныхъ пропорціяхъ и различной степени чистоты, чѣмъ и обуславливается ихъ различіе въ свойствахъ ²⁾. Превращеніе металловъ, согласно этой теоріи, заключается въ произвольномъ измѣненіи этого состава, а специально облагораживаніе — въ чисткѣ и фиксированіи ртути.

¹⁾ Эта идея очень ясно высказана въ одномъ мѣстѣ въ Timäus'ѣ: „Намъ кажется, что вода, уплотняясь, превращается въ камень и въ землю; разрѣжаясь, она переходитъ въ вѣтеръ и въ воздухъ; зажженный воздухъ превращается въ огонь; огонь же, сгущенный и погущенный, снова принимаетъ форму воздуха, а послѣдній превращается въ туманъ, который расплывается въ воду. Изъ воды, наконецъ, получаютъ земля и камни“.

²⁾ Къ двумъ вышеназваннымъ составнымъ частямъ металловъ псевдо-Геберъ присоединилъ мышьякъ, въ качествѣ третьей, но не придавалъ ему особеннаго значенія. Кромѣ того, его ученіе о составѣ металловъ часто встрѣчается въ комбинаціи съ ученіемъ Аристотеля о четырехъ состояніяхъ матеріи, а именно, онъ считаетъ „четыре элемента“ нѣкоторымъ образомъ отдаленными, а ртуть и сѣру ближайшими составными частями металловъ.

Идея о новомъ сотвореніи металла, процвѣтавшая у западно-европейскихъ алхимиковъ. въ сочиненіяхъ псевдо-Гебера отвергается. Это видно. между прочимъ, изъ слѣдующихъ его положеній, содержащихъ всю его теоретическую и практическую программу химіи: «Глупо требовать полученія какого-либо тѣла изъ другого, его не содержащаго; но. въ виду того, что всѣ металлы состоятъ изъ сѣры и ртути. то къ нимъ можно прибавлять то, чего имъ недостаетъ, или отнимать то, что у нихъ имѣется въ избыткѣ; для достиженія этого, искусство пользуется обжиганіемъ, взгонкой, декантацией, раствореніемъ, перегонкой, полученіемъ (т. е. кристаллизацией) и фиксаціей. Дѣйствующими средствами служатъ соли, квасцы, купоросы, бура, крѣпчайшій укусуъ и огонь».

Неодинаковымъ происхожденіемъ сочиненій, приписывавшихся до сихъ поръ Геберу, объясняется тотъ фактъ, что въ нѣкоторыхъ изъ нихъ не дѣлается никакого различія между сѣрой и ртутью, являющимися какъ составныя части металловъ, и тѣми сѣрой и ртутью, которыя встрѣчаются въ природѣ въ свободномъ видѣ, а въ другихъ ясно говорится, что эти тѣла не одинаковы. Сѣра и ртуть, какъ воображаемыя составныя части металловъ, понимались въ чисто отвлеченномъ смыслѣ и являлись только носителями опредѣленныхъ свойствъ металловъ: ртуть—какъ носитель блеска, тягучести, плавкости, т. е. чисто металлическихъ свойствъ; сѣра же, благодаря своей горючести, разсматривалась, какъ причина измѣняемости металловъ отъ дѣйствія огня. Благородные металлы, какъ огнеупорные, согласно этому возрѣнію, должны состоять изъ почти чистой ртути, а эта послѣдняя уже потому не можетъ быть тождественна съ обыкновенной ртутью, что обыкновенная ртуть летуча. Послѣднее свойство объяснялось тѣмъ, что обыкновенная ртуть тоже будто бы содержитъ сѣру. Путемъ подобныхъ разсужденій научились свободно обходить всѣ явныя противорѣчія между теоріей и фактами; особенно поразительные успѣхи въ этомъ отношеніи выказывали алхимики послѣдующихъ временъ.

Для превращенія металловъ въ смыслѣ вышеприведенной теоріи, по указаніямъ псевдо-Гебера, необходимы такъ называемые «медикаменты», которые различаются по степени ихъ «силы и добродѣтели». Медикаменты перваго порядка хотя и вызываютъ измѣненія въ благородныхъ металлахъ, но эти измѣненія не имѣютъ коренного характера; медикаменты второго порядка уже сообщаютъ благороднымъ металламъ нѣкоторыя свойства благородныхъ ¹⁾, но полное облагораживаніе

¹⁾ Partikularы позднѣйшихъ алхимиковъ соответствовали, кажется, медикаментамъ второго порядка.

достигается лишь медикаментомъ третьяго порядка, называемымъ философскимъ камнемъ, также великимъ эликсиромъ или *magisterium* (шедевръ)¹⁾. Данныя псевдо-Гебера, относящіяся къ полученію медикамента высшаго порядка, совершенно не понятны; тѣмъ не менѣе надо замѣтить, что онъ не прибѣгаетъ къ тѣмъ чудовищнымъ преувеличеніямъ, на которыя такъ падки другіе алхимики въ своихъ сообщеніяхъ о силѣ этихъ таинственныхъ препаратовъ. Приходится удивляться, какъ алхимики XIII и XIV вѣковъ, обладавшіе довольно солидными химическими знаніями, могли довольствоваться подобными догадками о составѣ металловъ, не пытаясь получить въ чистомъ видѣ то или другое предполагаемое ими вещество. Въмѣсто того, чтобы экспериментальнымъ путемъ добиться опредѣленія внутренняго состава металловъ, они, во избѣжаніе напрашивавшихся возраженій, строили новыя, еще болѣе нелѣпыя гипотезы вродѣ той, напр., что элементы, входящіе въ составъ металловъ, отличны отъ тѣхъ же элементовъ, находящихся въ свободномъ видѣ.

Вышеприведенная теорія металловъ была расширена Базиліусомъ Валентинусомъ, который предположилъ въ металахъ соль, въ качествѣ третьей гипотетической составной части²⁾. Подъ солью онъ подразумѣвалъ не какое-нибудь опредѣленное химическое соединеніе, вродѣ, напр., поваренной соли, а принципъ твердости или огнеупорности, подобно тому, какъ сѣра обуславливала горючесть, или вообще измѣняемость въ огнѣ, и цвѣтъ, а ртуть являлась носительницей металлическаго характера и летучести. Валентинусъ обобщилъ свою теорію, считая три названныя составныя части присущими всѣмъ вообще тѣламъ. Въ такомъ именно видѣ эта теорія впоследствии была принята Парацельзомъ и вложена имъ въ основу его ятрохимическихъ ученій.

Если у алхимиковъ могли существовать столь несуразные взгляды на строеніе такихъ простыхъ тѣлъ, какъ металлы, то не трудно себѣ представить, до какихъ абсурдовъ они доходили въ сужденіяхъ о процессахъ, которые связаны съ образованіемъ сложныхъ соединеній. Ихъ попытки, направленныя къ теоретическому объясненію подобныхъ явленій, страдали крайней несостоятельностью и являлись источникомъ грубѣйшихъ заблужденій. Обжиганіе металловъ, напр., основывалось, по ихъ мнѣнію, на удаленіи влаги или какой-либо другой составной части; этотъ взглядъ, нѣсколько видоизмѣненный, воскресъ въ позднѣйшей теоріи флогистона.

¹⁾ Отъ великаго эликсира впоследствии отличали малый эликсиръ, который превращаетъ благородные металлы только въ серебро.

²⁾ До Базиліуса о соли, какъ составной части металловъ, говорилъ уже Исаакъ Голландусъ.

Вышеприведенная теорія металловъ краснорѣчиво свидѣтельствуешь, какъ въ то время мало заботились объ опредѣленіи истиннаго состава тѣлъ.

Можно съ положительностью утверждать, что научная химія начинается свое существованіе только съ тѣхъ поръ, когда появилось стремленіе къ отысканію истиннаго состава веществъ, а о такомъ стремленіи не могло быть рѣчи въ то время, когда господствовало твердое убѣжденіе, что образованіе новаго химическаго соединенія равносильно уничтоженію первоначальныхъ тѣлъ, его составляющихъ, что въ данномъ случаѣ происходитъ твореніе новаго вещества. Такое убѣжденіе почти исключительно господствовало въ продолженіе всего позднѣйшаго алхимическаго періода, тогда какъ въ сочиненіяхъ псевдо-Гебера кое-гдѣ проглядываютъ болѣе вѣрныя сужденія о химическомъ составѣ нѣкоторыхъ соединеній; такъ, напр., онъ признаеть, что киноварь есть соединеніе ртути съ сѣрой.

Рука объ руку съ подобными, ни на какихъ фактахъ не основанными, теоріями у западно-европейскихъ алхимиковъ производилась разработка проблемы о приготовленіи философскаго камня ¹⁾. *mercurius philosophorum*. Мнимые обладатели этого чудеснаго средства приписывали ему самыя невѣроятныя свойства. Чтобы дать нѣкоторое понятіе объ уметвенномъ заблужденіи того времени, приведемъ нѣкоторые образчики тѣхъ вздорныхъ положеній о приготовленіи философскаго камня и его могуществъ, которыя были высказаны болѣе выдающимися алхимиками.

Для полученія этого камня (такъ утверждали, въ общемъ, начиная съ XIII вѣка) необходима *materia prima*, приготовленіе которой и составляетъ всю трудность дѣла. Для этой цѣли брались въ качествѣ сырыхъ матеріаловъ самыя невѣроятныя вещества, обрабатывались всевозможными способами природныя продукты самыхъ разнообразныхъ родовъ. Лица, выдававшія себя за обладателей философскаго камня, больше всего остерегались, чтобы какъ-нибудь не проболтаться на счетъ секрета приготовленія ихъ *materia prima*. Въ виду этого, они, при описаніи алхимическихъ операций ²⁾, прибѣгали къ самымъ загадочнымъ выраженіямъ и мистическимъ образамъ, вродѣ дракона, краснаго и зеленаго льва, лиліи, бѣлаго лебедя и т. п. Этимъ они умудрялись поддерживать постоянную агитацию въ средѣ своихъ многочисленныхъ подражателей и возбуждать въ нихъ соревновательскіе инстинкты. Успѣхъ этихъ приѣмовъ былъ основанъ на непоколебимой вѣрѣ въ возможность облагораживанія

¹⁾ Ср. рѣчь Энглера: *Der Stein der Weisen* (Карlsruэ 1839).

²⁾ Изъ этихъ операций болѣе важнымъ считался процессъ фиксированія; этотъ терминъ обозначалъ отвердѣваніе ртути при облагороженіи металла.

металловъ помощью философскаго камня. Этому камню приписывались невообразимыя чудодѣйственныя силы; Роджеръ Бэко, напр., не постѣнялся утверждать, что извѣстное количество философскаго камня способно превратить въ миллионъ разъ большее количество неблагороднаго металла въ золото (*millies millia et ultra*). Другіе (напр. Арнальдъ Вилланованусъ) были нѣсколько скромнѣе въ своихъ указаніяхъ и по ихъ даннымъ определенное количество философскаго камня можетъ превратить въ золото лишь въ сто разъ большее количество ртути. Иные, напротивъ, перещеголяли даже Бэко своими увѣреніями, какъ видно изъ нижеслѣдующихъ строкъ, заимствованныхъ изъ книги *Testamentum novissimum*. приписываемой Раймунду Луллу: «Возьми кусочекъ этого драгоцѣннаго медикамента величиною съ бобъ. Брось его на тысячу унцій ртути,— послѣдняя превратится въ красный порошокъ. Прибавь унцію этого порошка къ тысячѣ унцій ртути—и она также превратится въ красный порошокъ. Если изъ этого порошка взять одну унцію и бросить на тысячу унцій ртути,—все превратится въ медикаментъ. Брось унцію этого медикамента на новую тысячу унцій ртути—и она также превратится въ медикаментъ. Брось унцію этого новаго медикамента еще на тысячу унцій ртути—и она вся превратится въ золото, которое лучше рудничнаго».

Изъ этихъ и имъ подобныхъ вздорныхъ положеній ясно видно, что алхимики средневѣковаго періода удалились отъ той простой точки зрѣнія, которой придерживались греко-египетскіе алхимики.

Послѣ подобныхъ вылазокъ, составляющихъ насмѣшку надъ здравымъ человѣческимъ разумомъ, не можетъ уже казаться столь удивительнымъ тотъ фактъ, что философскому камню, какъ универсальному медикаменту, приписывались такія еще менѣе постижимыя свойства, какъ обезпеченіе и поддерживаніе жизни и здоровья. Увѣряли, будто адепты, т. е. счастливые обладатели этой панацеи, могутъ продлить свою жизнь до 400 лѣтъ и болѣе. Долголѣтняя жизнь патриарховъ объяснялась употребленіемъ универсальнаго медикамента, жизненнаго эликсира. Уже арабскіе алхимики приписывали цѣлебныя свойства искусственному золоту, приведенному въ жидкое состояніе (*aurum potabile*), и отсюда, надо полагать, произошла вѣра въ живительную силу философскаго камня.

Алхимическія фантазіи достигли крайней степени сумасбродства къ концу средневѣковаго періода и началу новаго времени, когда считалось возможнымъ и даже фактически проповѣдывалось твореніе живыхъ существъ помощью всемогущаго философскаго камня. Дальше идти уже было некуда.

Печальная картина, раскрываемая передъ нами состояніемъ алхиміи въ разныя времена, еще болѣе омрачается тѣмъ обстоятельствомъ что.

въ видахъ объясненія чудодѣйственной силы философскаго камня, не стѣснялись прибѣгать и къ помощи Высшаго Промысла. Алхимики XIII вѣка, а въ еще большей степени ихъ позднѣйшіе послѣдователи самымъ возмутительнымъ образомъ эксплуатировали имя Божье, молитвы и библейскія изреченія. Намъ нѣтъ надобности подробно останавливаться на этомъ фактѣ, но онъ долженъ быть отмѣченъ ради полной характеристики тѣхъ приемовъ, которыми пользовалась алхимія въ разные времена.

На химію, какъ науку, алхимическія ученія вообще и теоріи о составѣ металловъ въ частности оказали очень ничтожное вліяніе. Какъ умопомрачительныя идеи, державшія въ порабощеніи значительную часть образованнаго человѣчества, эти ученія, пожалуй, имѣютъ большее значеніе для исторіи культуры, нежели для исторіи химіи. Положительная сторона ихъ вліянія на химію заключалась въ томъ, что стремленіе облагораживать металлы даю толчекъ къ занятіямъ химическими веществами разнаго рода, а результатомъ этихъ занятій было расширеніе химико-практическихъ свѣдѣній въ довольно значительной степени.

Химико-практическія знанія въ алхимическомъ періодѣ ¹⁾.

Принимая во вниманіе то обстоятельство, какъ на основаніи крайне поверхностныхъ наблюденій укоренялось убѣжденіе въ превратимости металловъ и какъ легко составлялись и принимались самыя несостоятельныя теоріи о составѣ тѣлъ, мы нисколько не удивимся тому факту, что за это время весьма мало подвинулось впередъ дѣло разъясненія химическихъ явленій, замѣченныхъ еще въ древности. Химическія свѣдѣнія, накопившіяся въ теченіе этихъ вѣковъ, тоже оставались большей частью эмпирическими; мы очень рѣдко встрѣчаемъ хоть сколько-нибудь вѣрное указаніе на составъ какого-либо химическаго соединенія. Въ предыдущей главѣ уже достаточно обрисованъ фантастическій, чуждый точнымъ наукамъ, методъ разработкы химіи, практиковавшійся въ то время. При всемъ томъ необходимо замѣтить, что за этотъ періодъ прибавилось значительное количество новыхъ фактовъ, собрано немало свѣдѣній въ области технической и фармацевтической химіи и приобрѣтено также больше опытности въ дѣлѣ изготовленія химическихъ препаратовъ.

Техническая химія. Успѣхи металлургіи за это время были незначительны. Хотя къ извѣстнымъ до тѣхъ поръ металламъ прибавились

¹⁾ Ср. Корр., *Gesch. d. Chemie*, т. III и IV. Höfer, *Histoire* и т. д. т. I, 317 и сл. Также Gmelin, *Gesch. d. Chemie* и M. Berthelot: *La transmission de la science antique au moyen âge*.

нѣкоторые новые, какъ сурьма, считавшаяся полуметалломъ, также висмутъ и цинкъ, но для развитія металлургическихъ процессовъ значеніе этихъ металловъ было не велико. Съ XI вѣка горное дѣло начинаетъ развиваться въ Западной Европѣ, особенно въ Германіи (Гарцъ, Нассау, Силезія); однако, на сколько можно судить по сохранившимся даннымъ, практиковавшіеся тогда методы мало отличались отъ прежнихъ ¹⁾. Добываніе золота, въ особенности его очищеніе отъ другихъ металловъ и примѣсей, производилось уже съ давнихъ временъ купелляціоннымъ способомъ (со свинцомъ), подробно описаннымъ у псевдо-Гебера. Послѣднему было извѣстно, что желательные результаты достигаются прибавленіемъ селитры и что этимъ способомъ золото можетъ быть отдѣлено отъ мѣди и олова, но не отъ серебра. Въ XV столѣтіи къ купелляціонному методу прибавился новый способъ очищенія золота сплавленіемъ съ сѣрнистой сурьмой; объ этомъ способѣ очень подробно сообщаетъ Базиліусъ Валентинусъ.— Золотые сплавы часто фабриковались съ обманной цѣлью.

Добываніе серебра изъ его рудъ производилось, какъ во времена Плинія, помощью сплавленія со свинцомъ, зейгерованіемъ, какъ впервые назвалъ эту операцію Базиліусъ Валентинусъ. Единственнымъ средствомъ для отдѣленія золота отъ серебра долго оставался цементационный способъ древнихъ. Отдѣленіе этихъ металловъ мокрымъ путемъ, помощью азотной кислоты, впервые, кажется, удалось лишь при Альбертѣ Магнусѣ; по крайней мѣрѣ, первыя данныя объ этомъ способѣ находятся у него. Указанія на основательное знакомство съ этимъ способомъ мы встрѣчаемъ только у Агриколы (въ XVI вѣкѣ).

Въ виду того огромнаго значенія, которое имѣла успѣшная разработка золотыхъ и серебряныхъ рудъ, легко понять, что уже очень рано должно было обращаться особенное вниманіе на точное количественное опредѣленіе выхода благородныхъ металловъ. Съ этого времени начинаютъ входить въ употребленіе точные вѣсы, и пользованіе ими при купелляціи и цементированіи считалось обязательнымъ; мы должны здѣсь, слѣдовательно, отмѣтить первыя начала пробирнаго искусства.

Въ металлургіи желѣза, свинца, олова и мѣди никакихъ суще-

¹⁾ Сочиненіе одного, жившаго около конца XI в., бенедиктинскаго монаха Теофила Пресвитера подъ заглавіемъ „*Schedula diversarum artium*“ даетъ наглядное представленіе о состояніи тогдашней промышленности вообще и металлургіи въ частности, причѣмъ особенное вниманіе обращено на полученіе металловъ изъ ихъ рудъ.—Рукопись „*Marrae clavicula*“, принадлежащая X вѣку и изданная Бертело, содержитъ трактатъ о благородныхъ металахъ и обнаруживаетъ близкую связь съ греко-египетской алхиміей, благодаря сходству нѣкоторыхъ ея рецептовъ съ рецептами лейденскаго папируса.

ственныхъ нововведеній въ алхимическомъ періодѣ не было сдѣлано. Мѣдь, по указаніямъ Валентинуса (XV вѣкъ), получалась также мокрымъ путемъ, въ формѣ такъ называемой цементированной мѣди, осажденіемъ изъ растворовъ мѣднаго купороса посредствомъ желѣза. Въ это же время была старательно изучена способность названныхъ металловъ измѣняться отъ дѣйствія огня и химическихъ реактивовъ, особенно кислотъ. Такимъ образомъ свѣдѣнія о металлахъ значительно расширились въ этомъ періодѣ (см. ниже).

Ртуть, игравшая столь важную роль въ теоретическихъ умозрѣніяхъ алхимиковъ, добывалась въ большихъ размѣрахъ для техническихъ цѣлей, путемъ обжиганія ртутныхъ рудъ въ усовершенствованныхъ печахъ. Это производство особенно увеличилось послѣ открытія (въ XV вѣкѣ) богатыхъ ртутныхъ рудниковъ въ Идріи. Полученіе металлической ртути перегонкой смѣси сулемы съ ѣдкой известью было извѣстно уже Валентинусу. Для очищенія ртути пользовались разными способами, частью описанными у псевдо-Гебера. Ртуть служила въ техникѣ главнымъ образомъ для экстрагирования золота и серебра (амальгамационный методъ) и для золоченія.

Цинкъ и висмутъ, также кобальтовая руда хотя и упоминаются въ сочиненіяхъ Валентинуса, тѣмъ не менѣе они, какъ металлы, не имѣли, кажется, въ то время никакого технического примѣненія, за исключеніемъ развѣ нѣкоторыхъ цинковыхъ препаратовъ. Сурьмѣ и ея соединеніямъ, свѣдѣнія о которыхъ исходятъ отъ Валентинуса, будетъ отведено особое мѣсто въ ряду химическихъ препаратовъ (см. ниже).

Въ производствѣ глиняныхъ и стеклянныхъ издѣлій должны быть отмѣчены нѣкоторыя существенныя улучшенія, хотя и здѣсь, какъ повсюду, интересъ къ химическимъ явленіямъ былъ чисто внѣшній и не сопровождался никакими попытками къ научному объясненію фактовъ, найденныхъ эмпирическимъ путемъ. Достоинно упоминанія всеобщее примѣненіе свинцовой и оловянной глазури для глиняной посуды, равно какъ окрашиваніе стекла путемъ вжиганія: раньше стеклу красилось во всей массѣ, прибавленіемъ металлическихъ окисловъ къ стеклянному сплаву¹⁾.

Красильное искусство не достигло за это время никакихъ существенныхъ успѣховъ. Химическія средства, служившія для прикрѣпленія краски къ волокнамъ ткани, были тѣ же, что и раньше. Квасцы, въ качествѣ протравы, пользовались всеобщимъ примѣненіемъ и готовились фабричнымъ способомъ въ разныхъ мѣстахъ. Какъ наиболѣе выдающіяся событія въ области красильнаго дѣла слѣдуетъ отмѣтить: ввозъ арабами

¹⁾ Въ рукописяхъ, названныхъ въ прим. 1 къ стр. 39, приведено множество рецептовъ для приготовленія всякаго рода стекла, глины и проч.

въ Европу красокъ кошениль и орсейль (XIII в.), изъ которыхъ послѣдняя была извѣстна уже древнимъ римлянамъ, и вытѣсненіе синей краски, добывавшейся изъ вайды, индиговой синью, получившею всеобщее примѣненіе.

Состояніе фармацевтической химии.

Работы арабскихъ и позднѣйшихъ западно-европейскихъ ученыхъ. имѣвшія цѣлью изготовленіе химическихъ препаратовъ разнаго рода, принесли лишь очень мало пользы фармацевтической химіи того времени. Послѣдняя вступила въ новую эру, начиная съ отважныхъ опытовъ Валентинуса, направленныхъ къ примѣненію химическихъ препаратовъ къ врачевнымъ цѣлямъ, а болѣе цвѣтушаго развитія она достигла въ ятрохимическомъ періодѣ, когда особенно усердно изучались взаимныя отношенія между химіей и медициной.

Арабы въ приготовленіи лекарствъ строго придерживались предписаній Галена, Андромаха и др., которые перешли къ нимъ, соотвѣтственно указаніямъ Льва Африканскаго, отъ несторіанцевъ ¹⁾. У нихъ очень рано появились аптеки, въ которыхъ готовились лекарства исключительно изъ растительныхъ веществъ. Для этой цѣли они ввели и усовершенствовали дистилляціонный методъ, благодаря которому вскорѣ получили всеобщее примѣненіе дистиллированная вода, эфирныя масла и другіе перегоночныя продукты, въ особенности винный спиртъ, которому приписывались чудеснѣйшія свойства.

Отъ арабовъ идея устройства аптекъ со всеми ихъ приспособленіями перешла въ Испанію, Южную Италію (въ Салерно въ XI в.), а немного позднѣе и въ Германію. Сохранившіяся съ того времени руководства къ изготовленію лекарствъ и несовершенныя фармакопей ²⁾ свидѣтельствуютъ о томъ, что господство теорій Галена и арабскихъ врачей продолжалось вплоть до конца XV столѣтія. Отношенія врача къ аптекарю уже очень рано были нормированы опредѣленными законоположеніями, такъ какъ считалось необходимымъ строгое разграниченіе между прописывающимъ лекарство и изготовляющимъ его.

Изъ собственно химическихъ препаратовъ прибавилось лишь немногъ новыхъ къ тѣмъ, которые уже раньше употреблялись въ качествѣ лекарствъ: ртуть, въ формѣ сѣрой мази, а подъ конецъ XV вѣка, по предложенію Валентинуса, нѣкоторые ртутныя и особенно сурьмяныя

¹⁾ Объ ихъ вліяніи на арабовъ см. выше.

²⁾ Первая нѣмецкая „лекарственная книга“ составлена Ортольфомъ Баварскимъ въ 1477 году.

препараты (см. ниже). По отношенію къ послѣднимъ тогдашніе врачи заняли враждебное положеніе, полагая, что ихъ несомнѣнно ядовитыя свойства должны будто бы противорѣчить возможности ихъ внутренняго потребленія.

Знакомство алхимиковъ съ химическими соединеніями.

Выше уже было обращено вниманіе на тотъ фактъ, что свѣдѣнія объ истинномъ составѣ тѣлъ за этотъ періодъ очень мало подвинулись впередъ. Здѣсь, слѣдовательно, можетъ быть рѣчь только объ эмпирическомъ знакомствѣ съ искусственными и нѣкоторыми природными тѣлами.

Склонность къ подведенію наблюденныхъ фактовъ подъ общія системы возникла очень рано, именно при ознакомленіи съ солями, которыя были извѣстны въ большомъ количествѣ.

Псевдо-Геберъ разсматривалъ растворимость солей въ водѣ, какъ ихъ общее свойство, и съ тѣхъ поръ къ этому классу тѣлъ было отнесено множество веществъ, съ прибавленіемъ къ нимъ родового названія *sal*; таковы: поташъ, сода, селитра, квасцы и купоросы. Но многіе алхимическіе писатели приобщали къ классу солей также соединенія совершенно другого рода, какъ щелочи и кислоты, вслѣдствіе чего понятіе *sal* съ теченіемъ времени сильно растянулось и исковеркалось; лишь въ одномъ изъ послѣдующихъ вѣковъ удалось возстановить его настоящей смыслъ.

Рядомъ съ общимъ терминомъ *sal* для цѣлаго ряда разнородныхъ тѣлъ мы встрѣчаемъ въ сочиненіяхъ того времени еще родовое названіе *spiritus*, какъ для летучихъ кислотъ (напр. *spiritus salis*, соляная кислота), такъ и для летучей углекислоты (соли) (*spiritus urinae*). Отдѣльныя соли обозначались видовыми терминами, прибавленными къ родовому *sal*, напр. *sal petrae*, *sal maris* и проч.; для щелочей, напр. ѣдкаго кали, часто употреблялось выраженіе *nitrum alcalisatum*. Строгое разграниченіе между кали и натромъ въ алхимическомъ періодѣ встрѣчается очень рѣдко, тогда какъ, съ другой стороны, препараты углекислого кали, полученные разными путями, принимались за различные продукты ¹⁾.

Знакомство съ углекислыми солями калия и натрія повлекло за собою болѣе близкое ознакомленіе съ получаемой изъ нихъ, помощію извести, щелочью, сильныя ѣдкія и растворяющія свойства которой утилизировались для различныхъ цѣлей. Названіе «щелочь» мы находимъ впервые у псевдо-Гебера, а эпитетъ «ѣдкая» употреблялся уже

¹⁾ Соль, получаемая изъ растительной золы, называлась *sal vegetabile*, а та же соль, полученная обугливаніемъ виннаго камня,—*sal tartari*.

Диоскоридомъ для гашеной извести и лишь позднѣе стали примѣняться къ щелочамъ. Вопросъ о нахожденіи щелочей въ растеніяхъ часто возникалъ передъ алхимиками; хотя отъ вниманія нѣкоторыхъ наблюдателей не ускользнуло присутствіе золы и щелочей въ разныхъ частяхъ растительнаго организма. тѣмъ не менѣе лишь очень немногіе полагали существованіе щелочи въ самихъ растеніяхъ; большинство же скорѣе склонно было думать, что эта щелочь вновь творится при превращеніи растенія въ золу.

Свѣдѣнія о кислотахъ у древнихъ народовъ совершенно отсутствовали. До сихъ поръ полагали, что эти свѣдѣнія возникли и развивались уже у арабовъ. Такое мнѣніе основывалось на томъ, что въ приписывавшемся Геберу сочиненіи *De inventione veritatis* говорится о полученіи азотной кислоты перегонкой смѣси селитры, жѣднаго купороса и квасцовъ въ опредѣленныхъ количественныхъ отношеніяхъ; эта кислота называлась тогда *aqua dissolutiva* или *aqua fortis*. Теперь же установлено, что названное сочиненіе могло быть написано не раньше XIV вѣка. Позднѣйшимъ алхимикамъ былъ извѣстенъ способъ полученія азотной кислоты изъ селитры и сѣрной кислоты: Валентинусъ говоритъ объ этомъ, какъ о давно извѣстной операци.

Съ сѣрной кислотой псевдо-Геберъ несомнѣнно былъ знакомъ, такъ какъ онъ особенно наираетъ на тотъ фактъ, что при сильномъ нагрѣваніи квасцовъ перегоняется «спиртъ», обладающій растворяющей силой въ высокой степени; тѣмъ не менѣе онъ, кажется, не постарался ознакомиться поближе со свойствами этой кислоты. Изъ сочиненій Валентинуса явствуетъ, что ему и его предшественникамъ былъ извѣстенъ способъ полученія сѣрной кислоты какъ изъ желѣзнаго купороса, перегонкой его смѣси съ валунами, такъ и изъ сѣры. сжиганіемъ ея смѣси съ селитрой. Непосредственный продуктъ сгаранія сѣры, сѣрнистая кислота, въ водномъ растворѣ часто смѣшивалась съ сѣрной.

О соляной кислотѣ впервые упоминаетъ Валентинусъ и указываетъ, какъ способъ полученія ея воднаго раствора. «соляного спирта» (*spiritus salis*), нагрѣваніе смѣси поваренной соли съ желѣзнымъ купоросомъ; онъ также указываетъ ея отношеніе къ металламъ и окисламъ. Валентинусъ зналъ также, что смѣсь этой кислоты съ азотной даетъ такъ называемую царскую водку; по псевдо-Геберу, послѣдняя получалась раствореніемъ нашатыря въ азотной кислотѣ.

Азотная кислота и царская водка ¹⁾, названная такъ вслѣдствіе своей способности растворять царя металловъ, золото, играли особенно

¹⁾ Альбертъ Магнусъ называлъ ихъ соответственно *aqua prima* и *aqua secunda*.

выдающуюся роль у алхимиковъ Запада. Замѣченный фактъ, что ничто противъ царской водки устоять не можетъ, что даже сѣра и та ея «пожирается», все болѣе укрѣпляя убѣжденіе въ томъ, что въ царской водкѣ почти найденъ алкагестъ, т. е. тотъ универсальный растворитель, который столь усердно разыскивался до тѣхъ поръ. По той же причинѣ высоко цѣнилось купоросное масло, въ которомъ многие усматривали даже *sulphur philosophicum*, или по меньшей мѣрѣ вещество, важное для добыванія *materia prima*.

Изъ солей, бывшихъ извѣстными уже во времена Плинія и свойства которыхъ были подробно изучены алхимиками, заслуживаютъ особеннаго вниманія квасцы и нѣкоторые купоросы. Квасцы добывались въ разныхъ мѣстахъ изъ квасцовога сланца. Псевдо-Геберъ указалъ способъ ихъ очищенія путемъ кристаллизаціи изъ воды; онъ назвалъ ихъ по главному мѣсту нахождения, городу *Roscha*, *alumen de roscha*; это названіе на долго сохранилось за квасцами во французскомъ *alun de rosche*. Присутствіе щелочи въ квасцахъ не было замѣчено и вообще ихъ составъ не былъ изученъ. Желѣзный и мѣдный купоросы находили всестороннее примѣненіе въ химическихъ операціяхъ. Псевдо-Геберъ описалъ способъ ихъ полученія въ чистомъ видѣ путемъ кристаллизаціи, а Валентинусъ указалъ на образованіе желѣзнаго купороса при раствореніи желѣза въ сѣрной кислотѣ; этимъ онъ далъ путь къ опредѣленію состава этой соли, но самъ этимъ путемъ не воспользовался. — Изъ выдающихся солей, ставшихъ извѣстными и вошедшихъ въ употребленіе въ алхимическомъ періодѣ, отмѣтимъ селитру, нашатырь и углекислый аммоній. Калийную селитру авторъ приписывавшихся Геберу сочиненій зналъ въ совершенствѣ, такъ какъ онъ пользовался ею для полученія азотной кислоты. Эта соль, по всей вѣроятности, утилизировалась уже и въ прежнія времена для полученія фейерверочныхъ и тому подобныхъ снарядовъ, послѣ того, какъ стало извѣстно ея свойство вспыхивать въ смѣси съ раскаленными угольями. Древнѣйшія обозначенія для этой соли были *sal petrae* или *sal petrosium*; Раймундъ Лулль называлъ ее также *sal nitri*, но отличалъ ее отъ *nitrium*, т. е. нелетучей щелочи болѣе древнихъ писателей. Это обозначеніе *nitrium* лишь въ XVI вѣкѣ было замѣнено черезъ «натръ», а *nitrium* стала называться калийная селитра. Названіе нашатыря *sal ammoniacum* тоже имѣло первоначально совершенно другое значеніе: подъ этимъ терминомъ древніе несомнѣнно подразумѣвали обыкновенную каменную соль; во времена же псевдо-Гебера это названіе, преобразованное въ *sal armeniacum* (армянская соль), могло означать только нашатырь; встрѣчающееся у Валентинуса *sal ammoniacum* привело къ сокращенному нѣмецкому названію *Salmiak*. Въ первыя времена эта соль

получалась, вѣроятно, частью изъ навоза. частью же она находилась и утилизировалась въ качествѣ природнаго продукта вулканическаго происхожденія.

Углекислый аммоній былъ хорошо извѣстенъ алхимикамъ XIII столѣтія, какъ летучая щелочная соль (*spiritus urinae*), и получался путемъ перегонки гнилой мочи. Валентинусъ указывалъ способъ его получения изъ нашатыря и нелетучей (углекислой) щелочи. Этотъ способъ долгое время спустя послужилъ къ точному опредѣленію состава этой соли. Примѣненіе двухъ названныхъ амміачныхъ соединеній въ фармаціи относится, вѣроятно, къ позднѣйшему времени.

Въ этомъ періодѣ особенно значительно подвинулось впередъ знакомство съ солями металловъ. Главное вниманіе удѣлялось золоту, растворенному въ царской водкѣ.—нашему хлорному золоту, такъ какъ этому *augur rotabile* приписывались чудеснѣйшія цѣлебныя свойства. Псевдо-Геберъ указалъ на кристаллическое азотно-кислое серебро и на свойство его раствора осаждаться водной соляной кислотою; этой реакціей сумѣли воспользоваться для опредѣленія серебра и поваренной соли. Алхимикамъ также было извѣстно выдѣленіе серебра изъ растворовъ названной соли помощью ртути или мѣди.

Ртутныя соединенія уже съ самыхъ раннихъ временъ привлекали къ себѣ вниманіе всѣхъ занимавшихся химическими операціями. Псевдо-Геберъ описалъ способъ получения ртутной окиси накаливаніемъ металлической ртути; далѣе,—сулемы (хлорной ртути) нагрѣваніемъ смѣси ртути съ поваренной солью, квесцами и селитрой; онъ же указалъ способы получения разныхъ амальгамъ ¹⁾. Валентинусъ зналъ основную сѣрно-кислую, равно какъ азотнокислую соль окисей ртути; какъ охотникъ до героическихъ лекарствъ, онъ рекомендовалъ употребленіе въ медицинѣ азотнокислой ртути и сулемы.

Цинковые и висмутовые препараты (напр. цинковый купоросъ) были извѣстны въ концѣ XV столѣтія, тѣмъ не менѣе мы нигдѣ не находимъ подробнаго описанія ни способовъ полученія, ни свойствъ ихъ. Сурьма же и ея соединенія составляли предметъ неутомимыхъ заботъ и трудовъ Валентинуса, чему краснорѣчивымъ доказательствомъ служить его сочиненіе: «Триумфальная колесница антимонія». Онъ указалъ на способъ полученія металлической сурьмы изъ бывшей извѣстной уже въ древности природной сѣрнистой сурьмы (она называлась *antimonium*

¹⁾ Это слово впервые встрѣчается у Фомы Аквинскаго. Выше уже было указано, что амальгамы играли выдающуюся роль въ дѣлѣ мнимаго превращенія металловъ.

или stibium). сплавляемъ ея съ желѣзомъ или разными солями. Валентинусъ зналъ, что сурьма обладаетъ не всѣми свойствами, присущими металламъ. и потому онъ усматривалъ въ ней видоизмѣненіе свинца, называя ея по временамъ «свинцомъ антимонія». Уже въ его время стали примѣнять сурьмяные сплавы для изготовленія типографскаго шрифта, зеркаль и колоколовъ. Валентинусъ зналъ, что сурьмяной блескъ содержитъ сѣру; онъ былъ также знакомъ съ аморфной сѣрнистой сурьмой и златоцвѣтной сурьмой; отъ него же исходятъ всѣ опредѣленные указанія, какъ готовить хлористую сурьму (сурьмяное масло), альгаротовъ порошокъ (основная хлористая сурьма), также окись сурьмы и сурьмянокислый кали; нѣтъ сомнѣнія въ томъ, что онъ рекомендовалъ и самъ примѣнялъ всѣ эти препараты для внутренняго потребленія. Что касается состава всѣхъ названныхъ соединеній, то Валентинусъ, кажется, не имѣлъ о немъ яснаго представленія, кромѣ состава сѣрнистой сурьмы.

Мышьякъ, стоящій къ сурьмѣ въ близкомъ химическомъ отношеніи и сѣрнистыя соединенія котораго были извѣстны уже въ древности, впервые полученъ въ чистомъ видѣ западно-европейскими алхимиками XIII вѣка. Валентинусъ считалъ его родственнымъ сурьмѣ и разсматривалъ его, какъ «побочное дитя металловъ». На мышьяковистую кислоту опредѣленно указывается у псевдо-Гебера, какъ на продуктъ обжиганія реальгара. Ее отличали въ качествѣ бѣлаго мышьяка отъ краснаго и желтаго (реальгаръ и аурипигментъ). Свѣдущій во всемъ Валентинусъ замѣтилъ ея присутствіе въ дымовыхъ газахъ, выдѣляющихся при обжиганіи колчедановъ. Выше уже было указано на то обстоятельство, что свойство мышьяка окрашивать мѣдь въ бѣлый цвѣтъ ¹⁾ играло немало-важную роль въ алхимическихъ операціяхъ и даже сильно содѣйствовало укрѣпленію вѣры въ превратимость мѣди въ серебро.

Изъ металлическихъ окисловъ, кромѣ вышеуказанныхъ (окись ртути, сурьмы и проч.) и раньше извѣстныхъ (окислы мѣди и свинца), заслуживаютъ еще особаго упоминанія окислы цинка и желѣза. Первый, получавшійся какъ продуктъ сжиганія цинка, въ видѣ шерстяныхъ клоковъ и названный поэтому *lana philosophica*, былъ уже извѣстенъ, кажется, во времена Діоскорида, но болѣе близкое ознакомленіе съ нимъ должно быть отнесено къ алхимическому періоду. Окись желѣза была извѣстна алхимикамъ въ двухъ разныхъ формахъ, красной и желтой. У Валентинуса мы впервые находимъ обозначеніе колькотаръ для прокаленной окиси желѣза.

¹⁾ Въ виду этого свойства, псевдо-Геберъ называетъ мышьякъ „*medicina Venerea dealbans*“. Раньше мышьякъ назывался *mercurius*, вслѣдствіе того же свойства окрашивать мѣдь въ бѣлый цвѣтъ, подобно ртути.

Въ виду того теоретическаго значенія, которое съ древнихъ временъ приписывалось сѣрѣ, какъ составной части металловъ и другихъ тѣлъ, естественно является вопросъ, каково было фактическое знакомство съ этимъ элементомъ и его соединеніями. Свойство сѣры растворяться въ водныхъ щелочахъ и изъ этого раствора осаждаться кислотами въ видѣ сѣрнаго молока описано псевдо-Геберомъ въ книгѣ «De inventione veritatis». Исчезновеніе сѣры при ея обработкѣ царской водкой тоже разсматривалось какъ раствореніе. О сѣрномъ цвѣтѣ впервые упоминаетъ Валентинусъ; онъ же указалъ на свойство нѣкоторыхъ маселъ растворять въ себѣ сѣру, на чемъ было основано приготовленіе сѣрнаго бальзама.

О различныхъ сѣрнистыхъ соединеніяхъ уже упоминалось выше, какъ о важнѣйшихъ матеріалахъ для полученія сѣры и другихъ тѣлъ; таковы: сѣрнистая ртуть, сѣрнистая сурьма и проч. Сѣрнистые металлы уже раньше (Альбертъ Магнусъ) были сгруппированы вмѣстѣ подъ общимъ названіемъ *magasitae*. Къ нимъ были причислены: цинковая обманка, мѣдный и сѣрный колчеданы, свинцовый блескъ и проч. Поводъ къ соединенію всѣхъ этихъ тѣлъ въ одну группу былъ данъ, вѣроятно, присущимъ имъ всѣмъ свойствомъ выдѣлять при обжиганіи газъ съ характернымъ запахомъ сѣрнистой кислоты. Слѣдуетъ также упомянуть, что было замѣчено образованіе сѣрнистыхъ соединеній непосредственно изъ тѣлъ, ихъ составляющихъ, какъ напр. киновари изъ сѣры и ртути. Такое обстоятельство, какъ слѣдовало бы ожидать, должно было содѣйствовать болѣе близкому ознакомленію съ составомъ этихъ тѣлъ.

Мнѣніе, будто металлы и всѣ почти вещества вообще содержатъ сѣру, долгое время держалось въ силѣ, несмотря на то, что нѣкоторыя весьма недвусмысленныя наблюденія доказывали совершенно противное. Такой же взглядъ преобладалъ и относительно тѣлъ органическихъ: истинный составъ этихъ тѣлъ оставался совершенно скрытымъ, такъ какъ вообще не дѣлалось никакой разницы между органическими и неорганическими веществами. Слудныя попытки объяснять образованіе органическихъ веществъ, напр. при бродильныхъ процессахъ, имѣли своимъ результатомъ одни лишь нелѣпыя и совершенно несостоятельныя взгляды. Органическихъ препаратовъ, ставшихъ извѣстными въ алхимическомъ періодѣ, было очень мало. Выдающееся мѣсто среди нихъ занимаетъ винный спиртъ ¹⁾, добываніе котораго все болѣе облегчалось, благодаря совершенствованію перегонныхъ аппаратовъ, введенныхъ еще александрійцами.

¹⁾ Бертелло (*Ann. Chim. Phys.* (6) 23, 433 и сл.) тщательно изслѣдовалъ вопросъ объ исторіи открытія виннаго спирта и нашелъ, что способъ приготовленія спирта изъ вина путемъ перегонки былъ хорошо извѣстенъ уже во времена Марка Грека (XIII вѣкъ).

Въ виду его значенія во врачебномъ дѣлѣ и при алхимическихъ операціяхъ, винный спиртъ назывался *aqua vitae*. Название «алкоголь» впервые встрѣчается у Либавія (въ концѣ XVI вѣка).

Крѣпкій винный спиртъ считался превосходнымъ, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже незамѣнимымъ растворителемъ; полученіе его путемъ многократной послѣдовательной перегонки и обезвоживанія расплавленнымъ поташемъ было извѣстно уже Раймунду Луллу. Для испытанія крѣпости спирта Валентинусъ предлагалъ выпаривать порцію и наблюдать, осталась ли вода, или нѣтъ. Ему же были извѣстны нѣкоторыя реакціи превращенія спирта, хотя продукты этихъ реакцій не были получены имъ въ чистомъ видѣ; таковы, напр., реакція образованія эфира при посредствѣ сѣрной кислоты, равно какъ полученіе азотнокислаго эфира и хлористаго этила при дѣйствіи соответствующихъ кислотъ на спиртъ. Подъ «услажденіемъ» спирта, встрѣчаемымъ у Валентинуса, слѣдуетъ понимать превращеніе спирта въ эфиръ. Даже наиболѣе выдающіеся наблюдатели того времени не замѣчали, что спиртъ образуется только подъ влияніемъ бродильныхъ процессовъ, ведущихъ къ полученію вина, пива и водки: они думали, что спиртъ существуетъ въ готовомъ видѣ и въ небродившихъ матеріалахъ.

Подобно спирту, было удѣлено особенное вниманіе и продукту уксусно-кислаго броженія. Позднѣйшіе средневѣковые алхимики знали способъ увеличенія крѣпости уксуса путемъ дестилляціи и были также знакомы съ разными уксусно-кислыми солями, напр. съ свинцовымъ сахаромъ и свинцовымъ уксусомъ. Другія органическія кислоты хотя и были замѣчены въ растительныхъ сокахъ, но ихъ въ большинствѣ случаевъ смѣшивали съ уксусной кислотой.

Размноженіе лекарствъ въ видѣ различныхъ смоль и эфирныхъ масель, получавшихся изъ растений путемъ перегонки въ усовершенствованныхъ аппаратахъ, не можетъ быть отнесено къ научнымъ успѣхамъ органической химіи. Эти успѣхи начали обнаруживаться лишь съ нахожденіемъ средствъ къ точному опредѣленію внутренняго состава органическихъ тѣлъ.

Судьбы алхиміи въ послѣдніе четыре вѣка.

Съ періодомъ, наступившимъ послѣ дѣятельности Базиліуса Валентинуса, особенно же съ возникновеніемъ ятрохимическихъ ученій, начинается постепенное вычеркиваніе алхимическихъ тенденцій изъ программы химіи, принимающей все болѣе научное направленіе. Хотя, по сказанной причинѣ, обзоръ алхимическихъ стремленій, или, точнѣе, заблужденій послѣднихъ четырехъ вѣковъ, не составляетъ прямой задачи

краткой исторіи химіи, тѣмъ не менѣе мы не можемъ обойти ихъ совершеннымъ молчаніемъ; поводъ къ ихъ разсмотрѣнію дается уже хотя бы тѣми отношеніями, въ которыхъ находились къ алхиміи наиболѣе выдающіеся химики XVI и XVII столѣтій. Въ поддержкѣ, оказанной алхиміи столь авторитетными лицами, кроется одна изъ главнѣйшихъ причинъ того факта, что облагораживаемость металловъ еще очень долгое время считалась неопровержимой истиной, несмотря на сильно развитыя химическія знанія. Другая причина живучести алхиміи заключалась въ покровительствѣ, оказанномъ ей со стороны многихъ владѣтельныхъ особъ; заманчивая перспектива легкаго обогащенія очень часто дѣлала этихъ послѣднихъ жертвами обманныхъ проспектовъ алхимиковъ.

Начало безповоротнаго упадка алхиміи должно быть отнесено къ первой половинѣ прошлаго столѣтія, когда вѣра въ облагораживаемость металловъ стала замѣтно исчезать у большинства химиковъ, благодаря разоблаченію обмановъ съ одной стороны и многочисленнымъ изслѣдованіямъ болѣе добросовѣстныхъ наблюдателей съ другой. Тѣмъ не менѣе мы еще вплоть до нашего столѣтія встрѣчаемъ образованныхъ людей, слѣпо преданныхъ алхимическимъ фантазіямъ и упорно игнорирующихъ элементарные законы правильнаго мышленія.

Въ ятрохимическомъ періодѣ должна быть проведена грань между алхимиками и химиками, изъ которыхъ послѣдніе преслѣдовали цѣль болѣе научную,—опредѣленіе взаимныхъ отношеній между химіей и медициной. Хотя многіе выдающіеся ятрохимики были проникнуты убѣжденіемъ въ облагораживаемости металловъ, а нѣкоторые изъ нихъ даже мнили себя обладателями наиболѣе сильныхъ алхимическихъ средствъ, тѣмъ не менѣе химики лишь очень рѣдко занимались алхиміей на практикѣ.

Парацельсъ, питавшій большую склонность къ преувеличеніямъ самаго невѣроятнаго свойства, увѣрялъ, будто онъ основательнѣйшимъ образомъ изучилъ всѣ алхимическія знанія. Ванъ-Гельмонтъ, авторитетъ котораго былъ особенно великъ, приводитъ даже подробное описаніе имъ самимъ произведеннаго опыта превращенія ртути въ золото и серебро помощью ничтожнаго количества философскаго камня. Очень важно также, въ смыслѣ сужденія о взглядахъ на алхимію того времени, мнѣніе Либавія, слышавшаго большимъ авторитетомъ и считавшаго облагораживаемость металловъ неопровержимымъ фактомъ. Другіе вліятельные врачи того времени, какъ напр. столь свѣдущій металлургъ и опытный наблюдатель Агрикола, далѣе Зеннертъ и Анжелъ Зала, хотя и не столь горячо отстаивали алхимію, но и никогда не оспаривали превратимости металловъ. Одинъ лишь Тахеній, послѣдній выдающійся ятрохимикъ, скептически относился къ алхимической проблемѣ; онъ одинъ считалъ доводы, приводимые въ

ея пользу, недостаточными, тогда какъ его знаменитый учитель Сильвій всецѣло былъ предавъ алхимическимъ идеямъ. Сила этихъ идей была еще на столько велика въ начавшемся тогда флогистическомъ періодѣ, когда химія стремилась къ самостоятельному развитію, что онѣ туманили головы даже наиболѣе пронизательныхъ изслѣдователей съ Бойлемъ во главѣ. Этотъ послѣдній былъ твердо убѣжденъ въ возможности перехода одного металла въ другой; въ такомъ же заблужденіи находились многіе изъ его современниковъ и послѣдователей, какъ Глауберъ, Гомбергъ, Кункель, Сталь, Voerhave и др., хотя добросовѣстныя стремленія этихъ лицъ къ познанію истины не могутъ быть подвержены никакому сомнѣнію. Неудачи, постигшія ихъ на этомъ пути, нисколько не поколебали ихъ убѣжденія въ безошибочности алхимическихъ тенденцій, за исключеніемъ одного лишь Сталя, который подъ конецъ своей жизни усомнился въ ихъ правдивости и предостерегалъ своихъ коллегъ отъ алхимическихъ обмановъ. Живучесть этой вѣры объясняется главнымъ образомъ ложными теоретическими воззрѣніями на составъ металловъ: основная ошибка псевдо-Гебера оказывала свое вліяніе въ продолженіе цѣлыхъ вѣковъ, слѣдовавшихъ и за алхимическимъ періодомъ.

Voerhave былъ послѣднимъ изъ выдающихся химиковъ, возвышавшихъ свой авторитетный голосъ въ пользу нѣкоторыхъ алхимическихъ теорій. Послѣ него уже ни одинъ изъ извѣстныхъ представителей химіи, ставшей на научную почву, не рѣшался высказываться за нихъ. Зато увеличилось число плутовъ и обманщиковъ, безсовѣстно эксплуатировавшихъ легковѣрныхъ любителей искусственнаго золота. Укоренившееся въ ученыхъ химикахъ убѣжденіе въ невозможности облагораживать металлы лишь очень медленно распространялось въ большой публикѣ; легковѣрность же и надежда на быстрое приобрѣтеніе богатствъ безъ предварительныхъ затратъ еще въ концѣ прошлаго и началѣ нынѣшняго столѣтія толкали множество людей на этотъ скользкій путь ¹⁾. Лишь съ послѣдними десятилѣтіями нашего вѣка, кажется, окончательно заглохли эти алхимическія проблемы, столь долго господствовавшія надъ умами не только образованныхъ людей, но и выдающихся представителей науки.

Въ виду столь продолжительнаго и преобладающаго господства алхимическихъ теорій, естественно возникаетъ вопросъ, какъ на самомъ дѣлѣ справлялись съ мнимыми доказательствами въ пользу облагораживанія металловъ, на основаніи какихъ наблюденій такая операція признавалась

¹⁾ Касательно нѣкоторыхъ подробностей, особенно интересныхъ отношеній розенкрейцеровъ къ алхіміи, тайныхъ алхимическихъ кружковъ и т. д., см. цитированный выше трудъ Г. Колпа: „Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit“, который даетъ весьма ясное представленіе о продѣлкахъ алхимиковъ.

практически осуществимой? Считая наиболѣе достовѣрными источниками для рѣшенія этого вопроса показанія лицъ, зарекомендовавшихъ себя въ качествѣ искусныхъ наблюдателей, мы прежде всего должны обратиться къ сообщеніямъ выдающагося врача и химика ХVІІ вѣка, Ванъ-Гельмонта, о произведенномъ имъ самимъ опытѣ облагораживанія металловъ. Эти сообщенія являются однимъ изъ замѣчательнѣйшихъ доказательствъ могущества алхимическихъ бредней: Ванъ-Гельмонтъ добылъ неизвѣстно откуда маленькія порціи философскаго камня, которыми онъ въ нѣсколько пріемовъ, съ точнымъ указаніемъ вѣсовыхъ количествъ, превратилъ, будто бы, ртуть въ чистое золото; одна вѣсовая часть препарата превращала въ золото яко бы двѣ тысячи вѣсовыхъ частей ртути.

Вскорѣ послѣ смерти Ванъ-Гельмонта Гельвецій, лейбъ-медикъ принца Оранскаго, обнаружилъ очень обширный докладъ о произведенномъ имъ превращеніи свинца въ золото, помощью ничтожнаго количества философскаго камня, доставленнаго ему съ чужихъ рукъ. Въ показаніяхъ подобныхъ лицъ, пользовавшихся высокимъ авторитетомъ у своихъ современниковъ, не считали возможнымъ сомнѣваться.

Какъ на болѣе осязательныя доказательства облагораживаемости металловъ, ссылались на монеты, часто чеканившіяся (до ХVІІІ вѣка) изъ алхимическаго золота, равно какъ на готовившіяся изъ того же золота украшенія ¹⁾. Появлявшіяся, въ большинствѣ случаевъ слишкомъ поздно, указанія на то, что эти монеты и украшения изготовлены изъ безцѣнныхъ сплавовъ (напр. позолоченной бронзы), слишкомъ скоро забывались. Судебные приговоры, часто выносившіеся въ пользу алхимическихъ операцій, тоже разсматривались, какъ доказательства фактически осуществимаго облагораживанія металловъ.

Многіе нѣмецкіе владѣтельные князья, въ надеждѣ на легкое обогащеніе, какъ уже упомянуто, тоже старательно поддерживали алхимическія стремленія. Нѣкоторые изъ нихъ сами усердно занимались превращеніемъ металловъ; таковы: Іоаннъ, бургграфъ Нюрнбергскій, получившій прозвище «алхимика», императоръ Рудольфъ II, наиболѣе могущественный покровитель золотодѣлателей, курфюрстъ Августъ Саксонскій, курфюрстъ Іоаннъ Георгъ Бранденбургскій и многіе другіе. Дворы этихъ владѣтельныхъ особъ являлись состоятельной ареной для многихъ адептовъ, ухитрившихся путемъ ловкихъ экспериментовъ до поры до времени поддерживать въ меценатахъ вѣру въ ихъ искусство, пока какой-нибудь несчастный случай не уличалъ ихъ въ обманъ (таковъ былъ почти всегда финалъ ихъ дѣятельности). Они подвергались тогда

¹⁾ См. Г. Коппъ, *Alchemie*, I, 90 и сл.

заслуженнымъ наказаніемъ, успѣвши, конечно, раньше изряднымъ образомъ обобрать своихъ покровителей.

Мы не станемъ вдаваться въ подробное описаніе богатой авантюрами жизни и дѣятельности такихъ алхимиковъ, какъ Леонардъ Турнейсеръ, служившій врачомъ при дворѣ Іоанна Георга Бранденбургскаго, какъ полякъ Девогіусъ, или снабженные графскими титулами высокопробные мошенники Каetano, Сенъ-Жермень, Каліостро и другіе; всѣ эти дѣятели жили въ такія времена, когда химія, какъ наука, уже на столько окрѣпла, что сама была въ состояніи отстаивать себя отъ алхимическихъ продѣлокъ.

Къ окончательному паденію алхиміи привело противодѣйствіе, оказанное ей выдающимся химиками прошлаго столѣтія, въ особенности Жоффрау Старшимъ (прежнія увѣщеванія Эразма Роттердамскаго, Аванасія Кирхера, Палисси и др. не имѣли успѣха). Это паденіе не могло быть предотвращено даже намѣреннымъ уснащеніемъ алхимическихъ тенденцій идеями тайныхъ обществъ (розенкрейцеры, иллюминаты и проч.). Последній ударъ вѣрѣ въ облагораживаемость металловъ былъ нанесенъ новой химіей, начавшейся съ Лавуазье ¹⁾.

Намъ приходится ограничиваться однимъ лишь указаніемъ на тотъ фактъ, что примѣшиваніе къ алхиміи религіозно-мистическаго элемента являлось источникомъ еще болѣе печальныхъ заблужденій. Увѣренія адептовъ, что секретъ приготовленія золота яко бы возвѣщенъ имъ Божественнымъ откровеніемъ, способны вызвать развѣ одно лишь чувство омерзенія ²⁾. Другія плутни, тоже являющіяся продуктомъ алхимическихъ стремленій прошлаго вѣка, но берущія свое начало отъ прежнихъ временъ, уже прямо поражаютъ своимъ комизмомъ; таковы, напр., усилія получить *materia prima* изъ вещества падающихъ звѣздъ (за таковое принимались

¹⁾ Еще Шмидеръ, издавшій въ 1832 г. исторію алхиміи (Галле), не постѣснялся высказать, что нѣкоторымъ адептамъ дѣйствительно удалось облагородить металлы. Съ нѣскольکو болѣею осторожностію онъ выражается о мнимыхъ цѣлебныхъ и жизнепродолжающихъ свойствахъ философскаго камня. — Даже въ новое время (напр. въ 1844 г. въ Парижѣ) занимались алхимическими проблемами съ воображаемымъ успѣхомъ (ср. Vaudrimont, *Traité de Chimie*, I).

²⁾ Если бы такое злоупотребленіе именемъ Божиимъ и библіей ради алхимическихъ цѣлей производилось во времена Лютера въ такой же мѣрѣ, какъ это практиковалось послѣ него, то онъ, конечно, не питалъ бы къ алхиміи того уваженія, которое она въ немъ возбуждала своими отношеніями къ религіознымъ чувствованіямъ. Въ противоположность взглядамъ Лютера, Меланхтонъ относился къ алхиміи весьма критически, что не мало говоритъ въ пользу здравыхъ понятій этого человѣка (онъ называлъ алхимію *imposturam quandam sophisticam*).

водоросли *Nostoc commune*, встрѣчающіяся въ сырыхъ мѣстахъ), изъ «воздушной соли» и т. п.

Польза, принесенная химіи за послѣдніе четыре вѣка стремленіями получать золото изъ неблагородныхъ металловъ, крайне ничтожна. Очень рѣдко случалось, чтобы алхимическія работы являлись источникомъ технически важныхъ открытій, каково, напр, открытіе фарфора Беттгеромъ. За то вредъ, принесенный алхиміей въ этотъ періодъ, очень великъ: она парализовала дѣятельность многихъ выдающихся умовъ, которые могли бы многое сдѣлать для научной химіи, если бы не были увлечены потокомъ алхимическихъ фантазій.

Таковъ долженъ быть приговоръ надъ стремленіями алхимиковъ и ихъ проблемой облагораживанія металловъ, несмотря на разительныя, съ виду неоспоримыя доказательства въ пользу послѣдней, не смотря даже на то, что въ новѣйшее время, на основаніи умозрительныхъ догадокъ, кажущихся небезосновательными, замѣчается сильная склонность къ предположенію, что химически сходные элементы способны переходить одинъ въ другой. Впрочемъ, положительныя доказательства въ пользу этихъ взглядовъ еще и до сихъ поръ не могутъ быть приведены.

Бросивъ бѣглый ретроспективный взглядъ на алхимическія стремленія послѣднихъ пятнадцати вѣковъ, мы приходимъ къ заключенію, что въ ихъ основѣ лежалъ рядъ ложно понятыхъ химическихъ процессовъ; пронесткая отсюда жажда къ быстрому обогащенію являлась могучимъ двигателемъ этихъ бесполезныхъ и тѣмъ не менѣе все возобновлявшихся усилій неутомимаго человѣчества.

Исторія ятрохимического періода.

Хотя вѣра въ авторитеты, господствовавшая въ средніе вѣка во всѣхъ областяхъ знанія, не столь ярко выражалась въ сферѣ алхиміи, тѣмъ не менѣе всѣ занимавшіеся химіей были проникнуты ложнымъ убѣжденіемъ, будто золото и другія тѣла могутъ быть приготовлены искусственно. Но уже съ XV вѣка становятся замѣтными попытки къ освобожденію отъ алхимическихъ оковъ, мѣшавшихъ развитію свободнаго изслѣдованія. Разсадниками наукъ, ютившихся раньше въ однихъ лишь монастыряхъ, явились университеты во Франціи, Англии, Германіи и другихъ странахъ. Тамъ, благодаря живому обмѣну мыслей, оказалось возможнымъ болѣе свободное развитіе знаній. Самую существенную услугу въ этомъ отношеніи оказало открытіе и распространеніе книгопечатанія: благодаря этому искусству, находили быстрое распространеніе всѣ тѣ новыя идеи, которыя стояли въ противорѣчій съ дотолѣ господствовавшими и которыя, при отсутствіи книгопечатанія, оставались бы достояніемъ лишь ограниченнаго круга лицъ. Теперь всякій желающій могъ изучать любую науку какъ по энциклопедическимъ сочиненіямъ, такъ и по спеціальнымъ монографіямъ, печатавшимся въ обширныхъ размѣрахъ. Благодаря этому обстоятельству, въ учащемся развивалась способность самостоятельнаго критическаго мышленія, чѣмъ создавалось одно изъ могущественнѣйшихъ орудій противъ господства схоластики. Какъ второе вспомогательное средство въ борьбѣ съ схоластическими принципами, долженъ быть отмѣченъ все болѣе развивавшійся индуктивный методъ мышленія, вызвавшій къ жизни экспериментальныя науки.

Кромѣ названныхъ факторовъ, способствовавшихъ подъему научнаго духа, на развитіе химіи оказало сильное вліяніе открытіе новой части свѣта и въ особенности находженіе морского пути въ Индію,—чѣмъ былъ намѣченъ путь къ расширенію естественно-научныхъ свѣдѣній. Всѣ указанныя обстоятельства въ совокупности являлись провозвѣстниками новой эры, столь ярко выразившейся въ дѣлѣ реформаціи.

Химія уже къ тому времени обнаруживала стремленіе освободиться отъ исключительнаго господства алхимической проблемы. Хотя эта послѣдняя не была вытѣснена окончательно, но на первый планъ химіей была выставлена другая задача, научный смыслъ которой не можетъ быть отрицаемъ. Конечно, химическія знанія того времени были еще слишкомъ несовершенны, чтобы можно было ожидать успѣшнаго разрѣшенія новой задачи. Эта задача заключалась въ томъ, чтобы тѣснѣйшимъ образомъ связать химію съ медициной. Многіе полагали, что эти двѣ науки должны дополнять одна другую; задача химика, думали они, состоятъ въ томъ, чтобы открывать лекарства, готовить и изслѣдовать ихъ, а врачъ долженъ испытывать и объяснять ихъ цѣлебныя дѣйствія. Наилучшимъ полагали, когда обѣ эти профессіи соединены въ одномъ лицѣ. Взаимодѣйствіе химіи и медицины проходитъ красной нитью черезъ весь ятрохимическій періодъ и накладываетъ на него тотъ своеобразный отпечатокъ, который отличаетъ его отъ предшествовавшихъ и послѣдующихъ эпохъ.

Полезь, оказанная этой проблемой обѣимъ областямъ знанія, была очень велика, и для химіи она, пожалуй, была даже больше, нежели для медицины. Химія перешла изъ рукъ большей частью невѣжественныхъ лаборантовъ къ такимъ лицамъ, которыя принадлежатъ къ ученому сословію, обладали богатымъ запасомъ научныхъ свѣдѣній. Ятрохимическій періодъ является, такимъ образомъ, важной подготовительной эпохой, въ теченіе которой химія приобрѣла значительный запасъ научнаго матеріала, даваго ей возможность съ середины XVII вѣка стать рядомъ, въ качествѣ молодой науки, съ ея старшей сестрой, физикой. Этотъ періодъ имѣлъ для химіи воспитательное значеніе въ полномъ смыслѣ слова, такъ какъ, благодаря ему, она оказалась способной понять несостоятельность ятрохимическихъ теорій и обратиться къ преслѣдованію своихъ истинныхъ задачъ.

Общая исторія ятрохимическаго періода вообще и его теоретическихъ возрѣній въ частности ¹⁾).

Главныя теченія ятрохимической эпохи берутъ свое начало отъ Парацельса, Ванъ-Гельмонта, Де-ле-Бое Сильвія и наиболѣе выдающагося ученика послѣдняго, Тахенія. Вліяніе этихъ лицъ распространялось на болѣе широкіе круги путемъ школъ разнаго рода и разнаго значенія. Рядомъ съ этими лицами работали самостоятельно, или по крайней мѣрѣ не подчинялись ихъ авторитету, другія лица, изъ которыхъ назовемъ Ливавія, Глаубера, Зала и др. Въ совершенно другую

¹⁾ Ср. Корр, Gesch. d. Chemie, I, 84 и сл.

сторону была направлена дѣятельность Агриколы, Палисси и др., посвятившихъ все свое вниманіе технической химіи.

Парацельзъ и его школа ¹⁾. Парацельзъ первый въ XVI вѣкѣ указалъ новые пути химіи и медицинѣ, соединивъ ихъ вмѣстѣ. Ему принадлежитъ неоспоримая заслуга освобожденія химіи отъ алхимическихъ оковъ, мѣшавшихъ ея правильному научному развитію «Настоящая цѣль химіи, училъ онъ, заключается не въ дѣланіи золота, а въ приготовленіи лекарствъ». Хотя и до него употреблялись кое-какія средства для врачебныхъ цѣлей, рекомендованныя главнымъ образомъ Валентинусомъ, но разница между Парацельзомъ и его предшественникомъ заключается въ тѣхъ теоретическихъ мотивахъ, которыми руководствовался Парацельзъ, пропагандируя употребленіе химическихъ лекарствъ. Въ здоровомъ человѣческомъ организмѣ онъ усматривалъ соединеніе опредѣленныхъ химическихъ веществъ; слѣдствіемъ какого-либо измѣненія въ этихъ веществахъ являются болѣзни, которыя, слѣдовательно, могутъ быть устранены одними лишь химическими средствами. Въ этихъ положеніяхъ заключается квинтъ-эссенція парацельзовой теоріи, которая совершенно расходилась съ положеніями старой галеновской школы, не имѣвшими съ химіей ничего общаго. Парацельзъ съ поразительной смѣлостью и поразительной энергіей выступалъ противъ рутинныхъ взглядовъ, крѣпко заставшихъ въ головахъ врачей его времени. Какъ бы сильными ни считалъ преувеличенія, допущенныя имъ въ этой области, все-таки справедливость требуетъ признать, что онъ своимъ появленіемъ устранилъ много суевѣрныхъ взглядовъ, господствовавшихъ во врачебномъ дѣлѣ, и отчасти самъ осуществилъ, отчасти же далъ сильный толчокъ къ осуществленію многихъ полезныхъ нововведеній въ области медицинской практики.

Характеръ его жизненнаго поприща былъ таковъ, что онъ не могъ внушать своимъ противникамъ, т. е. почти всѣмъ врачамъ того времени, уваженія къ его личности. Парацельзъ (его полное имя гласитъ: Филиппъ Ауреоль Парацельзъ Теофрастъ Бомбастъ) родился въ 1493 г. въ Эйнзидельнѣ, въ Швейцаріи. Послѣ въ высшей степени безпорядочной жизни и обильныхъ всякаго рода чудесными приключеніями путешествій по всѣмъ странамъ свѣта, онъ вернулся на родину въ 1525 г., окруженный славой знаменитаго врача-чудодѣя. Ему была поручена кафедра медицины

¹⁾ Новая литературная изслѣдованія о Парацельзѣ, въ особенности Fr. Mook: *Theophrastus Paracelsus* (1876); E. Schubert и K. Sudhoff: *Paracelsus-Forschungen* (1887/89); Aberle: *Grabdenkmal, Schädel und Abbildungen des Theophrastus Paracelsus* и т. д. (1891) доставили весьма цѣнныя данныя о жизни и дѣятельности этого замѣчательнаго и гениальнѣйшаго человѣка; эти сочиненія немало содѣйствовали оцѣнѣ его истинныхъ заслугъ.

въ Базелѣ и этимъ постомъ, а также своимъ вліяніемъ въ качествѣ врача. Парацельзъ воспользовался для пропаганды ятрохимическаго ученія и для борьбы всѣми средствами діалектики противъ старой медицинскои школы. Онъ повергалъ въ прахъ авторитеты Галена и Авиценны, считавшіеся до тѣхъ поръ непоколебимыми, и приобрѣлъ массу приверженцевъ, главнымъ образомъ благодаря новому средству, выбранному имъ для борьбы,—популярнымъ лекціямъ на нѣмецкомъ языкѣ. Но, по случаю размолвки между нимъ и базельскимъ магистратомъ, онъ оказался вынужденнымъ покинуть городъ (1527). Послѣ долгаго безпріютнаго скитанія по Эльзасу, Баваріи, Австріи, Швейцаріи и проч., онъ, наконецъ, поселился въ Зальцбургѣ, гдѣ умеръ (1541) въ крайней бѣдности. Предположеніе, будто Парацельзъ умеръ насильственной смертію отъ руки убійць, подосланныхъ его недоброжелателями, оказалось лишеннымъ всякаго основанія (см. Aberle и др.).

Оцѣнка этой личности, жизнь которой находилась въ столь рѣзкомъ противорѣчій съ ея недюжиннымъ умомъ, была крайне разнорѣчиваго свойства. Съ одной стороны ученики, Парацельза и даже многіе, не считавшіеся его приверженцами, слишкомъ превозносили его заслуги ¹⁾, съ другой же стороны его противники и изслѣдователи исторіи химіи уже черезчуръ умаляли его значеніе. То дѣйствительно полезное, которое онъ старался проводить въ своихъ реформаторскихъ стремленіяхъ, не находило всеобщаго сочувствія потому, что оно было смѣшано съ значительною дозою невѣжества и шарлатанства; его чрезмѣрное самохвальство дѣлало его смѣшнымъ въ глазахъ здравомыслящихъ врачей. Въ основѣ его ятрохимическихъ теорій, подтверждаемыхъ, по его мнѣнію, множествомъ опытныхъ данныхъ, лежалъ его вышеупомянутый взглядъ, что процессы, разыгрывающіеся въ человѣческомъ организмѣ, исключительно химическаго свойства и что состояніе здоровья находится въ зависимости отъ состава органовъ и соковъ. Касательно химическаго состава органическихъ веществъ, Парацельзъ придерживался мнѣнія Валентинуса, будто всѣ они состоятъ изъ ртути, сѣры и соли. Не смотря на многія противорѣчія въ частностяхъ, эта гипотеза составляетъ главную основу ²⁾ всей системы его теоретическихъ возрѣній. Въ случаѣ нарушенія равновѣсія между названными составными частями въ ту или другую сторону,

¹⁾ Ср. сочиненіе А. N. Scherer'a: Theophrastus Paracelsus (1821). Болѣе трезвымъ должно считать мнѣніе о Парацельзѣ канцлера Бэкона, который ставилъ ему въ заслугу его стремленіе познавъ истину путемъ опыта.

²⁾ По оригинальному утверженію Парацельза, медицина зиждется на четырехъ главныхъ основахъ, одной изъ которыхъ является химія; остальные три составляютъ философія, астрономія и добродѣтель.

появляются болѣзни. Эта мысль выражена въ сочиненіяхъ Парацельза крайне фантастическимъ образомъ, въ чемъ можно убѣдиться изъ слѣдующихъ выдержекъ: избытокъ сѣры вызываетъ лихорадку и моровую язву, избытокъ ртути—параличъ и меланхолю, а излишекъ соли—поносъ и водянку; отъ выдѣленія ртути образуется ревматизмъ, отъ перегонки ея въ другіе органы являются припадки бѣшенства и т. д. Какъ ни безосновательны подобныя взгляды, но въ нихъ съ нѣкоторой натяжкой можно найти хоть своего рода смыслъ, тогда какъ уже рѣшительно непонятными являются возрѣнія Парацельза на отношенія между органами и выдѣленіями человѣческаго организма и металлами и планетами, которымъ онъ приписываетъ мистическое вліяніе. Не менѣе страннымъ является признаніе имъ взаимной связи между моровой язвой и падающими звѣздами.

Причину всѣхъ болѣзней Парацельзъ усматриваетъ въ *tartarus*, подразумевая подъ нимъ осадки соковъ, которые въ здоровомъ организмѣ не содержатъ никакихъ твердыхъ частей. На этотъ отчасти вѣрный взглядъ навели его осажденія конкрементовъ, наблюденныя имъ при нѣкоторыхъ болѣзняхъ (ревматизмъ, почечныя и желчныя камни). Сравненіе этихъ отдѣленій съ извѣстными ему осадками виннаго камня привело его къ общему термину *tartarus*; быть можетъ, это обозначеніе имѣло также цѣлью напомнить о тѣхъ адскихъ мукахъ, которыя претерпѣваютъ страдающіе этими недугами. Пытаясь въ однихъ случаяхъ объяснять хотя и фантастическимъ, но тѣмъ не менѣе отчасти рациональнымъ путемъ, патологическіе процессы организма вліяніемъ химическихъ факторовъ, Парацельзъ въ другихъ случаяхъ допускаетъ, наперекоръ своему ятрохимическому ученію, существованіе особыхъ силъ, олицетворяемыхъ имъ со свойственною ему безцеремонностью. Такъ, по его мнѣнію, пищевареніе обусловливается дѣятельностью добраго духа Архея, который, помимо человѣческой воли, якобы способствуетъ удобоваримости принятой пищи, выдѣляя вещества непереваримыя, и такимъ образомъ заботится о необходимомъ для организма равновѣсіи. Болѣзни желудка объясняются заболѣваніемъ Архея. Отсюда мы видимъ, что при объясненіи именно такого чисто химическаго процесса, какъ пищевареніе, Парацельзъ измѣнилъ своимъ принципамъ. Лишь позднѣйшіе ятрохимики освободили свою систему отъ этой непослѣдовательности.

Противъ болѣзней направлены лекарства, приготовленіе которыхъ, по мнѣнію Парацельза, составляетъ задачу химіи. Здѣсь мы должны признать, что этимъ основнымъ положеніемъ Парацельзъ вдохнулъ новую жизнь въ чахлаю фармацію и доставилъ медицинѣ много новыхъ препаратовъ. Какъ и въ какихъ именно случаяхъ онъ пользовался ими, неизвѣстно; но установленъ тотъ фактъ, что многіе тяжело больные были поставлены имъ на ноги.

Изъ препаратовъ, примѣнявшихся Парацельзомъ, наиболѣе извѣстны тѣ металлическія соединенія, которыя до него считались опасными изъ-за ихъ ядовитыхъ свойствъ; таковы: мѣдный купоросъ, сулема, свинцовый сахаръ, разные сурьмяныя соединенія и проч. Кромѣ того, онъ употреблялъ въ качествѣ лекарствъ слабую сѣрную кислоту въ смѣси съ виннымъ спиртомъ—«услашенное купоросное масло» (позднѣйшая галлерова кислота), желѣзныя тинктуры и желѣзный шафранъ. Онъ же указалъ болѣе выгодные способы приготовления и примѣненія разныхъ эссенцій, экстрактовъ и т. п.; наибольшіхъ успѣховъ онъ достигъ, кажется, употребленіемъ опія. Такимъ обогащеніемъ запаса лекарственныхъ средствъ Парацельзъ безспорно далъ сильный толчокъ развитію аптекарскаго дѣла: до него аптеки представляли не что иное, какъ склады кореньевъ, травъ, сироповъ и конфетъ всякаго рода, приготовленіе которыхъ составляло ихъ исключительное занятіе. Фабрикація же новыхъ лекарствъ требовала знакомства съ химическими фактами и явленіями; фармацевты, такимъ образомъ, должны были позаботиться о приобрѣтеніи этихъ необходимыхъ свѣдѣній и тогда только появилась фармація въ настоящемъ смыслѣ этого слова.

Если Парацельзъ такимъ путемъ побудилъ медиковъ и фармацевтовъ заниматься химіей, то это безспорно должно быть вѣнено ему въ заслугу; но не слѣдуетъ все-таки заходить такъ далеко, какъ Шереръ¹⁾, полагающій, будто «фармація обязана Парацельзу всею».

Сильное движеніе, вызванное Парацельзомъ, дало начало новымъ вѣяніямъ. Благодаря широкому распространенію его многочисленныхъ сочиненій, писанныхъ на разныхъ языкахъ и относящихся большей частью ко времени его удаленія изъ Базеля, вызванное имъ возбужденіе получало все новую пищу. Эти сочиненія часто заставляли приверженцевъ старой медицинской школы выступать со своими возраженіями и ожесточенно отстаивать свои воззрѣнія. Сочиненія Парацельза, по методу ихъ выполнения, стоятъ очень низко: они являются вѣрнымъ отраженіемъ беспорядочной жизни и грубой натуры ихъ автора. Сквозь каждое изъ нихъ проглядываетъ чрезмѣрное самовосхваленіе, а многія писаны тономъ, прямо недостойнымъ образованнаго человѣка. Химическія знанія Парацельза и его воззрѣнія на происхожденіе болѣзней изложены имъ въ слѣдующихъ сочиненіяхъ: *Archidoxa. De tinctura physicorum. De morbis ex tartaro oriundis. Paramirum. Grosse Wundarznei.*

Послѣдствія парацельзовой дѣятельности не долго заставили себя ждать. Ученики его, воодушевленные новымъ ученіемъ, возвели его въ реформаторы медицины; приверженцы старой школы, съ другой стороны,

¹⁾ См. его сочиненіе, цитированное выше.

отчаянно боролись противъ всякихъ новшествъ и подкапываній подъ ихъ могущество. Завязалась горячая борьба, продолжавшаяся очень долго и разрѣшившаяся, если не въ пользу Парацельза, то, во всякомъ случаѣ, въ пользу болѣе умѣренныхъ ятрохимиковъ. Болѣе подробный разборъ этихъ споровъ не входитъ въ планъ настоящаго сочиненія, такъ какъ ятрохимическіе взгляды важны для насъ лишь по столько, по скольку они отразились на развитіи самой химіи. Упомянемъ лишь, что въ качествѣ главнаго застрѣльщика противъ парацельзовыхъ ученій выступалъ, преданный галеновскимъ теоріямъ, швейцарскій врачъ Эрастусъ (его нѣмецкая фамилія была Либеръ), которому особенно удавалось разоблачать грубыя противорѣчія, встрѣчавшіяся въ сочиненіяхъ Парацельза. Врачебный лагерь въ продолженіе всего XVI вѣка былъ переполненъ полемическими сочиненіями обѣихъ партій. Ученики Парацельза оказались менѣе гениальными, нежели ихъ учитель: они только парафразировали его идеи и усвоили себѣ преимущественно дурныя стороны его характера, въ особенности его торгашески крикливый тонъ; въ научномъ же отношеніи они остались далеко позади его. Наиболѣе извѣстнымъ и способнымъ изъ нихъ былъ Леонардъ Турнейссеръ ¹⁾. Въ химіи этотъ послѣдній ничѣмъ самостоятельнымъ и сколько-нибудь важнымъ себя не проявилъ; зато его неудачное выступленіе въ качествѣ адепта обезпечило за нимъ мѣсто въ исторіи алхиміи (ср. выше).

Вредной дѣятельностью подобнаго рода лицъ, причинявшихъ большія несчастія неумѣлымъ примѣненіемъ, въ качествѣ лекарствъ, ядовитыхъ веществъ, объясняется тотъ фактъ, что имъ старались противодѣйствовать всевозможными ограничительными законами: сюда относится, напр., постановленіе, принятое французскимъ парламентомъ, воспреещающее употребленіе сурьмяныхъ препаратовъ, равно какъ обвинительные приговоры, выносившіеся парижскимъ медицинскимъ факультетомъ противъ всякой попытки къ подобнымъ нововведеніямъ въ медицинѣ.

Но къ школѣ Парацельза принадлежали и такія лица, которыя, находясь на болѣе высокой ступени научнаго развитія, не принимали на вѣру всѣхъ его теорій, а относились къ нимъ строго критически и выбирали изъ нихъ лишь то, что имъ казалось дѣйствительно полезнымъ. Къ ятрохимикамъ этого рода должны быть причислены жившіе въ концѣ XVI и началѣ XVII столѣтія Тюрке-де-Мажернъ и Либавій, также Освальдъ, Кроллъ и Адрианъ Ванъ-Минзихтъ. Хотя эти лица

¹⁾ О дѣятельности Турнейссера даетъ подробныя свѣдѣнія прекрасный трудъ Моehsen'a: *Beiträge zur Geschichte der Wissenschaften in der Mark Brandenburg etc.* (1783). Ср. также рѣчь А. W. Hofmann'a: „*Berliner Alchemisten und Chemiker*“ (1882).

являются уже современниками Ванъ-Гельмонта, но они образуют переходъ отъ Парацельза къ этой замѣчательной личности; они своими трудами были полезны не только медицинѣ, но и химіи.

Тюрке-де-Мажернъ родился въ 1573 г. въ Женевѣ и занимался врачебной практикой въ Парижѣ, но, вслѣдствіе воспрещенія примѣнять сурьмяные препараты, которые онъ считалъ необходимыми, онъ нашелъ для себя неудобнымъ оставаться въ кругу тамошнихъ врачей и предпочелъ переселиться въ Англію, гдѣ состоялъ лейбъ-медикомъ короля, и умеръ въ 1655 г. Его химическія познанія были очень обширны для того времени; соотвѣтственно этому, онъ усиленно ратовалъ за рациональное примѣненіе химическихъ лекарствъ, не прибѣгая къ чрезмѣрнымъ преувеличеніямъ Парацельза и не забросивъ совершенно медицинскихъ средствъ галеновской школы.

Подобный же характеръ носила дѣятельность его современниковъ, врачей Кролля и Ванъ-Миизихта, тоже обладавшихъ солидными химическими познаніями. Они ввели въ употребленіе какъ медикаменты Парацельза, такъ и новые препараты; къ послѣднимъ относится сѣрнокислая и янтарнокислая соли калия, введенныя Кроллемъ, и рвотный камень, впервые рекомендованный Ванъ-Миизихтомъ.

Андрей Либавій обращаетъ на себя особенное вниманіе, какъ своимъ критическимъ отношеніемъ къ грубымъ заблужденіямъ Парацельзовою школы, такъ и нѣкоторыми новыми наблюденіями въ области химіи. Онъ оказался первымъ выдающимся химикомъ въ Германіи, энергично выступившимъ противъ вылазокъ Парацельза и дѣятельно возражавшимъ противъ недостатковъ его теорій, противъ неясности его сочиненій, запутанности его фантазій и софизмовъ и противъ связаннаго съ ними шарлатанства.

Въ качествѣ врача, Либавій позаботился о пріобрѣтеніи солидныхъ химическихъ познаній и ихъ постоянномъ расширеніи, хотя онъ болѣе ревностно занимался исторіей и филологіей. Съ 1591 г. онъ жилъ въ Роттенбургѣ на Тауберѣ, гдѣ пользовался большимъ уваженіемъ, какъ врачъ и руководитель «латинской школы». Онъ умеръ въ 1616 г. въ Кобургѣ, гдѣ состоялъ къ тому времени директоромъ мѣстной гимназій. Благодаря своимъ медицинскимъ познаніямъ и основательному общему образованію, Либавій лучше всѣхъ своихъ современниковъ понималъ, въ какой именно мѣрѣ должно выражаться вліяніе химіи на медицину; онъ поэтому занялъ среднее положеніе между Парацельзомъ и его противниками, стремившимися совершенно изгнать химію изъ области медицинскихъ знаній. Не смотря на здравыя понятія, обнаруженныя имъ при обсужденіи многихъ вопросовъ, Либавій не могъ совершенно отрѣшиться отъ склонности къ алхимическимъ тенденціямъ, господствовавшимъ въ его время.

Главная заслуга Либавія заключается въ составленіи учебника, изданнаго имъ въ 1595 г. подъ заглавіемъ «*Alchymia*» и содержавшаго все важнѣйшіе химическіе факты и теории того времени. Остальныя его сочиненія, въ которыхъ онъ частью выступалъ противъ ошибокъ Парацельсовой школы, отчасти же сообщалъ о новыхъ химическихъ наблюденіяхъ, изданы незадолго до его смерти въ трехъ томахъ подъ заглавіемъ: *Opera omnia medico—chymica*. Ниже мы сообщимъ о его химико-практическихъ свѣдѣніяхъ, выразившихся въ открытіи новыхъ фактовъ.

Заслуживаетъ упоминанія то замѣчательное обстоятельство, что Либавій энергично ратовалъ за устройство химическихъ лабораторій, въ которыхъ выполнялись бы научныя работы. Изъ его предложеній касательно этого вопроса явствуется, что въ то время заботились объ устройствѣ этого рода учреждений со всеми необходимыми приспособленіями и надлежащими удобствами ¹⁾.

Іоаннъ Баптистъ Ванъ-Гельмонтъ и его современники.

Ванъ-Гельмонту должно быть отведено особое мѣсто въ исторіи ятрохимическаго періода, какъ одному изъ наиболѣе выдающихся самостоятельно наблюдавшихъ химиковъ. Своими познаніями и опытностью какъ въ химіи, такъ и въ медицинѣ онъ превосходилъ всехъ своихъ современниковъ, работавшихъ въ этихъ двухъ областяхъ. Онъ велъ жизнь скромнаго, въ тиши кабинета работающаго ученаго, хотя это и не гармонировало съ его блестящимъ положеніемъ, какъ потомка брабантско-дворянскаго рода. Родившись въ 1577 г. въ Брюсселѣ, Ванъ-Гельмонтъ въ раннемъ возрастѣ посвятилъ себя теологіи и философіи, но эти науки его не удовлетворяли и онъ обратился къ медицинѣ. Въ началѣ своей медицинской дѣятельности онъ примкнулъ было къ старой школѣ галенистовъ, но въ очень скоромъ времени позналъ все недостатки этой школы и перешелъ въ лагерь Парацельза, теории котораго онъ призналъ только отчасти. Находя въ медицинѣ свое истинное призваніе, онъ съ все возрастающимъ воодушевленіемъ выступалъ противъ принциповъ старой медицинской системы и своими блестящими трудами, въ качествѣ врача и ятрохимика, существеннымъ образомъ содѣйствовалъ ихъ устраненію.

Не будь Ванъ-Гельмонта, ятрохимія никогда не достигла бы той высоты, на которую ее поставили Сильвій и Тахеній. Чистая химія также значительно обогатилась множествомъ важныхъ наблюденій Ванъ-Гельмонта. Его научныя занятія были ему до того по душѣ, что онъ пренебрегъ

¹⁾ О жизни и дѣятельности Либавія ср. рефератъ *Ottmann'a* въ протоколахъ Нѣмецкаго общества естествоиспытателей 1894. II, 79.

заманчивыми предложеніями владѣтельныхъ князей, звавшихъ его къ себѣ, и предпочель оставаться въ Брюсселѣ, гдѣ въ тиши своей лабораторіи изслѣдоваль тайны природы. Онъ умеръ тамъ же въ 1644 г.

Въ Ванъ-Гельмонтѣ встрѣчались и уживались крайне удивительныя противорѣчія. Рядомъ съ его блестящею способностью умѣло и трезво наблюдать факты мы встрѣчаемъ въ немъ сильную склонность къ сверхъестественному.—склонность, являющуюся, быть можетъ, слѣдствіемъ тѣхъ мистическихъ и магическихъ ученій, которымъ онъ предавался при изученіи теологіи. Такъ, напр., этотъ же самый человѣкъ, положившій первое основаніе знакомству съ газами и обнаружившій, слѣдовательно, такую наблюдательную способность, которая до него не была свойственна.—этотъ же самый человѣкъ съ неослабнымъ рвеніемъ отстаивалъ вѣру въ превратимость неблагородныхъ металловъ въ золото; онъ такъ твердо въ это вѣрилъ, что владалъ въ совершенно непонятныя для насъ заблужденія. Столь же загадочными, а иногда и прямо курьезными, при его блестящихъ дарованіяхъ, являются нѣкоторыя, высказанныя имъ совершенно серьезно, утвержденія вродѣ того, напр., что въ сосудѣ, содержащемъ пшеничную муку и грязную рубаху, рождаются мыши!

Отсюда тѣмъ легче понять, что Ванъ-Гельмонтъ не былъ свободенъ отъ фантастическихъ представленій менѣе курьезнаго свойства. Нѣкоторые примѣры въ этомъ отношеніи даютъ намъ его теоретическія возрѣнія на элементы и его ятрохимическія теоріи. Съ другой стороны онъ столь вѣрно, далеко вѣрнѣе своихъ предшественниковъ, умѣлъ объяснять множество явленій, что польза, имъ принесенная, далеко превосходила и даже совершенно сглаживала вредное вліяніе его ошибокъ и заблужденій.

Объ элементахъ, входящихъ въ составъ тѣлъ, у Ванъ-Гельмонта были свои особыя представленія. Онъ не признавалъ ни четырехъ аристотелевскихъ элементовъ ¹⁾, ни элементовъ, принятыхъ Валентинусомъ. Въ качествѣ главной составной части всѣхъ тѣлъ онъ разсматривалъ воду; о ея присутствіи въ органическихъ тѣлахъ онъ судилъ по тому, что она является постояннымъ продуктомъ ихъ сгоранія; главное доказательство въ пользу такого предположенія онъ нашель, какъ ему казалось, въ опытѣ разведенія растений помощью одной чистой воды, которая, по его мнѣнію, составляла единственный питающій ихъ матеріаль. Отсюда понятно, что онъ считалъ возможнымъ превращеніе воды въ землястыя вещества.

¹⁾ Касательно воздуха существуетъ сомнѣніе, считалъ ли его Ванъ-Гельмонтъ элементомъ, или нѣтъ. Въ огнѣ онъ вообще отрицалъ всякія вещественныя свойства тѣмъ особенно обнаружилъ свою проницательность.

Допуская такимъ образомъ ту же ошибку, которая до и послѣ него коренилась въ умахъ многихъ. Ванъ-Гельмонтъ въ то же время лучше своихъ современниковъ во многихъ случаяхъ сознавалъ неизмѣняемость вещества. Такъ, онъ больше всѣхъ другихъ содѣйствовалъ устраненію того взгляда, будто мѣдь, получаемая изъ мѣднаго купороса посредствомъ осажденія желѣзомъ, является вновь сзданной. Далѣе, онъ указывалъ на постоянство матеріи во многихъ ея соединеніяхъ, напр. серебра въ его соляхъ, кремнезема въ растворимомъ стеклѣ и т. д.; послѣднее, согласно его наблюденіямъ, будучи разложено кислотой, всегда давало одно и то же количество кремневой кислоты, потраченное на образованіе стекла. Эти наблюденія и теоріи Ванъ-Гельмонта были въ высшей степени важны. Въ противовѣсъ прежнимъ туманнымъ представленіямъ объ образованіи химическихъ соединеній онъ доказалъ, что первоначальная матерія, даже подвергнутая химическимъ превращеніямъ, въ извѣстномъ смыслѣ сохраняетъ свою индивидуальность во вновь образованномъ продуктѣ. Онъ опредѣленно выразилъ, такимъ образомъ, для отдѣльныхъ случаевъ основную мысль о постоянствѣ матеріи.

Эти идеи оригинальнымъ образомъ отличаютъ Ванъ-Гельмонта отъ его современниковъ и этими именно идеями онъ указалъ химіи новые пути. Отношенія между химіей и медициной, старательно изслѣдованныя имъ, тоже наводили его на мысли, которымъ нельзя отказывать въ нѣкоторой оригинальности тѣмъ болѣе, что онъ стремился разрѣшать теоретическіе вопросы путемъ опытовъ надъ соками и другими выдѣленіями животнаго организма.

Особенно важную роль игралъ въ его глазахъ характеръ реакціи жидкостей, находящихся въ организмѣ: такъ какъ, по его мнѣнію, кислотность или нейтральность этой реакціи обуславливаетъ всѣ важнѣйшія органическія функціи. Кромѣ химическаго характера соковъ, главнымъ факторомъ органическихъ процессовъ, по мнѣнію Ванъ-Гельмонта, является броженіе, о которомъ онъ имѣлъ однако менѣе ясное представленіе, нежели о значеніи химической реакціи. Касательно пищеваженія и связанныхъ съ нимъ процессовъ онъ не могъ совершенно отрѣшиться отъ повѣрья, будто они находятся подъ вѣдомствомъ пресловутаго Архея. Зато онъ стоялъ на болѣе твердой почвѣ въ объясненіи жизненныхъ процессовъ, когда принималъ во вниманіе химическія свойства соковъ. По его мнѣнію, главнымъ факторомъ пищеваженія является кислота желудочнаго сока, избытокъ которой вызываетъ тошноту, болѣзнь; послѣдняя тѣмъ чувствительнѣе, чѣмъ больше количество свободной кислоты, не успѣвающей нейтрализоваться щелочью желчи, примѣшиваемую къ желудочному соку въ двѣнадцатиперстной кишкѣ. Противъ всѣхъ болѣзней

этого рода Ванъ-Гельмонтъ рекомендуетъ щелочныя средства (щелочныя соли и т. п.). Болѣзни же, вызываемыя недостаткомъ противоположнаго свойства, т. е. избыткомъ свободной щелочи, должны лечиться кислотными средствами. Послѣднiя онъ также рекомендовалъ противъ ревматизма, камешной и другихъ болѣзней, происхождение которыхъ онъ тоже объяснял ненормальностью въ составѣ соковъ. Въ этихъ взглядахъ мы дѣйствительно замѣчаемъ шагъ впередъ, сравнительно съ воззрѣнiями Парацельза: послѣднiй воображалъ въ животномъ организмѣ произвольныя, неизвлекаемыя составныя части, тогда какъ Ванъ-Гельмонтъ старался ихъ извлекать и сравнивать взаимодѣйствiе разныхъ органическихъ соковъ со сходными реакцiями в ѣ организма. Этими опытами было положено основанiе, конечно еще очень шаткое, физиологической химii.

Въ качествѣ совершенно оригинальнаго изслѣдователя, указавшаго химii новые пути, Ванъ-Гельмонтъ проявилъ себя въ изученiи газовъ. Онъ, собственно говоря, является основателемъ пневматической химii, которая лишь сто лѣтъ спустя получила надлежащее развитiе и произвела своими открытiями радикальный переворотъ въ научномъ мiрѣ. Важныя заслуги Ванъ-Гельмонта въ этой области выступать во всей своей силѣ, если вспомнить, что до него не дѣлали существеннаго различiя между водородомъ, углекислотой, сѣрнистымъ газомъ и обыкновеннымъ воздухомъ и что лишь онъ первый установилъ разницю между газообразными тѣлами, на основанiи ихъ различныхъ свойствъ, имъ изученныхъ.

Онъ первый ввелъ родовое понятiе «газъ» ¹⁾ и отличалъ газы отъ паровъ, руководствуясь тѣмъ, что послѣднiе при охлажденiи переходятъ въ жидкое состоянiе, тогда какъ газы не могли быть сгущаемы. Особенно хорошо Ванъ-Гельмонтъ изучилъ углекислый газъ; онъ указалъ случаи его образованiя изъ известняка или поташа, при дѣйстви на нихъ кислотъ, изъ горящихъ углей, равно какъ при винномъ и пивномъ броженiи; онъ доказалъ также его присутствiе въ желудкѣ, въ минеральныхъ водахъ и въ нѣкоторыхъ пещерахъ. Онъ называлъ его преимущественно «*Gas sylvestre*» ²⁾. Несовершенство нѣкоторыхъ его наблюденiй, равно какъ смѣшиванiе имъ углекислоты съ другими газами, тоже не поддерживающими горѣнiя, слѣдуетъ объяснять недостаткомъ его вспомогательныхъ средствъ для собиранiя газовъ. Зато онъ различалъ горючiе газы, какъ водородъ

¹⁾ При выборѣ этого термина Ванъ-Гельмонтъ, можетъ быть, руководствовался понятiемъ о хаосѣ, или же имѣлъ въ виду процессы броженiя (бродить—по голландски «*gisten*»).

²⁾ Терминомъ „*sylvestre*“ Ванъ-Гельмонтъ вѣроятно хотѣлъ указать на негустимостъ этого газа; по крайней мѣрѣ, онъ въ одномъ мѣстѣ выражается: „*gas sylvestre sive incoërcibile, quod in corpus cogi non potest visibile*“.

и болотный газъ; онъ описывалъ ихъ, какъ своеобразныя воздушныя тѣла.

Въ виду того, что дѣятельность Ванъ-Гельмонта въ данномъ случаѣ тѣсно связана съ первымъ научнымъ изслѣдованіемъ газовъ, она разсматрѣна въ общей исторіи ятрохимическаго періода, хотя ей надлежащее мѣсто—въ обзорѣ практическихъ знаній этой эпохи. Сочиненія Ванъ-Гельмонта издапы его сыномъ въ 1648 г. подъ заглавіемъ: «*Ortus medicinae vel opera et opuscula omnia*».

Вліяніе Ванъ-Гельмонта на его современниковъ и на дальнѣйшее развитіе ятрохимическихъ теорій было чрезвычайно велико. Его стремленія ввести въ медицину химическія понятія дѣйствовали разъясняющимъ образомъ въ той мѣрѣ, въ какой примѣненіе химическихъ лекарствъ для борьбы съ болѣзнями соотвѣтствовало природѣ вещей. Кромѣ того, онъ далъ въ своей книгѣ «*Pharmacopolium ac dispensatorium modernum*» много полезныхъ указаній для приготовленія лекарствъ. Научный духъ, который онъ стремился ввести въ медицину, въ противовѣсъ грубому эмпиризму Парацельсовой школы, дѣйствовалъ благотворнымъ, оздоравливающимъ образомъ на развитіе врачебнаго дѣла.

Въ томъ же направленіи, хотя не столь успѣшно, дѣйствовали и другіе врачи того времени, которые, обладая солидными химическими знаніями и трезвыми взглядами на природу, обращали все свое вниманіе на развитіе врачебнаго искусства и на устраненіе изъ него всѣхъ вредныхъ атрибутовъ, каково, напр., примѣненіе таинственныхъ цѣлебныхъ средствъ. Изъ этихъ врачей должны быть названы Анжелъ Зала и Даніилъ Зеннертъ. Зала, жившій въ первой половинѣ XVII вѣка, въ качествѣ лейбъ-медика при мекленбургскомъ дворѣ, поражаетъ насъ своими богатыми для того времени химическими свѣдѣніями и здравыми сужденіями какъ о Парацельсовой, такъ и о старой медицинскій школѣ. Его химическія познанія въ связи съ медицинскимъ опытомъ сослужили большую службу не только фармаціи, но и чистой химіи, такъ какъ онъ составилъ себѣ такія точныя понятія о составѣ нѣкоторыхъ химическихъ соединеній, какія до него еще вовсе не были извѣстны. Такъ, онъ первый доказалъ, что нашатырь образуется изъ соляной кислоты и летучей щелочной соли; далѣе, ему было извѣстно, что сѣрная кислота вытѣсняетъ азотную изъ ея солей и т. д.

Зеннертъ, жившій въ первой трети XVIII столѣтія, въ качествѣ профессора въ Виттенбергѣ, направилъ свою дѣятельность главнымъ образомъ на то, чтобы доказать врачамъ цѣлесообразность химическихъ лекарствъ, если только примѣнять ихъ надлежащимъ образомъ. Хотя онъ не могъ отрѣшиться отъ нѣкоторыхъ ошибочныхъ взглядовъ Парацельза, но онъ зато очень горячо возставалъ противъ грубыхъ злоупотребленій,

допущенныхъ въ медицинѣ Парацельзомъ. Особенно энергично онъ боролся противъ такъ называемыхъ универсальныхъ средствъ.

Сильвій и Тахеній. Французъ Де-ле Бое (Дюбуа) Сильвій родился въ 1614 г. въ Гану, основательно изучилъ естественныя и медицинскія науки, жилъ въ Лейденѣ сначала въ качествѣ вліятельнаго врача, а затѣмъ, вплоть до самой смерти (1672), знаменитаго профессора медицины. Своими медицинскими познаніями онъ превосходилъ большинство своихъ современниковъ. Ему была извѣстна разница между артеріальной кровью и венозною; какъ причину краснаго окрашиванія первой, онъ разсматривалъ воздухъ, воспринимаемый путемъ дыханія. Горѣніе и дыханіе онъ считалъ совершенно аналогичными процессами. Какъ въ этомъ случаѣ, такъ и повсюду Сильвій старался разсматривать какъ чисто химическіе всѣ совершающіеся въ человѣческомъ организмѣ процессы, будь они нормальнаго или патологическаго характера.

Спиритуалистическій элементъ, примѣшанный къ теоріямъ Парацельза и отчасти Ванъ-Гельмонта, онъ старался совершенно удалить. Пищевареніе, напр., объясненіе котораго двумя названными ятрохимикамъ казалось возможнымъ лишь при посредствѣ вліянія духа Архея, разсматривалось Сильвіемъ какъ химическій процессъ, главнѣйшими факторами котораго являются прежде всего слюна, затѣмъ желудочный и панкреатическій соки, а также желчь. Характеру реакціи соковъ въ организмѣ онъ приписывалъ такое же, если еще не большее значеніе, какъ Ванъ-Гельмонтъ, взглядовъ котораго онъ придерживался во всѣхъ вопросахъ этого рода. Онъ съ особеннымъ усердіемъ переносилъ физиологическіе и патологическіе процессы въ область химическихъ явленій, причемъ, конечно, часто впадалъ въ крайность. Вся медицина, по его мнѣнію, должна была стать прикладной химіей, а такія одностороннія стремленія при тогдашнемъ состояніи химіи неминуемо должны были вести къ заблужденіямъ. Но съ другой стороны ясно, что эти ятрохимическія ученія приносили меньше пользы медицинѣ, нежели химіи: образованные врачи, желая понять эти ученія, вынуждены были основательнѣе заниматься химическими вопросами. Эта мысль особенно вѣрна по отношенію къ новымъ лекарствамъ, приготовленіе и рациональное примѣненіе которыхъ были немислимы безъ знанія химіи. Сильвій, какъ приверженецъ героическихъ лекарствъ, не стѣнялся прописывать для внутренняго потребленія ляписъ, сулему, цинковый купоросъ и т. п., а въ особенности онъ ратовалъ за примѣненіе сурьмяныхъ и ртутныхъ препаратовъ.

Чистая химія обязана Сильвію очень небольшимъ количествомъ новыхъ наблюденій; зато ученикъ его, Отто Тахеній, проявилъ себя какъ самостоятельный химикъ-ислѣдователь: отъ него перешло къ намъ

много цѣнныхъ наблюдений и выведенныхъ изъ нихъ результатовъ. О его жизни извѣстно лишь то, что онъ родился въ Герфордѣ (Вестфалія) и, послѣ беспорядочной скитальческой жизни, въ качествѣ аптекарскаго помощника, около середины XVII вѣка поселился въ Италиі, гдѣ посвятилъ себя изученію медицины, а затѣмъ занимался врачебной практикой въ Венеціи. Хотя онъ обращалъ особенное вниманіе на ясно выраженные отношенія между медициной и химіей, онъ тѣмъ не менѣе нисколько не стѣснялся творить всякія неуразности помощью таинственныхъ медикаментовъ.

Тахеній является послѣднимъ выдающимся ятрохимикомъ, энергично отстаивавшимъ ученія Сильвія. Въ качествѣ защитника тѣхъ же взглядовъ заслуживаетъ еще упоминанія его современникъ, знаменитый англійскій врачъ Уиллисъ (ум. въ 1675 г.). Тахеній доставилъ химіи много цѣнныхъ наблюдений и также не мало содѣйствовалъ развитію той ея проблемы, которая впоследствии была принята Бойлемъ, какъ наиболѣе важная; это именно—опредѣленіе истиннаго состава тѣлъ. Отъ него исходитъ первое осмысленное опредѣленіе понятія о соли, какъ соединеніи кислоты со щелочью. Его данныя о составѣ нѣкоторыхъ соединений обнаруживаютъ его химическую проницательность, замѣчаемую также въ его способѣ утилизаціи нѣкоторыхъ реакцій для опредѣленія веществъ. Создавши, такимъ образомъ, болѣе систематически, нежели его предшественники, первыя начала качественного анализа, онъ обращалъ также немало вниманія на количественныя отношенія веществъ, вступающихъ въ реакцію,—что до него совершенно игнорировалось; такъ, напр., онъ довольно точно опредѣлил прибавленіе въ вѣсъ, имѣющее мѣсто при превращеніи свинца въ сурикъ. Сочиненія Тахенія, какъ и его учителя Сильвія, трактуютъ главнымъ образомъ о медицинскихъ вопросахъ; тѣмъ не менѣе, какъ видно изъ вышеприведенныхъ замѣчаній, въ нихъ содержится немало фактовъ и возрѣній, важныхъ и для чистой химіи.

Желая опредѣлить главное вліяніе, оказанное ятрохимическими теоріями на развитіе химіи, мы прежде всего должны указать на тотъ уже упомянутый фактъ, что занятіе образованныхъ врачей химіей существеннымъ образомъ способствовало ея повороту на научный путь. Рядомъ съ безчисленными заблужденіями и фантастическими представленіями, господствовавшими у ятрохимиковъ, мы встрѣчаемъ у нихъ нѣкоторые изумительно вѣрные взгляды, значительно повліявшіе на все направленіе послѣдующаго періода. Достаточно указать на опредѣленіе состава солей, на болѣе точное установленіе понятія о химическомъ соединеніи и химическомъ сродствѣ, благодаря чему выяснилась дѣйствительная задача химіи,—опредѣленіе истиннаго состава тѣлъ. Далѣе, укажемъ на то, что

процессы сгаранія, обжиганія металловъ и дыханія были признаны аналогичными. Эти вѣрно высказанныя мысли имѣли весьма важныя послѣдствія. Флогистическая гипотеза, господствовавшая въ теченіе большей части XVIII вѣка, высказывалась уже нѣкоторыми ятрохимиками. Наконецъ, исследование газовъ Ванъ-Гельмонтомъ оказало сильнѣйшее влияние на развитіе пневматической химіи, которая въ свою очередь дала могучій толчокъ къ радикальному преобразованію нашей науки въ концѣ прошлаго столѣтія.

Изъ всего сказаннаго слѣдуетъ, что многія стремленія флогистиковъ находятся въ тѣснѣйшей связи съ чисто химическими взглядами и наблюденіями ятрохимиковъ. Въ то время, когда медицинско-химическія теоріи во второй половинѣ XVII вѣка быстро клонились къ упадку, наблюденія и факты, добытые ими въ области чистой химіи, доставили послѣдней возможность повернуть на исключительно научный путь.

Агрикола, Палисси и прочіе двигатели прикладной химіи въ ятрохимическомъ періодѣ ¹⁾).

Независимо отъ главнаго ятрохимическаго теченія, нѣкоторые лица той эпохи, обладавшія солидными для своего времени техническими знаніями, разрабатывали химію, въ видахъ ея примѣненія къ промышленности. Главными представителями этого направленія были: Георгъ Агрикола, посвящавшій свое вниманіе главнымъ образомъ металлургіи, Бернгардъ Палисси, разрабатывавшій керамику, и Иоаннъ Глауберъ, ятрохимикъ по специальности, но посвятившій свои силы преимущественно технической химіи. На сколько знанія и опытность названныхъ лицъ приносили пользу наукѣ, будетъ указано въ слѣдующемъ отдѣлѣ; здѣсь же мы рассмотримъ ихъ значеніе съ болѣе общей точки зрѣнія.

Георгъ Агрикола ²⁾ родился въ 1494 г. въ Глаухау, былъ виднымъ врачомъ и городскимъ головою въ Хемницѣ, гдѣ умеръ въ 1555 г. Современникъ Парацельза, онъ, хотя и врачъ по специальности, шелъ по совершенно другой дорогѣ. Не принимая участія въ сильномъ движеніи, обнаружившемся тогда въ медицинскомъ мірѣ, онъ посвятилъ себя преимущественно изученію минералогіи и металлургіи, къ чему его побуждала процвѣтавшая въ Саксоніи горнозаводская промышленность; медицина же составляла для него лишь второстепенное занятіе. Его хи-

¹⁾ Ср. Корр. Gesch. d. Chemie I, 104, 128. Höfer, Histoire de la chimie II, 38, 67 и сл.

²⁾ Ср. G. H. Jacobi: Der Mineralog Georgius Agricola und sein Verhältniss zur Wissenschaft seiner Zeit (1839).

мическія знанія и богатый научный опыт изложены въ его главномъ сочиненіи: *De re metallica libri XII*, которое долгое время играло выдающуюся роль въ качествѣ справочной книги по металлургіи. Эта книга, равно какъ и другія его сочиненія, изъ которыхъ въ минералогическомъ отношеніи еще особенно важны: *De natura fossilium (libri X)* и *De ortu et causis subterraneorum*, проникнуты совершенно новымъ духомъ, сравнительно съ сочиненіями Парацельза. Они отличаются ясностью въ выраженіяхъ, трезвостью въ толкованіи замѣчаемыхъ явленій, наглядностью въ описаніи приспособленій, аппаратовъ и процессовъ; все это такія качества, которыя обнаруживаютъ въ Агриколѣ истиннаго естествоиспытателя. Только благодаря его сочиненіямъ вообще и первому изъ нихъ въ особенности, впервые стали общезвѣстными операціи переработки рудъ въ металлы; онъ первый описалъ въ общедоступной формѣ операціи полученія другихъ горнозаводскихъ продуктовъ и препаратовъ, важныхъ для техники. Для исторіи металлургіи его сочиненія являются незамѣнимыми источниками. Его спокойный, объективный образъ мышленія и изслѣдованія не мѣшалъ ему, впрочемъ, даже въ преклонномъ возрастѣ вѣрить въ алхимическія идеи, которыми онъ особенно усердно увлекался въ юности, хотя онъ и не предавался тѣмъ сумасброднымъ преувеличеніямъ, къ которымъ прибѣгали еще его современники.

Въ подобномъ же направленіи и почти одновременно съ Агриколой работалъ итальянецъ Бирингвичіо (изъ Сіены); его трактатъ о металлургіи, изданный въ 1540 г. подъ заглавіемъ „*Pirotechnia*“, тоже отличается подробностью описанія отдѣльныхъ техническихъ приѣмовъ. Къ ятрохимическимъ вопросамъ дня, равно какъ къ алхимическимъ теоріямъ, онъ относился отрицательно.

Бернгардъ Палисси проявилъ себя въ качествѣ выдающагося изслѣдователя, полагавшагося исключительно на данныя, добытыя экспериментальнымъ путемъ,—что особенно замѣчательно для того времени, когда индуктивный методъ мышленія далеко еще не считался общепримѣнимымъ средствомъ для познанаія истины. Его главныя работы относились къ области керамики. Частыя неудачи, постигавшія его стремленія къ улучшенію производства, нисколько не ослабляли его энергіи, пока, наконецъ, труды его дѣйствительно увѣнчались успѣхомъ.

Сочиненія Палисси, отличающіяся простотою и ясностью изложенія, даютъ намъ всю исторію борьбы и трудовъ этого замѣчательнаго

1) Höfer, который первый подробнымъ образомъ охарактеризовалъ дѣятельность Палисси, называетъ его „un des plus grands hommes, dont la France puisse s'enorgueillir“ (*Histoire de la Chimie* II, 92).

своей желѣзной волей человѣка, начавшаго свою карьеру въ качествѣ мало образованнаго гончарнаго мастера и сумѣвшаго въ послѣдствіи завоевать себѣ славу знаменитаго ученаго. Свои первыя познанія, по его собственному выраженію ¹⁾, онъ черпалъ изъ книги природы. На первомъ планѣ у него стояли опытъ и наблюденіе; онъ горячо возставалъ противъ всякаго рода умозрѣній, создававшихся помимо этихъ двухъ факторовъ, особенно же онъ порицалъ слѣбую вѣру въ авторитеты. Врядъ ли кто нибудь изъ его предшественниковъ и современниковъ отличался такою непредубѣжденностью, какъ онъ. Соотвѣтственно своему ясному уму и осмысленному отношенію къ дѣлу, онъ отвергъ ученія Парацельза и осмѣялъ алхимическія увлеченія. Его жизнь совпадала почти всецѣло съ XVI вѣкомъ и представляла сплошной рядъ превратностей. Палисси можетъ быть поставленъ рядомъ съ Агриколой, какъ главный представитель экспериментальной химіи того времени. Онъ занимался также минералогіей и агрикультурной химіей и немало содѣйствовалъ обоснованію этихъ наукъ.

Іоаннъ Рудольфъ Глауберъ (род. въ 1604 г., ум. въ 1668 г. въ Амстердамѣ) усердно занимался прикладной химіей и обогатилъ ее многими цѣнными наблюденіями; въ этомъ заключается весь центръ тяжести его дѣятельности, которая лишь въ весьма незначительной степени была посвящена ятрохимическимъ стремленіямъ. Жизнь Глаубера протекла въ высшей степени безпокойно и вполнѣ соответствовала его непостоянной, вѣчно неудовлетворенной натурѣ, проглядывающей во многихъ его сочиненіяхъ. Лишенный классическаго образованія, подверженный суевѣріямъ своего времени, онъ очень удачно названъ „Парацельзомъ XVII вѣка“. Онъ въ самомъ дѣлѣ питалъ большую склонность къ фантастическимъ повѣрьямъ алхимиковъ, но вмѣстѣ съ тѣмъ онъ обладалъ недюжиннымъ наблюдательскимъ талантомъ, благодаря которому ему удалось открыть много новаго, о чемъ будетъ сообщено ниже. Онъ обнаружилъ также мощный умъ въ обсужденіи химико-теоретическихъ вопросовъ; такъ, напр., онъ сумѣлъ объяснить нѣкоторыя дѣйствія химическаго средства при разложеніи солей кислотами или основаніями и т. п. Онъ первый объяснилъ случай такъ называемаго двойного избирательнаго средства при взаимодействіи хлорной ртути и сѣрнистой сурьмы. Заслуживаетъ еще упоминанія его основательное знакомство съ политико-экономическими вопросами, которыми пересыпаны его химическія сообщенія и въ особенности его шеститомный трудъ „Благополучіе Германіи“ (Teutschlands Wohlfarth).

¹⁾ „Je n'ai point eu d'autre livre, que le ciel et la terre, lequel est connu de tous, et est donné à tous de connoistre et lire ce beau livre“.

Глауберъ неоднократно доказывалъ, что его стечество само должно выработать и отдѣлывать свои продукты, а не предоставлять это дѣло заграничнымъ странамъ; вмѣсто того, чтобы по дорогой цѣнѣ покупать за границей готовые продукты, выросшіе на ея же почвѣ, Германія, по его мнѣнію, должна сама обрабатывать эти продукты и вывозить ихъ за границу.

Глауберомъ и Тахениемъ заканчивается ятрохимическій періодъ; оба они, какъ по нѣкоторымъ своимъ химическимъ возрѣніямъ, такъ и по послѣднимъ годамъ жизни, принадлежали уже новому періоду, не столь рѣзко ограниченному отъ предыдущаго. Оба они обогатили химию весьма цѣнными наблюденіями и существеннымъ образомъ содѣйствовали упроченію экспериментальнаго метода, являвшагося съ тѣхъ поръ наиболѣе надежнымъ подспорьемъ на пути химическихъ изслѣдованій.

Развитіе химико-практическихъ знаній въ ятрохимическомъ періодѣ ¹⁾.

Тѣснѣйшая связь между химіей и медициной, характеризующая этотъ періодъ, имѣла прямымъ слѣдствіемъ развитіе знаній въ области приготовленія химическихъ препаратовъ, предназначенныхъ для врачебныхъ цѣлей. Стремясь къ нахожденію новыхъ лекарствъ, ятрохимики основательнѣе и научнѣе прежняго стали изслѣдовать какъ уже раньше извѣстныя, такъ и вновь открытыя химическія соединенія. Одновременно съ этимъ возникла необходимость въ изученіи продуктовъ животнаго организма; изслѣдованіе молока, крови, слюны и проч. дало начало физиологической химіи. Соотвѣтственно этому возрасталъ интересъ къ органическимъ соединеніямъ и былъ намѣченъ путь къ ихъ изученію. Техническая химія приобрѣла за этотъ періодъ меньше научныхъ свѣдѣній, нежели химія препаративная, воспользовавшаяся услугами медицины. Успѣхи въ качественномъ анализѣ тѣль становятся замѣтными лишь къ концу ятрохимическаго періода.

Техническая химія.—Главнѣйшіе представители этой области, Агрикола и Палисси, были уже упомянуты выше. Въ ихъ сочиненіяхъ, равно какъ въ трудахъ Бирингвиччіо, Цезальпина и др., посвященныхъ технической химіи, особенно тщательно и подробно описаны отдѣльныя операции, ведущія къ полученію техническихъ продуктовъ.

Въ металлургіи Агрикола и Либавій впервые указали путь къ приблизительному опредѣленію содержанія металла въ рудѣ; на такихъ началахъ постепенно развивалось пробирное искусство. Научная разработка прикладной химіи выражалась еще и въ томъ, что научились

¹⁾ Ср. Корр, Gesch. d. Chemie II, 111, 126. III и IV.

утилизировать побочные продукты, составлявшіе раньше потерю для производства. Такъ, напр., сгущали сѣру, выдѣляющуюся при неполномъ обжиганіи колчедановъ, перерабатывали въ латунь печные выломки цинковыхъ рудъ и т. д.

Знакомство съ отдѣльными металлами, ихъ получеіемъ и обработкой расширилось въ XVI вѣкѣ, благодаря Агриколѣ и другимъ писателямъ, превратившимъ въ общее достояніе такія свѣдѣнія, которыя до тѣхъ поръ были доступны лишь немногимъ специалистамъ. Сюда относятся: отдѣленіе золота отъ серебра помощью азотной кислоты, введенное впервые въ большихъ размѣрахъ въ Венеціи въ концѣ XV вѣка; далѣе, амальгамационный способъ извлеченія серебра изъ его рудъ, впервые примененный въ Мексикѣ около середины XVI вѣка, но проникшій въ Европу лишь въ концѣ прошлаго столѣтія. Первые достовѣрныя данныя о полученіи рубиноваго стекла посредствомъ золота совпадаютъ съ XVI вѣкомъ: къ тому же времени относится болѣе подробное изслѣдованіе солей золота и серебра, главнымъ образомъ въ видахъ ихъ примененія въ медицинѣ. Обращено также вниманіе на нѣкоторыя характерныя реакціи этихъ солей, послужившія къ ихъ качественному опредѣленію.

Касательно мѣди и ея выдѣленія изъ растворовъ мѣднаго купороса помощью желѣза мы находимъ даже у наиболѣе проникательныхъ химиковъ, какъ напр. у Либавія, еще тотъ устарѣлый взглядъ, будто въ данномъ случаѣ происходитъ металлопревращеніе; другіе, напр. Ванъ-Гельмонтъ и Зала, напротивъ, уже предугадывали присутствіе мѣди въ растворѣ. Металлургическія операціи полученія желѣза стали общезвѣстными, благодаря описаніямъ Агриколы¹⁾; таковы, напр., впервые имъ описанный процессъ полученія стали кричнымъ способомъ; сталь тогда еще всѣми разсматривалась, какъ „болѣе чистый“ сортъ желѣза.

Изъ другихъ металловъ нѣсколько ближе узнали цинкъ и висмутъ, но не столь совершенно, такъ что ихъ часто смѣшивали съ сурьмой. Наконецъ, олово въ XVI столѣтіи часто употреблялось для луженія желѣза. Главный интересъ въ ятрохимическомъ періодѣ сосредоточивался во всякомъ случаѣ на металлахъ менѣе, нежели на получаемыхъ изъ нихъ соляхъ, отъ которыхъ ожидали цѣлебныхъ дѣйствій (см. ниже о препаратахъ).

Гончарное и стеклянное производства. Керамическое искусство особенно подвинулось впередъ за этотъ періодъ, благодаря неутомимымъ стараніямъ Палисси. Ему это искусство обязано открытіемъ прочныхъ и красивыхъ эмалей для глиняной посуды, особенно для фаянса.

¹⁾ Значеніе Агриколы въ этой области подробно очерчено Л. Беккомъ въ его книгѣ: *Geschichte des Eisens* II, 22 и сл.

Его разсужденія объ эмаляхъ, равно какъ о годности разныхъ сортовъ глины для керамическихъ цѣлей и о вжиганіи красокъ изложены въ его сочиненіи: *L'art de la terre*. Эта книга имѣла также цѣлью доказать преимущества экспериментальнаго метода передъ шаткими умозрѣніями. Въ одномъ направленіи съ Палисси въ XVI вѣкѣ работала и Порта.

Стеклянное производство своими успѣхами не уступало гончарному. Издѣлія венеціанскихъ фабрикъ XVI вѣка еще и теперь приводятъ въ изумленіе знатоковъ. Изъ Венеціи искусство приготовленія стеклъ разнообразнѣйшихъ цвѣтовъ и различной степени преломляемости перешло въ другія страны. Ознакомленію съ отдѣльными операціями этого производства немало способствовало сочиненіе флорентинца Антонія Нери: *De arte vitraria* (1640), въ которомъ авторъ изложилъ все свои богатые знанія въ этой области. Изъ сочиненій Порты явствуетъ, что уже къ тому времени замѣчалась большая ловкость въ приготовленіи имитаций драгоцѣнныхъ камней. Заслуживаетъ упоминанія послѣдовавшее къ тому времени открытіе саксонскимъ выдувальщикомъ Христофомъ Шюреромъ кобальтовой сини, которую онъ получалъ сплавленіемъ такъ называемыхъ висмутовыхъ зеренъ (кобальтосодержащіе остатки отъ процесса полученія висмута) со стекломъ. Эта краска вскорѣ приобрѣла обширное примѣненіе и стала извѣстна въ торговлѣ подъ разными наименованіями (сначала *zaffer* отъ *saphir*, а позднѣе смальта).

Красильное производство. Открытіе Америки и морского пути въ Остъ-Индію имѣло слѣдствіемъ усиленіе привоза индиго и кошенили, благодаря чему сильно поднялась красильная промышленность. Въ XVI в. найдены нѣкоторые болѣе совершенные методы упроченія названныхъ и другихъ красокъ на тканяхъ, какъ напр. примѣненіе оловяннаго раствора, равно какъ надлежащее протравливаніе матерій помощью квасцовъ, растворовъ желѣзныхъ солей и проч. Въ качествѣ руководства къ красильному дѣлу употреблялась книга венеціанца Розетти (издана въ 1540 г.).

Глауберъ своими многочисленными наблюденіями надъ красильными процессами тоже существеннымъ образомъ содѣйствовалъ ихъ уясненію.

Къ концу XV столѣтія сильно развился новый родъ промышленности,—винокуреніе. Винный спиртъ, служившій до тѣхъ поръ лишь въ качествѣ медикамента, мало-по-малу, въ достаточно разбавленномъ состояніи, сталъ примѣняться какъ напитокъ. Развитие этой отрасли промышленности повлекло за собою совершенствованіе перегонныхъ аппаратовъ, оказавшихся полезными и для лабораторныхъ цѣлей. Изъ многочисленныхъ сочиненій того времени, трактующихъ объ искусствѣ «дестил-

лятора», легко видѣть, какъ великъ былъ тогда интересъ, возбужденный новымъ производствомъ.

Примѣненіе химическихъ свѣдѣній стало простирается тогда на самыя разнообразныя области, между прочимъ и на земледѣліе, хотя начала были еще очень слабы; такъ, гениальный Палисси обратилъ вниманіе на значеніе растворимыхъ солей для удобренія почвы и рекомендовалъ минеральныя вещества, напр. мергель, въ качествѣ примѣси къ удобрительному матеріалу; мы здѣсь сталкиваемся съ первыми началами рациональной агрокультурной химіи.

Развитіе фармаціи и свѣдѣній о химическихъ препаратахъ.

Фармацевтическая химія является непосредственнымъ дѣтищемъ ятрохимическаго періода, въ которомъ приготовленіе искусственныхъ лекарствъ считалось главной задачей химіи. Руководимые такой тенденціей, ятрохимики испытывали цѣлѣбную силу какъ уже прежде извѣстныхъ, такъ и вновь найденныхъ, благодаря усерднымъ изысканіямъ, препаратовъ. Вліяніе этихъ стремленій на развитіе химіи выразилось еще въ томъ смыслѣ, что аптеки, въ которыхъ дѣятельно занимались приготовленіемъ искусственныхъ препаратовъ, становились своего рода школами, воспитавшими цѣлое поколѣніе дѣльныхъ химиковъ, а эти послѣдніе весьма существеннымъ образомъ, особенно въ слѣдующемъ періодѣ, содѣйствовали возвеличенію научнаго зданія химіи.

Неорганическія соединенія. Въ способахъ полученія минеральныхъ кислотъ, равно какъ въ дѣлѣ ближайшаго изученія ихъ свойствъ, въ этомъ періодѣ стали замѣтными нѣкоторыя улучшенія, которыми воспользовались лишь позднѣе для технической утилизаціи названныхъ тѣлъ. Глауберъ указалъ легкій способъ полученія соляной кислоты изъ каменной соли и сѣрной кислоты, равно какъ полученіе дымящейся азотной кислоты изъ калийной селитры и мышьяковаго камня. Либавію мы обязаны упрощеннымъ способомъ добыванія сѣрной кислоты. Онъ же доказалъ, что кислота, полученная различными способами, какъ-то: изъ квасцовъ, желѣзнаго купороса, или же сѣры съ селитрой, составляетъ одно и то же вещество. Изученіе отношенія названныхъ кислотъ къ металламъ, солямъ и органическимъ соединеніямъ вело къ ознакомленію съ такими тѣлами, которыя до тѣхъ поръ вовсе не были извѣстны или же не готовились соотвѣтствующимъ способомъ, тогда какъ теперь изъ случаевъ образованія такихъ тѣлъ часто можно было судить объ ихъ химическомъ составѣ. Къ тѣламъ этого рода принадлежали хлористыя соединенія, полученныя дѣйствіемъ соляной кислоты на металлы: раньше тѣ же соединенія получались путемъ нагрѣванія металловъ съ сулемой, такъ

что въ нихъ предполагалось присутствіе ртути. Глауберъ, которому химія больше всего обязана изслѣдованіемъ многихъ хлористыхъ металловъ, (напр. хлорныхъ соединеній цинка и олова, хлористыхъ соединеній мышьяка и мѣди), опровергъ этотъ ошибочный взглядъ: онъ, а за нимъ и его современники стали разсматривать хлористые металлы, какъ продуктъ соединенія металловъ съ соляной кислотою.

Солямъ суждено было играть особенно выдающуюся роль въ медицинѣ. Выше уже было указано, какъ постепенно выяснялось и наконецъ точно установилось понятіе о соли, объясняющее вмѣстѣ съ тѣмъ и то значеніе, которое ятрохимики приписывали этому классу тѣлъ. Особенный интересъ возбуждали щелочныя соли, какъ со стороны теоретической, въ виду частой полемики объ ихъ внутреннемъ составѣ, такъ и практической, благодаря ихъ примѣнимости къ техническимъ и врачебнымъ цѣлямъ.

Калийная селитра, добывавшаяся въ большихъ количествахъ¹⁾, вслѣдствіе ея возрастающаго примѣненія въ фабрикаціи пороха, цѣнилась также какъ лекарство (въ расплавленномъ состояніи). Важное, въ смыслѣ опредѣленія ея состава, наблюденіе Гебера, что калийная селитра образуется отъ насыщенія поташа азотной кислотою, стало утилизироваться технически лишь въ ятрохимическомъ періодѣ.

Сѣрно- и солянокислый кали получались разными способами и примѣнялись подъ разными названіями въ качествѣ лекарствъ: первая соль—Парацельзомъ, вторая—Сильвіемъ и Тахеніемъ (подъ названіемъ *sal febrifugum Sylvii*). Углекислый кали, получавшійся изъ виннаго камня и изъ растительной золы, тоже употреблялся какъ медикаментъ. Даже выдающіеся ятрохимики, какъ напр. Тахеній, приписывали поташу различный составъ, смотря по способу его полученія; этотъ ошибочный взглядъ былъ устраненъ лишь Бойлемъ. Еще чаще смѣшивали калийныя соли съ натріевыми, особенно углекислыя и хлористыя.

Сѣрнокислый натръ Глаубера, получавшійся изъ остатковъ производства соляной кислоты и описанный имъ подъ названіемъ *sal mirabili*, пользовался наибольшимъ вниманіемъ врачей. Что касается буры, служившей въ ятрохимическомъ періодѣ для паяльныхъ цѣлей, то она врядъ ли употреблялась тогда въ медицинѣ.

Амміачныя соли находили въ то время обширное врачебное и техническое примѣненіе. Изъ нихъ главнымъ образомъ употреблялся нашатырь, попытки къ фабрикаціи котораго были сдѣланы въ XVII вѣкѣ и въ Европѣ. Способъ его искусственнаго полученія изъ углеамміачной

¹⁾ Агрикола подробно описываетъ селигровареніе въ своей книгѣ: *De re metallica*.

соли и соляной кислоты былъ уже извѣстенъ ятрохимикамъ XVII вѣка (Зала, Тахенію, Глауберу), но истинный составъ его былъ опредѣленъ лишь гораздо позднѣе. Замѣченная такимъ образомъ связь между нашатыремъ и углекислымъ аммоніемъ привела къ полученію послѣдняго изъ нашатыря, помощью углекислага кали. Этотъ препаратъ оказывалъ будто бы различныя дѣйствія въ зависимости отъ способа его полученія (изъ крови, мочи или нашатыря) и вслѣдствіе этого ему приписывали различныя составы; но Тахеній впоследствии устранилъ это недоразумѣніе. Изъ другихъ амміачныхъ солей должны быть упомянуты сѣрнокислая и азотнокислая (Либавій, Глауберъ), а также уксуенокислый аммоній, служившій весьма цѣннымъ цѣлебнымъ средствомъ и называвшійся Spiritus Mindereri, по имени его открывателя, врача Раймунда Миндерера.

Соли земель были мало извѣстны, да и относительно ихъ состава не знали ничего опредѣленнаго; такъ, напр., не знали существенной разницы между известковой землей и квасцовой. Изъ солей этихъ земель, примѣшиваніемъ гнилой мочи къ сырому квасцовому раствору, получались квасцы, особенно цѣнимые въ техникѣ и фабриковавшіеся въ большомъ масштабѣ; примѣнявшіеся тогда квасцы, слѣдовательно, были главнымъ образомъ амміачные. Гипсъ отмѣченъ уже Агриколой, какъ известковоземельное соединеніе; хлористый кальцій и азотнокислая известь также были извѣстны уже въ XVII вѣкѣ, а можетъ быть даже раньше. Агрикола и его современники знали также, что кремнеземъ, считавшійся до нихъ земельнымъ соединеніемъ, при сплавленіи съ поташемъ даетъ растворимое въ водѣ стекло.

Чрезвычайно важное значеніе для ятрохиміи и, слѣдовательно, для развитія химическихъ знаній того времени имѣли соли тяжелыхъ и благородныхъ металловъ, равно какъ нѣкоторые препараты изъ полуметалловъ (мышьякъ, сурьма, висмутъ). Уже выше было указано, что Валентинусъ еще до появленія Парацельза и его школы изучилъ большое количество сурьмяныхъ препаратовъ и рекомендовалъ ихъ для внутренняго потребленія. Въ виду частыхъ злоупотребленій таинственными лекарствами, содержащими сурьму, были изданы строгія узаконенія противъ ихъ примѣненія; тѣмъ не менѣе сурьмяные препараты, благодаря въ особенности стараніямъ Сильвія, все болѣе входили во всеобщее употребленіе. Чистая металлическая сурьма тоже прописывалась въ пилюляхъ, называвшихся «вѣчными», потому что полагали, что онѣ, дѣйствуя исключительно контактнымъ образомъ, послѣ прохожденія черезъ организмъ, могутъ быть вновь потребляемы¹⁾. Тогда же были приняты въ

¹⁾ По поводу не особенно пріятнаго потребленія этихъ пилюль Лемери въ своемъ „Cours de Chimie“ (1675) говоритъ слѣдующее: „Lorsqu'on avale la pillule per-

качествѣ лекарствъ минеральная кошениль (*kermes minergale*), сульфуратъ и альгаротовъ порошокъ ¹⁾). Часто примѣнялся также сурьянокислый кали, приготовлявшійся изъ сѣристой сурьмы и калийной селитры. Болѣе подробнымъ изученіемъ сурьянистыхъ соединенийъ наука обязана Глауберу.

Свѣдѣнія о мышьяковистокисломъ ангидридѣ, получаемомъ изъ него металлическомъ мышьякѣ и другихъ мышьяковыхъ соединеніяхъ, были въ то время еще очень неясны. Изъ соединеній мышьяка долженъ быть отмѣченъ мышьяковокислый кали, получавшійся сплавленіемъ мышьяковистокислаго ангидрида съ калийной селитрой; этотъ препаратъ особенно охотно примѣнялся Парацельсомъ для лекарственныхъ цѣлей (*arsenicum fixum*) — Хлористый мышьякъ былъ впервые изученъ Глауберомъ.

Висмутовые препараты рѣдко находили тогда медицинское примѣненіе, хотя сходство висмута съ сурьмой было не безызвѣстно ятрохимикамъ и даже часто давало поводъ къ смѣшиванію обоихъ металловъ. Основная азотновисмутовая соль считалась цѣннымъ препаратомъ въ качествѣ бѣлиль, а окись висмута, по даннымъ Агриколы, употреблялась для красильныхъ цѣлей.

Изъ цинковыхъ соединеній въ XVI вѣкѣ знали окись цинка, цинковый купоросъ (*chalcanthum candidum* Агриколы), а также хлористый цинкъ, получавшійся Глауберомъ въ смѣси съ основной солью, сильнымъ нагрѣваніемъ галмея съ соляной кислотой.

Изъ олова, путемъ перегонки его съ хлорной ртутью, Либавій получилъ хлорное олово, названное имъ *spiritus argenti vivi sublimati*, такъ какъ онъ предполагалъ въ немъ присутствіе ртути; позднѣе это соединеніе называлось *spiritus fumans Libavii*. Растворъ хлорнаго олова, получавшійся отъ обработки металлическаго олова царской водкой, начиная съ 1630 г., по инициативѣ Дреббеля, примѣнялся въ качествѣ протравы въ красильномъ дѣлѣ. — Открытіемъ и изслѣдованіемъ хлорнаго желѣза и хлористаго свинца, замѣнившаго при крашеніи свинцовыя бѣлила, мы обязаны Глауберу.

Въ полученіи раньше извѣстныхъ металлическихъ солей тоже достигнуты существенныя улучшенія, какъ явствуетъ, напр., изъ способовъ получения желѣзнаго и мѣднаго купоросовъ, описанныхъ у Агриколы.

Особенно большое вниманіе ятрохимики обращали на полученіе и

petuelle, elle est entraînée par sa pesanteur et elle purge par bas; on la lave et on la redonne comme devant, et ainsi perpetuellement⁴.

¹⁾ По имени врача Визтора Альгаротуса изъ Вероны, рекомендовавшаго этотъ препаратъ подъ названіемъ *pulvis angelicus*.

медицинское примѣненіе ртутныхъ соединеній. Благодаря неумолимому усердію Парацельза, удалось устранить нитавшееся многими предубѣжденіе противъ ртутныхъ лекарствъ, хотя большинство врачей старой школы не хотѣли признавать ихъ до конца. Парацельзъ и его послѣдователи не стѣнялись примѣнять металлическую ртуть (въ формѣ крайне мелкихъ пилюль), сулему и такъ называемую *Mineralturpeth* (основная углекислая или сѣрнокислая окись ртути). Такимъ путемъ значительно расширился кругъ свѣдѣній о ртутныхъ соединеніяхъ, какъ раньше извѣстныхъ, такъ и вновь найденныхъ. Къ послѣднимъ относятся каломель и бѣлый осадокъ, получаемый отъ дѣйствія амміака на растворъ сулемы (амидное соединеніе окиси ртути); оба эти вещества уже тогда цѣнились какъ лекарства. Къ тому же времени уже было извѣстно, что киноваръ состоитъ изъ ртути и сѣры и что сама ртуть не полуметаллъ, а настоящій металлъ.

Изъ соединеній серебра для медицинскихъ цѣлей оказался пригоднымъ ляписъ, рекомендованный главнымъ образомъ Зала. Изъ другихъ серебряныхъ солей были извѣстны сѣрнокислое и хлористое серебро. Осажденіе послѣдняго изъ серебряныхъ растворовъ помощью соляной кислоты и обратно примѣнялось въ анализѣ для опредѣленія серебра и хлора.

Вообще мы должны искать начало качественного анализа въ ятрохимическомъ періодѣ, когда по внѣшнему виду и свойствамъ осадковъ и выкристаллизованныхъ солей старались судить о присутствіи того или другого вещества. Тахеній обращалъ особенное вниманіе на отличіе такихъ осадковъ по цвѣтамъ: помощью нѣкоторыхъ реактивовъ (тинктура изъ галловыхъ орѣшковъ, углекислый кали или аммоній, ѣдкій кали и др.) онъ умѣлъ находить рядомъ нѣсколько металловъ въ растворахъ ихъ солей.

Кругъ свѣдѣній объ органическихъ соединеніяхъ особенно расширился, благодаря все возрастающему интересу къ продуктамъ вещественнаго обмѣна въ растительномъ и животномъ организмѣ; но эти свѣдѣнія оставались крайне поверхностными и несовершенными, такъ какъ о составѣ органическихъ тѣлъ не знали ничего опредѣленнаго. Изъ кислотъ ближе всѣхъ знали уксусную и особенно успѣшно примѣняли нѣкоторыя ея соли для врачебныхъ цѣлей. Глауберу было не безызвѣстно, что продуктъ перегонки дерева содержитъ кислоту, паразитально сходную съ уксусной. Крѣпкую уксусную кислоту ятрохимики получали путемъ перегонки ярь-мѣдянки («мѣдный спиртъ» или «радикальный уксусъ»). Тахеній склоненъ былъ видѣть въ ней «алкагестъ» Ванъ-Гельмонта. Уксусно-кислыя соли свинца, свинцовый сахаръ и свин-

цовый вкусъ, извѣстные уже съ прежнихъ временъ, были ближе изслѣдованы Либавіемъ и примѣнялись имъ какъ лекарства ¹⁾).

Цѣлебныя свойства виннокислыхъ солей, изъ которыхъ винный камень былъ извѣстенъ уже раньше, признаны въ XVI вѣкѣ. Открытіе свободной винной кислоты относится къ позднѣйшему времени. Терминъ *tartarus*, означавшій винный камень, сталъ въ ятрохимическомъ періодѣ общимъ для многихъ солей, напр. для калийныхъ, получавшихся путемъ обжиганія виннаго камня, равно какъ для тѣхъ осадковъ, которые получались изъ растворовъ животныхъ изверженій. Выше уже было указано, какую роль игралъ *tartarus* въ теоретическихъ воззрѣніяхъ ятрохимиковъ. Соли другихъ растительныхъ кислотъ тоже часто назывались *tartarus*, напр. кисличная соль, которую, кажется, часто смѣшивали съ виннымъ камнемъ. Были также извѣстны нейтральная виннокалиевая соль, названная *tartarus tartarisatus*, вслѣдствіе ея получения изъ виннаго камня и виннокаменной соли, и виннокислый кали-натръ, названный сейгнетовой солью, по имени его случайнаго открывателя.

Боле важное значеніе, нежели названныя виннокислыя соли, приобрѣлъ въ медицинѣ рвотный камень, полученный, по указанію голландскаго врача Минзихта и Глаубера, изъ окиси сурьмы и виннаго камня ²⁾. Изъ книги Зала *Tartarologia* сталъ извѣстенъ винный камень, содержащій желѣзо (*tartarus chalybeatus*). Парацельсъ примѣнялъ въ качествѣ лекарства отгонъ виннаго камня, содержащій, какъ извѣстно, рядомъ съ другими веществами и пировинную кислоту.

Янтарная кислота, близкое отношеніе которой къ винной выяснено лишь въ новое время, упомянута у Либавія и Кролля подъ названіемъ янтарной соли (*flos Luccini*), какъ продуктъ перегонки янтара; ея кислотный характеръ обнаруженъ лишь Лемери (въ 1675 г.). Кислый сокъ яблокъ и другихъ плодовъ служилъ для приготовленія нѣкоторыхъ лекарствъ (напр. *tingtura martis romata*), при чемъ не дѣлалось никакихъ попытокъ къ изолированію самой кислоты. Бензойная кислота получена въ чистомъ видѣ въ концѣ XVI вѣка французскимъ врачомъ Блезь-де-Виженеромъ (1522—1596), путемъ взгонки изъ бензойной смолы, и имъ же подробно описана; улучшенный и еще теперь практи-

¹⁾ Жидкость, перегоняющаяся при нагрѣваніи свинцоваго сахара и содержащая, какъ теперь извѣстно, ацетонъ, многократно изслѣдовалась въ то время; изъ ея обозначенія „квинтъ-эссенція“ слѣдуетъ заключить, что ей придавали особенно высокое значеніе.

²⁾ Напомнимъ мимоходомъ, что незначительныя количества виннаго камня употреблялись уже и раньше, при чемъ онъ получался отстаиваніемъ вина въ сурьянныхъ чашахъ.

куемый методъ получения этой кислоты сухимъ путемъ указанъ Тюрке-де-Мажерномъ.

Сокомъ галловыхъ орѣшковъ, содержащимъ дубильную кислоту, равно какъ экстрактомъ дубовой коры многіе ятрохимики пользовались во времена Парацельза для опредѣленія желѣза въ растворахъ, а главнымъ образомъ въ минеральныхъ водахъ; изолированіе же дубильной и галловой кислотъ тогда не удавалось. Замѣченный уже съ давнихъ поръ фактъ химическаго измѣненія жировъ отъ щелочей и металлическихъ окисловъ не привелъ еще ятрохимиковъ къ ознакомленію съ жирными кислотами, но нѣкоторые изъ нихъ, въ особенности проницательный Тахеній, высказывали вѣрное предположеніе, что «масло или жиръ содержитъ скрытую кислоту». Лишь 160 лѣтъ спустя работы Шевреля надъ жирами положили болѣе прочную основу нынѣшнимъ взглядамъ на химическое строеніе этихъ тѣлъ.

Винный спиртъ, пріобрѣтшій уже въ алхимическомъ періодѣ все возрастающее значеніе въ качествѣ жизненной воды (*aqua vitae*), пользовался особеннымъ вниманіемъ въ ятрохимическомъ періодѣ, какъ съ теоретической стороны, въ качествѣ продукта разныхъ бродильныхъ процессовъ, которымъ придавали весьма важное значеніе, такъ и съ практической,—какъ источникъ для получения разныхъ эссенцій и тинктуръ (Парацельзъ и его школа). ¹⁾

Первыя свѣдѣнія объ эфирѣ, получаемомъ изъ виннаго спирта помощью сѣрной кислоты, исходятъ отъ нѣмецкаго врача Валерія Кордано лишь послѣ смерти послѣдняго былъ опубликованъ рецептъ получения этого эфира, занесеннаго (1560 г.) въ фармакопей подъ названіемъ: *oleum vitrioli dulce vegetum*. Этотъ способъ получения эфира скоро забыли и онъ былъ неизвѣстенъ даже такому свѣдущему химику, какъ Сталь. Смѣсь спирта съ эфиромъ, пріобрѣтшая впослѣдствіи столь громкую извѣстность подъ названіемъ гофманскихъ капель, вѣроятно употреблялась въ качествѣ медикамента уже Парацельзомъ. Свѣдѣнія о сложныхъ эфирахъ оставались очень скудными, такъ что тутъ едва ли можно отмѣтить какой-либо шагъ впередъ со времени первыхъ наблюденій Валентинуса (ср. выше).

Работы надъ другими органическими веществами вели, конечно, къ

¹⁾ Терминъ алкоголь (*alcohol*), введенный Либавіемъ для виннаго спирта, имѣлъ въ прежнія времена совершенно другой смыслъ: онъ означалъ, во первыхъ, мелко раздробленное вещество, а во вторыхъ имъ обозначались разныя тѣла, какъ напр. сѣрнистая сурьма, укусъ и др.

ихъ полезному примѣненію въ медицинѣ и обыденной жизни, равно какъ къ улучшенію способовъ ихъ полученія; такъ, напр., научились извлекать сахаръ изъ сахарнаго тростника, сокъ котораго очищали яичнымъ бѣлкомъ и известью. Научныя же свѣдѣнія о веществахъ этого рода были крайне ничтожны.

Періодъ теоріи флогистона: отъ Бойля до Лавуазье.

Введеніе. Выше уже вкратцѣ была указана причина, почему этотъ періодъ, продолжавшійся около 120 лѣтъ, названъ періодомъ теоріи флогистона или, короче, флогистическимъ. Для первой половины этого періода такое названіе кажется не совсѣмъ точнымъ, ибо Робертъ Бойль, давшій химіи новое направленіе, вовсе не сочувствовалъ флогистическимъ воззрѣніямъ; теорія флогистона была окончательно выработана лишь послѣ его смерти. Тѣмъ не менѣе этотъ періодъ долженъ быть снабженъ вышеуказаннымъ эпитетомъ въ силу того, что важнѣйшая часть его химическихъ изслѣдованій касалась исключительно явленій горѣнія и аналогичнаго съ нимъ обжиганія металловъ. Всѣ выдающіеся химики того времени посвятили этой задачѣ все свое экспериментальное и спекулятивное вниманіе. Особенно подъ конецъ этого періода названная проблема стала главнымъ пунктомъ, около котораго вращалась вся химія; она стала камнемъ преткновенія для старыхъ теорій и привела къ окончательной реформѣ науки, подъ вліяніемъ которой еще и теперь находится новѣйшая химія. Ятрохимическія теченія, въ виду ихъ стремленія къ невозможному, должны были скоро исчезнуть со сцены; ихъ поразительная односторонность, произвольное толкованіе жизненныхъ процессовъ и полное игнорированіе анатоміи и морфологіи органовъ дѣлали ихъ паденіе неизбежнымъ. Это паденіе ятрохимическихъ идей заставило химію ослабить, а затѣмъ и совершенно порвать узы, связывавшія ее съ медициной, чтобы занять независимое положеніе. Хотя она еще нѣкоторое время находилась подъ покровительствомъ врачебной науки, которой она во всякомъ случаѣ была и будетъ необходима, но ея главная задача со временъ Бойля заключалась въ нахожденіи новыхъ химическихъ фактовъ изъ-за исключительнаго интереса къ истинѣ.

Духъ болѣе здраваго изслѣдованія, проникшій въ естествознаніе въ концѣ XVI и началѣ XVII вѣка, сообщился и химіи, на которую особенно сильно повліяло научное развитіе ея старшей сестры, физики. Главнымъ руководителемъ молодой науки былъ индуктивный методъ из-

слѣдованія, сущность котораго канцлеръ Франсисъ Бэконъ мѣтко охарактеризовалъ слѣдующими словами: «Человѣкъ никакимъ инымъ путемъ не можетъ раскрывать такъ истину, какъ индукціей, неутомимымъ, безпристрастнымъ наблюденіемъ природы и подражаніемъ ея операціямъ. Раньше всего необходимо собирать факты, а не создавать ихъ произвольно въ своемъ воображеніи, путемъ умозрительныхъ спекуляцій»¹⁾.

Основываясь на такихъ положеніяхъ, химія получила возможность стать въ ряды точныхъ наукъ.

Существенное вліяніе на успѣшное развитіе химіи оказали ученія общества, возникшія во второй половинѣ XVII и началѣ XVIII вѣка: своими періодическими изданіями эти общества способствовали тому, что результаты химическихъ изслѣдованій дѣлались достояніемъ болѣе широкаго круга лицъ; кромѣ того, они содѣйствовали возбужденію интереса къ химическимъ опытамъ и наблюденіямъ, въ которыхъ, при возможности публичнаго обмѣна мнѣній, одновременно могли участвовать разные изслѣдователи. Наконецъ, эти общества немало способствовали успѣшному взаимодействию между химіей и другими родственными ей отраслями естествознанія, путемъ болѣе тѣснаго сближенія разнородныхъ представителей науки.

Нагляднымъ доказательствомъ этого мнѣнія можетъ служить англійское Royal Society, образовавшееся изъ двухъ меньшихъ ученыхъ обществъ, оксфордскаго и лондонскаго, и издававшее съ 1665 г. научный журналъ Philosophical Transactions. Итальянскія академіи (въ особенности Accademia del Cimento, основанная во Флоренціи въ 1657 г.) больше занимались вопросами физики и математики, нежели химіи. Въ Вѣнѣ въ 1652 г. основана Academia naturae curiosorum, названная въ честь ея покровителя, Леопольда I, Caesarea Leopoldina. Въ Парижѣ въ 1666 г. возникла Académie royale, основанная тѣснымъ кружкомъ ученыхъ, часто собиравшихся у физика Мерзенна; ихъ журналъ Mémoires de l'académie des sciences началъ издаваться въ 1699 г. Въ 1600 г. къ названному обществу присоединилась Берлинская академія, основанная Фридрихомъ I; ея первымъ президентомъ былъ Лейбницъ. Въ первой половинѣ XVIII вѣка были основаны ученія

¹⁾ Бэконъ не высказалъ этимъ никакой новой мысли, а выдвинулъ лишь на первый планъ значеніе экспериментальнаго метода, какъ это уже до него сдѣлали его предшественники Палисси, Л. да Винчи, Парацельсъ и др. Какъ несправедливо считать Бэкона творцомъ индуктивнаго метода и какъ мало онъ самъ былъ проникнутъ духомъ истиннаго натуралиста, достаточно доказалъ Либихъ въ цѣломъ рядѣ статей (см. его „Reden und Abhandlungen“, 1874).

общества и въ сѣверныхъ странахъ: въ 1725 г. Петербургская академія, въ 1739 г. Стокгольмская, а въ 1743 г. Копенгагенская.

Какъ великъ былъ интересъ къ научнымъ вопросамъ, ясно видно изъ научной литературы того времени, отразившей въ себѣ бьющую ключемъ жизнь и лихорадочное возбужденіе, вызванныя какъ отдѣльными открытіями, напр. фосфора, такъ и спорными проблемами, вродѣ вопроса о причинѣ горѣнія. Способъ разработки химическихъ вопросовъ того времени имѣетъ много общаго съ методомъ, практикованнымъ въ новое время; въ направленіи же, дававшемся этимъ вопросамъ, замѣтна коренная разница. Химическіе изслѣдователи флогистическаго періода почти совершенно игнорировали количественныя отношенія тѣлъ, участвующихъ въ реакціи, и все свое вниманіе обращали исключительно на качественную сторону явленія. Возникновеніе и развитіе флогистическихъ ученій оказались возможными именно благодаря грубѣйшему игнорированію количественныхъ отношеній. Даже проникательные мыслители, видѣвшіе рѣзкое противорѣчіе между ихъ флогистическими возрѣніями и фактомъ прибавленія въ вѣсѣ, наблюдаемымъ при обжиганіи металловъ,—и тѣ прибѣгали ко всевозможнымъ запутаннымъ толкованіямъ этого факта вмѣсто того, чтобы объяснить его самымъ простымъ и естественнымъ образомъ. Это ослѣпленіе ложными теоріями, сопровождаемое старательнымъ устраненіемъ всего того, что могло бы способствовать ихъ разоблаченію, составляетъ характерную черту флогистическаго періода.

Но, несмотря на основную ошибку, которою былъ проникнуть періодъ теоріи флогистона, это время все таки должно быть признано однимъ изъ наиболѣе благотворныхъ для химіи: оно образовало неизбѣжную ступень къ новѣйшей фазѣ ея развитія. Будучи сами подвержены нѣкоторымъ ложнымъ представленіямъ, химики флогистическаго періода тѣмъ не менѣе сильно содѣйствовали устраненію многихъ заблужденій прежнихъ временъ, каковы ятрохимическія ученія и, въ особенности, алхимическія суетвѣрья.

Общая исторія флогистическаго періода ¹⁾.

Робертъ Бойль и его современники.

Бойль вполне основательно считается гениальнымъ изслѣдователемъ, проложившимъ въ химіи новые пути и давшимъ направленіе ея новому періоду. Еще точнѣе слѣдовало бы сказать, что только отъ него и начался

¹⁾ Ср. Корр, *Gesch. d. Chemie* I, 146 и сл. Höfer, *Histoire de la Chimie* II, 146 и сл.

новый періодъ химіи. Этотъ замѣчательный человѣкъ, благодаря которому химія научилась преслѣдовать свои истинныя цѣли, былъ одаренъ трезвымъ естествоиспытательскимъ умомъ, свободнымъ отъ оковъ ятрохимическихъ и алхимическихъ тенденцій. Его научная программа, изложенная имъ въ Preliminary discourse, заслуживаетъ упоминанія въ слѣдующихъ пунктахъ: «Химики до сихъ поръ руководствовались черезчуръ узкими принципами, не требовавшими особенно широкаго умственного кругозора; они усматривали свою задачу въ приготовленіи лекарствъ, въ извлеченіи и превращеніи металловъ. Я смотрю на химію съ совершенно другой точки зрѣнія; я смотрю на нее ни какъ врачъ, ни какъ алхимикъ, а какъ долженъ смотрѣть на нее философъ. Я начерталъ здѣсь планъ химической философіи, который надѣюсь выполнить и усовершенствовать своими опытами и наблюденіями. Если бы люди принимали успѣхи истинной науки ближе къ сердцу, нежели свои личные интересы, тогда можно было бы легко доказать имъ, что они оказывали бы міру величайшія услуги, если бы посвятили всѣ свои силы производству опытовъ, собиранію наблюденій и не устанавливали бы никакихъ теорій, не провѣривши предварительно ихъ справедливости путемъ опытнымъ».

Экспериментальный методъ ¹⁾ и связанное съ нимъ тщательное наблюденіе явленій должны, слѣдовательно, по мнѣнію Бойля, составлять единственно вѣрную основу научныхъ спекуляцій. Это положеніе, благодаря которому химія неустанно стала стремиться къ установленію основныхъ законовъ исключительно экспериментальнымъ путемъ, составляетъ безсмертную заслугу Бойля.

Его жизнь ²⁾ была посвящена естественнымъ наукамъ вообще и химіи въ особенности. Онъ родился 25 января 1626 г. четырнадцатымъ въ семействѣ Earl of Cork и получилъ очень тщательное воспитаніе въ Итонѣ. Онъ рано посвятилъ себя серьезнымъ научнымъ занятіямъ въ Женевѣ, продолжалъ ихъ и потомъ въ тиши своего имѣнія Стальбриджъ, затѣмъ переселился (1654) въ Оксфордъ, гдѣ завязалъ живѣйшія сношенія съ выдающимися учеными и присоединился къ ихъ обществу invisible college, изъ котораго впоследствии возникло Royal Society. Съ 1668 г. онъ жилъ въ Лондонѣ, гдѣ очень дѣятельно, какъ раньше въ Оксфордѣ, работалъ въ пользу основаннаго въ 1663 ученаго общества, президентомъ котораго онъ состоялъ съ 1680 г. вплоть до своей смерти

¹⁾ Объ этомъ методѣ Бойль говоритъ, что лишь отъ него одного и зависятъ успѣхъ всѣхъ полезныхъ знаній.

²⁾ О жизни и дѣятельности Бойля ср. живо написанный очеркъ Thorpe въ Essays in historical chemistry стр. 1 и сл.

(1691). Его благородный, чуждый всякой рисовки характеръ и религиозный образъ мыслей вызывали изумленіе въ его современникахъ и потомствѣ, какъ рѣзкій контрастъ между этими добродѣтелями и грубымъ самопревозношеніемъ Парацельза, высокоуміемъ Ванъ—Гельмонта и нѣкоторыхъ другихъ ученыхъ ятрохимического періода.

Заслуги Бойля въ дѣлѣ развитія химіи относятся къ различнымъ областямъ этой науки. Нѣкоторыя важныя наблюденія, которыми онъ обогатилъ и расширилъ прикладную и аналитическую химію, равно какъ химію газовъ и фармацію, будутъ разсмотрѣны въ специальномъ отдѣлѣ; здѣсь же будетъ рѣчь лишь объ общемъ значеніи Бойля и о его теоретическихъ возрѣнїяхъ.

Бойль установилъ болѣе точное понятіе объ элементѣ, бывшее до него крайне шаткимъ и неопредѣленнымъ. Въ своемъ сочиненіи *Chemista scepticus* онъ во всеоружіи критики выступилъ противъ аристотелевскихъ алхимическихъ элементовъ, признававшихся многими еще въ ятрохимическомъ періодѣ. Онъ высказалъ то основное положеніе, что въ качествѣ элементовъ должны быть разсматриваемы неразложимыя составныя части тѣла, присутствіе которыхъ можетъ быть доказуемо. Онъ считалъ весьма рискованнымъ развивать общія теоріи объ элементарныхъ свойствахъ тѣлъ, не имѣя предварительно яснаго, прочно обоснованнаго представленія о самой сущности элементовъ. Ясновидящимъ окомъ онъ предсказывалъ открытіе многихъ до того времени неизвѣстныхъ элементовъ и вмѣстѣ съ тѣмъ отрицалъ элементарныя свойства нѣкоторыхъ веществъ, считавшихся до него элементами.

Рука объ руку съ выясненіемъ взглядовъ на элементарныя свойства тѣлъ шли его работы о группированіи элементовъ въ сложныя тѣла и о сродствѣ, какъ причинѣ образованія химическихъ соединеній. Бойль первый съ полной опредѣленностью высказалъ тотъ взглядъ, что сложное тѣло есть результатъ химическаго соединенія двухъ или нѣсколькихъ простыхъ и что его свойства совершенно отличны отъ свойствъ простыхъ тѣлъ, его составляющихъ. Основываясь на такомъ опредѣленно выраженномъ положеніи, Бойль былъ въ состояніи установить рѣзкую границу между механической смѣсью тѣлъ и ихъ химическимъ соединеніемъ.

Съ цѣлью объясненія химическаго соединенія и разложенія тѣлъ Бойль построилъ такъ называемую корпускулярную теорію, обнаруживающую весь его проникательный умъ и вмѣстѣ съ тѣмъ доказывающую, какъ далеко онъ опередилъ своихъ современниковъ. Сущность этой теоріи заключается въ слѣдующемъ: всѣ тѣла состоятъ изъ мельчайшихъ частицъ; химическое соединеніе происходитъ въ силу взаимнаго расположенія частицъ разнородныхъ веществъ, притягивающихся другъ

къ другу; если вновь образовавшееся тѣло вступаетъ въ взаимодействіе съ другимъ, частицы котораго обладаютъ большей притягательной силой къ частицамъ даннаго тѣла, нежели его составляющія. тогда наступаетъ разложеніе. Путемъ такихъ простыхъ разсужденій Бойль старался объяснить образованіе и разложеніе химическихъ соединеній.

Ни одинъ изъ его предшественниковъ не установилъ съ такой точностью и не разрабатывалъ съ такимъ успѣхомъ главную химическую проблему, — изслѣдованіе состава тѣлъ; онъ постоянно имѣлъ подъ собою твердую почву опыта и наблюденія и всегда могъ приводить фактическія доказательства въ пользу тѣхъ или другихъ своихъ теоретическихъ возрѣвій. Его трудамъ обязана своимъ возникновеніемъ и развитіемъ аналитическая химія, существованіе которой до него было черезчуръ проблематично. Онъ же установилъ точное понятіе о сущности химической реакціи. Имъ, кажется, впервые примѣненъ терминъ „анализъ“ въ томъ смыслѣ, въ какомъ мы его теперь понимаемъ.

Бойль посвятилъ также очень много вниманія вопросу о причинѣ горѣнія и однородныхъ съ нимъ явленій. Хотя его попытки къ выясненію этой причины не увѣнчались успѣхомъ, тѣмъ не менѣе его прекрасные опыты, направленные къ опредѣленію роли воздуха въ горѣніи, существеннымъ образомъ облегчили позднѣйшее разрѣшеніе этой задачи. Его работы надъ воздухомъ и газомъ привели его (1660) къ открытію замѣчательнаго закона, что объемы газовъ обратно пропорціональны претерпѣваемому ими давленію (Маріоттъ открылъ тотъ же законъ лишь 17 лѣтъ спустя).

Сочиненія Бойля, получившія широкое распространеніе уже при его жизни, отличаются простотою слога и ясностью выраженій; они особенно много выигрываютъ при ихъ сравненіи съ сочиненіями нѣкоторыхъ химиковъ, современныхъ Бойлю, старавшихся путемъ образныхъ, полныхъ таинственности выраженій, скрывать недостатокъ яснаго мышленія и опредѣленнаго знанія. Кромѣ нѣкоторыхъ монографій, обнародованныхъ въ *Philosophical Transactions*, заслуживаютъ упоминанія еще слѣдующіе труды Бойля, издававшіеся одновременно на англійскомъ и латинскомъ языкахъ: *Sceptical Chymist* (*Chymista scepticus*). (Этотъ трудъ появился въ 1661 г. анонимно, но затѣмъ издавался въ многочисленныхъ изданіяхъ подъ именемъ Бойля). *Tentamina quaedam physiologica* (1661). *Experimenta et considerationes de coloribus* (1663).

Изъ сподвижниковъ Бойля, одновременно съ нимъ работавшихъ въ области естествознанія вообще и химіи въ частности, каковы: Willis, Hooke, Wren, Hawksbee и др., особенно выдавался John Mayow

(род. въ 1645 г.). Послѣдній, хотя и врачъ по специальности, оказалъ химіи особенно цѣбныя услуги своими наблюденіями надъ горѣніемъ и обжиганіемъ металловъ. Онъ первый высказалъ мнѣніе, что въ атмосферномъ воздухѣ содержится тѣло ¹⁾, соединяющееся съ металлами при ихъ обжиганіи, находящееся также въ селитрѣ, поддерживающее дыханіе и превращающее венозную кровь въ артеріальную. Такое мнѣніе, при болѣе тщательномъ наблюденіи и изслѣдованіи, неизбежно должно было привести къ вѣрному взгляду на явленія горѣнія, и лишь слишкомъ ранняя смерть Мауов'а (1679), можетъ быть, была причиной того, что онъ самъ не дошелъ до этого взгляда и что развитіе новой химіи вслѣдствіе этого существенно замедлилось.

Лемери и Гомбергъ. Во Франціи центральнымъ пунктомъ научной химіи являлась Académie royale des sciences, главными представителями которой во времена Бойля и особенно въ послѣдней четверти XVII вѣка были Лемери и Гомбергъ. Оба они, благодаря ихъ богатому дару наблюдательности, играли выдающуюся роль въ развитіи практической химіи; послѣдняя главнымъ образомъ обязана Гомбергу нѣкоторыми важными открытіями. Въ смыслѣ научнаго объясненія химическихъ процессовъ эти два изслѣдователя стояли далеко ниже Бойля, особенно Гомбергъ, который увлекался еще нѣкоторыми алхимическими тенденціями и твердо держался мнѣнія, будто металлы состоятъ изъ сѣры, ртути и „соли“.

Николай Лемери (род. въ 1645 г.) принималъ очень мало участія въ обсужденіи теоретическихъ вопросовъ, но за то онъ обладалъ особеннымъ умѣніемъ систематизировать уже извѣстные факты, о чемъ свидѣтельствуетъ составленная имъ въ 1675 г. книга Cours de Chymie ²⁾, которая долгое время пользовалась извѣстностью, какъ лучший учебникъ химіи, и имѣла столь широкое распространеніе, что еще при жизни автора выдержала тринадцать изданій. Рядомъ съ научно-литературными работами Лемери шла его учебная дѣятельность, заполнявшая послѣднія тридцать лѣтъ его жизни; до этого времени онъ, въ силу вѣроисповѣдныхъ предразсудковъ, былъ лишень возможности утилизировать свои знанія для педагогическихъ цѣлей.

Лемери называлъ химію „демонстраціонной наукой“ и,

¹⁾ Мауовъ называлъ его spiritus igno-aëreus или nitro-aëreus.

²⁾ Незадолго до изданія Cours de Chymie въ Парижѣ появились два другихъ учебника, оба подъ заглавіемъ Traité de chymie; изъ нихъ одинъ принадлежалъ Лефевру (1661), другой—Хр. Глазеру (1663). Учебникъ Глазера трактуетъ преимущественно о фармацевтической химіи, а Лефевра—о теоретической, которая, впрочемъ, не много отъ этого выиграла.

соответственно этому, старался уяснять химическія явленія путемъ надлежащихъ экспериментовъ. Въ теоретическихъ вопросахъ, напр. о процессѣ горѣнія, о составѣ тѣлъ и проч., онъ преимущественно придерживался взглядовъ Бойля.

Вильгельмъ Гомбергъ (род. въ 1652 г.) послѣ безпокойной жизни и многочисленныхъ занятій окончательно поселился въ Парижѣ, въ качествѣ лейбъ-медика и алхимика герцога Оранскаго. Въ то время, какъ Лемери главнымъ образомъ заботился о распространеніи знаній въ болѣе широкихъ кругахъ, Гомбергъ имѣлъ особенную возможность дѣлать многочисленные и частью очень важныя наблюденія въ области практической химіи. Нѣкоторыя изъ его наблюденій, напр. надъ насыщеніемъ кислотъ основаніями, заключали въ себѣ плодотворные зародыши, развившіеся лишь впоследствии, трудами позднѣйшихъ изслѣдователей. Главныя работы этихъ двухъ лицъ, умершихъ въ одномъ и томъ же году (1715), обнародованы въ мемуарахъ Французской академіи.

Кункель и Бехеръ. Въ Германіи главными представителями химіи во времена Бойля были Кункель и Бехеръ. Въ близкой связи съ послѣднимъ стоялъ Сталь, основатель теоріи флогистона, зародыши которой замѣтны уже въ возрѣніяхъ двухъ названныхъ лицъ.

Іоаннъ Кункель, родившійся въ 1630 г. въ Рендсбургѣ, проявилъ себя какъ опытный экспериментаторъ и умный наблюдатель въ области практической химіи. Будучи вначалѣ фармацевтомъ, онъ рано увлекся алхимическими идеями, которыя рѣшительнымъ и роковымъ образомъ отразились на всей его послѣдующей жизни. Онъ былъ слишкомъ прямодушенъ для того, чтобы предаваться шарлатанскимъ аферамъ адептовъ, но вмѣстѣ съ тѣмъ онъ столь твердо былъ убѣжденъ въ возможности облагораживанія металловъ, что посвятилъ всю свою жизнь разрѣшенію этой проблемы. Служивши въ качествѣ алхимика у многихъ владѣтельныхъ князей¹⁾, которымъ онъ не умѣлъ доставить желанныхъ богатствъ, онъ велъ очень безпокойную жизнь, пока не поселился, наконецъ, въ Стокгольмѣ, гдѣ, благодаря покровительству Карла XI, нашелъ себѣ болѣе почетную дѣятельность, нежели раньше. Онъ умеръ тамъ же въ 1702 году.

Сочиненія Кункеля отразили въ себѣ его алхимическія заблужденія и переполнены грубыми ошибками и фантастическими умозрѣніями. Какой рѣзкій контрастъ между нимъ и Бойлемъ! Въ то время, какъ послѣдній стремился къ опредѣленію истиннаго состава тѣлъ и полагалъ въ нихъ лишь такія части, которыя дѣйствительно могли быть доказы-

¹⁾ Изъ нихъ назовемъ герцоговъ Лауенбургскихъ, курфюрста Іоанна Георга Саксонскаго и великаго курфюрста Бранденбургскаго.

ваемы, — Кункель вѣрилъ еще, будто всѣ металлы содержатъ ртуть. При всемъ томъ онъ пользовался заслуженной извѣстностью, какъ двигатель экспериментальной химіи и химико-практическихъ знаний.

Одновременно съ Кункелемъ работалъ Іоаннъ Іоachimъ Бехеръ, обращавшій больше вниманія на теоретическое объясненіе уже извѣстныхъ фактовъ, нежели на добываніе новыхъ. Онъ родился въ 1635 г. въ Шпейерѣ и умеръ 1682 г. въ Лондонѣ. Своимъ безпорядочно кочевымъ образомъ жизни и склонностью къ прожектерству онъ нѣсколько напоминалъ Кункеля. Подобно послѣднему, онъ служилъ алхимикомъ при разныхъ дворахъ (въ Майнцѣ, Мюнхенѣ, Вѣнѣ), но былъ слишкомъ честенъ, чтобы обманывать своихъ покровителей; вслѣдствіе своей прямодушно откровенной натуры онъ нигдѣ не могъ долго уживаться. Его смѣлые техническіе проекты почти никогда не осуществлялись и обнаруживали лишь недостаточность химико-практической подготовки ихъ изобрѣтателя. Въ теоретическихъ вопросахъ о составѣ тѣлъ Бехеръ пытался вызвать къ жизни старыя возрѣнія Валентинуса и Парацельза въ нѣсколько видоизмѣненной формѣ; мѣсто ртути, сѣры и соли замѣнили три «земли», изъ которыхъ яко-бы состоятъ всѣ неорганическія («подземныя») тѣла: меркуріальная, остекляемая и горючая («*terra pinguis*»); характеръ вещества зависитъ отъ количественнаго отношенія основныхъ земель, его составляющихъ. Особенно важно было мнѣніе Бехера, будто при сгораніи тѣлъ или при обжиганіи металловъ *terra pinguis* удаляется и что въ этомъ именно удаленіи кроется причина горѣнія. Изъ этого представленія впослѣдствіи развилась флогистическая теорія Сталъ. Возрѣнія Бехера на образованіе солей и кислотъ изъ названныхъ «земель» также нашли себѣ откликъ въ умахъ его послѣдователей. Теоретическія возрѣнія Бехера изложены частью въ его первомъ сочиненіи *Physica subterganea* (1669), частью же въ послѣднемъ: *Theses chymicae* (1682). Особеннаго развитія названныя возрѣнія достигли благодаря Сталю, который на основаніи этихъ спекуляцій построилъ теорію флогистона, наложившую свою печать на большую часть XVIII вѣка.

Сталь и теорія флогистона.

Ученіе о явленіяхъ горѣнія и аналогичныхъ съ нимъ процессовъ, выразившееся въ предположеніи гипотетическаго вещества флогистона, представляло въ XVIII вѣкѣ центральный пунктъ, около котораго группировались химики различныхъ странъ. До появленія Лавуазье флогистическая теорія признавалась подавляющимъ большинствомъ изслѣдователей.

Георгъ Эрнстъ Сталь родился въ 1660 г. въ Ансбахѣ. Онъ посвятилъ себя изученію медицины и жилъ сначала въ Іенѣ, а затѣмъ въ Галле, куда былъ приглашенъ въ качествѣ профессора медицины и химіи; тамъ онъ приобрѣлъ извѣстность какъ превосходный врачъ и академическій учитель. Въ 1716 г. онъ былъ возведенъ въ королевскіе лейбъ-медики и переселился въ Берлинъ, гдѣ вплоть до своей смерти успѣшно содѣйствовалъ развитію химическихъ знаній. Характеръ его химическихъ работъ былъ въ высшей степени строго-научный; руководимый исключительнымъ стремленіемъ къ познанію истины, онъ вмѣстѣ съ тѣмъ обладалъ особеннымъ умѣніемъ привлекать къ своимъ работамъ столь же воодушевленныхъ для той же цѣли учениковъ. Наибольше выдающіеся изслѣдователи, работавшіе послѣ него въ области химической науки, прошли черезъ школу Сталя. Сталь умеръ въ 1734 г.

Его научные взгляды, равно какъ цѣлый рядъ его отдѣльныхъ цѣнныхъ наблюденій получили уже при его жизни чрезвычайно широкое распространеніе; этому способствовали его сочиненія ¹⁾ и главнымъ образомъ лекціи, изданныя его учениками. Наибольшее вліяніе на современное и послѣдовавшее ему поколѣніе химиковъ Сталь оказалъ своей теоріей флогистона, ступавшей всѣ другія его работы въ области химіи.

Сталь самъ отмѣтилъ тѣсную связь своихъ воззрѣній на горѣніе и обжиганіе съ основными идеями Бехера; но онъ исходилъ изъ другихъ принциповъ, хотя и вложилъ въ основу своей теоріи мнѣніе Бехера о горючей составной части. Впрочемъ, предположеніе составной части, общей всѣмъ горючимъ тѣламъ («огненная матерія». «sulphur» и проч.), древнѣе, нежели «terra pinguis» Бехера, на основаніи которой Сталь построилъ свою теорію флогистона. Последняя выражаетъ ту мысль, что всѣ горючія тѣла (къ нимъ причислены и металлы, способные обжигаться) содержатъ, въ качествѣ общей составной части, гипотетическое вещество, флогистонъ, который, при сгораніи или обжиганіи этихъ тѣлъ, улетучивается. Въ силу того обстоятельства, что всѣ относящіяся сюда явленія легко и просто объяснялись этой гипотезой, не считали нужнымъ доискиваться доказательствъ, дѣйствительно ли существуетъ этотъ флогистонъ или нѣтъ. При помощи этой теоріи Сталь сумѣлъ обобщить и систематизировать цѣлый рядъ химическихъ процессовъ. Чѣмъ легче возгорается вещество, училъ онъ; тѣмъ оно богаче флогистономъ. Уголь, сгорающій совершенно, можетъ быть разсмотрѣнъ, какъ почти чистый флогистонъ. Чтобы возста-

¹⁾ Изъ сочиненій Сталя назовемъ: *Zymotechnia fundamentalis* (1697), *Specimen Becherianum* (1702) и „Zufällige Gedanken und nützliche Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulfure“ (1718).—Изъ учениковъ Сталя особенно дѣятельно распространялъ ученія своего учителя Юнкеръ.

новить первоначальныя тѣла, къ продуктамъ сгорания надо придать флогистонъ; этимъ объясняется «регенерированіе» металловъ изъ ихъ «известей» (продуктовъ обжигація), полученныхъ, по мнѣнію Сталя, путемъ удаленія флогистона. При нагрѣваніи металлическихъ «известей» съ углемъ, содержащимъ огромное количество флогистона, послѣдній соединяется съ известью и снова даетъ металлъ; изъ этого слѣдуетъ, что металлическая «известь» есть составная часть металла, другую часть котораго составляетъ флогистонъ. Путемъ подобныхъ же разсужденій Сталь выводилъ, что сѣра состоитъ изъ сѣрной кислоты и флогистона; въ образованіи сѣры при нагрѣваніи сѣрной кислоты и сѣрнокислыхъ солей съ углемъ (флогистономъ) онъ усматривалъ синтезъ сѣры и вмѣстѣ съ тѣмъ, слѣдовательно, доказательство въ пользу того, что сѣра сложное тѣло.

Изъ подобнаго рода разсужденій вытекало неизбежное слѣдствіе, что продукты горѣнія, какъ составныя части первоначальныхъ тѣлъ, должны были бы быть легче послѣднихъ, но это слѣдствіе оставалось безъ вниманія. Были факты какъ разъ противоположнаго свойства, какъ, напр., тотъ, что съ обжигаемъ металловъ связана ихъ прибыль въ вѣсъ, но и они проходили незамѣченными. Впослѣдствіи эти именно факты погубили теорію флогистона.

За Сталемъ должна быть признана та заслуга, что онъ установилъ при помощи своей хотя и ложной теоріи понятіе о процессахъ, извѣстныхъ теперь подъ названіемъ окисленія и возстановленія; прибавленіе флогистона равносильно възстановленію, удаленіе его—окисленію. Сталю была также извѣстна аналогія между дыханіемъ, разложеніемъ органическихъ веществъ и сгораніемъ; главную роль въ этихъ процессахъ онъ также приписывалъ флогистону.

Достоинство его теоріи заключается, такимъ образомъ, въ подведеніи многихъ процессовъ подъ одну общую точку зрѣнія. Простота объясненія ослѣпляла какъ самого Сталя, такъ и послѣдовавшее за нимъ поколѣніе химиковъ, такъ что никто изъ нихъ не замѣчалъ вопіющихъ противорѣчій между флогистической теоріей и фактами. При всемъ томъ эта теорія нисколько не вредила общему ходу развитія химіи и все именно наиболѣе выдающіеся изслѣдователи того времени, обогатившіе химію цѣлымъ рядомъ цѣнныхъ открытій и наблюденій, были флогистиками въ полномъ смыслѣ слова; таковы: Блэкъ, Кавендишъ, Маргграфъ, Шееле, Бергманъ, Пристлей и др.

Гоффманъ и Воегхаве. Прежде нежели приступить къ характеристикѣ дальнѣйшихъ судебъ флогистической теоріи и связаннаго съ нею состоянія химіи того времени, мы должны упомянуть о дѣятельности двухъ современниковъ Сталя, Фридриха Гоффманна и Германа Воегхаве, немало содѣйствовавшихъ развитію химическихъ знаній своего времени.

Оба они, превосходные врачи и чрезвычайно свѣдущіе химики, не были чистыми приверженцами флогистической теоріи Сталъ, но имѣли нѣкоторые аналогичные взгляды на процессы горѣнія.

Гоффманъ родился въ Галле въ 1660 г., т. е. въ томъ же году, что и Сталъ. Приобрѣвши превосходныя медицинскія, математическія и естественнаучныя знанія, онъ работалъ въ своемъ родномъ городѣ сначала въ качествѣ вольнопрактикующаго врача, а затѣмъ профессора медицины и тутъ же, послѣ кратковременнаго пребыванія въ Берлинѣ, закончилъ свою жизнь въ 1742 г. Наиболѣе цѣнные его труды относятся къ области медицины, фармаціи и аналитической химіи. Онъ успѣшно боролся противъ ятрохимическихъ тенденцій Сильвія и Тахенія, еще господствовавшихъ тогда въ умахъ нѣкоторыхъ врачей, и доказалъ несостоятельность тѣхъ выводовъ, которые проттекаютъ отъ подобныхъ преувеличеній. Нѣкоторыя его изслѣдованія и открытія въ области фармацевтической и аналитической химіи будутъ рассмотрѣны въ специальной исторіи этого періода. Взгляды Гоффманна на горѣнія во многомъ сходны съ возрѣніями Сталъ; касательно же обжиганія металловъ и возстановленія «известей» его взгляды ближе всего подходили къ нынѣшнимъ; по его мнѣнію, металлическія извести, кромѣ металла, должны содержать еще *sal acidum*, которая удаляется при ихъ возстановленіи. Такое предположеніе уже не только исключало всякую аналогію между процессами горѣнія и обжиганія, но и дѣлало ихъ прямо противоположными,—что лишало флогистическую теорію той доли пользы, которую она въ себѣ заключала. Гоффманнъ, какъ писатель, былъ чрезвычайно плодovitъ; полное собраніе его сочиненій (*Opera omnia physico-medica*) отличается ясностью слога и точностью выраженій.

Германъ Voerhave родился въ 1668 г. въ мѣстечкѣ Voerhout близъ Лейдена. Онъ сначала посвятилъ себя теологіи, но затѣмъ занялся изученіемъ медицины и приобрѣлъ себѣ одновременно выдающіяся познанія въ естественныхъ наукахъ вообще и въ химіи въ особенности. Съ 1709 г. онъ имѣлъ возможность примѣнять свои разностороннія знанія къ дѣлу, получивъ кафедру медицины, ботаники и химіи въ Лейденѣ; на этомъ посту онъ приобрѣлъ особенную извѣстность. Онъ умеръ тамъ же въ 1738 г.

Voerhave занимаетъ выдающееся мѣсто въ исторіи химіи не благодаря своимъ экспериментальнымъ изслѣдованіямъ, а особенно умѣнію систематизировать химическія явленія и подводить ихъ подъ общія точки зрѣнія. Его обширный учебникъ *Elementa Chemiae* (1732) заключалъ въ себѣ всѣ важнѣйшія химическія работы, произведенныя до того времени, и долгое время служилъ самымъ лучшимъ руководствомъ при изу-

чени химіи. Особенно благотворное вліяніе на развитіе химіи имѣлъ его взглядъ на нее, какъ на науку вполне самостоятельную, не подчиненную никакой другой и имѣющую своей исключительной задачей наблюденіе и изслѣдованіе химическихъ фактовъ. Соотвѣтственно такому взгляду, онъ горячо осуждалъ всѣ тѣ злоупотребленія химическими явленіями, которыя практиковались у ятрохимиковъ; противъ алхимическихъ же стремленій онъ выступалъ недостаточно твердо: при его стараніяхъ провѣрять состоятельность алхимическихъ утвержденій ему часто казалось, что эти утвержденія не безосновательны; вслѣдствіе этого, онъ въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ опытъ недостаточно ярко доказывалъ противное, склонялся въ пользу воззрѣній адептовъ. Съ другой стороны, онъ безусловно отрицалъ нѣкоторыя алхимическія положенія, какъ напр. о фиксаціи ртути, о полученіи ея изъ свинцовыхъ солей и проч., чѣмъ немало содѣйствовалъ выясненію и исправленію нѣкоторыхъ алхимическихъ взглядовъ и тенденцій.

Съ теоріей флогистона Воегhave, кажется, соглашался во многихъ пунктахъ; по крайней мѣрѣ онъ не высказывался противъ основныхъ принциповъ Сталя, хотя и не раздѣлялъ его мнѣнія, будто «известіе» металловъ составляютъ землеобразные элементы послѣднихъ. Воегhave, подобно другимъ изслѣдователямъ той эпохи, также дѣятельно занимался вопросомъ о процессѣ обжиганія металловъ; ему химія обязана экспериментальнымъ опроверженіемъ мнѣнія Бойля и другихъ, будто металлы при обжиганіи принимаютъ въ себя вѣсомую огненную матерію,—чѣмъ пытались объяснить замѣченную прибыль въ вѣсѣ обожженныхъ металловъ.

Развитіе химіи вообще и теоріи флогистона въ частности, послѣ смерти Сталя.

Вліяніе теоріи Сталя самымъ непосредственнымъ образомъ отразилось въ Германіи, гдѣ она пользовалась признаніемъ почти всѣхъ химиковъ, безъ исключенія. Центромъ этой теоріи являлся Берлинъ. Среди ея приверженцевъ и распространителей самое выдающееся мѣсто по своимъ научнымъ заслугамъ занималъ Маргграфъ. Одновременно со Сталемъ въ прусской столицѣ дѣятельно работали въ пользу его теоріи Каспаръ Нейманнъ (род. 1683) и Іоаннъ Теодоръ Эллеръ (род. 1689); оба они, въ качествѣ профессоровъ медико-хирургической академіи, въ высокой степени содѣйствовали распространенію и утилизациі химическихъ знаній. Зато ихъ самостоятельныя наблюденія имѣютъ менѣе важное значеніе: такъ, напр., наблюденія Эллера сосредоточивались главнымъ образомъ въ медико-фізіологической области и проникнуты множествомъ несостоятельныхъ умозрительныхъ догадокъ.

Прямой послѣдователь и ученикъ Сталя, Иоаннъ Генрихъ Поттъ (род. въ 1692 г.) обогатилъ химию нѣкоторыми полезными наблюденіями, но не умѣлъ давать имъ вѣрное толкованіе; такъ, напр., изслѣдовавъ борную кислоту, онъ заключилъ, что она состоитъ изъ мѣднаго купороса и буры. Его успѣхи нисколько не соответствовали тому терпѣнію, которое онъ обнаружилъ, напр., въ своихъ опытахъ надъ изготовленіемъ фарфора. Приверженецъ теоріи флогистона, онъ не далъ никакихъ новыхъ доказательствъ въ ея пользу; о сущности флогистона онъ самъ зналъ лишь то, что это есть «своего рода сульфуръ».

Андрей Сигизмундъ Маргграфъ ¹⁾ (1709—1782) былъ послѣднимъ и наиболѣе выдающимся представителемъ флогистическихъ воззрѣній въ Германіи. Предназначенный сначала къ фармацевтической дѣятельности, онъ, будучи ассистентомъ Нейманна и усердно занимавшійся въ университетахъ во Франкфуртѣ на Одерѣ, Страсбургѣ, Галле и, наконецъ, въ горной академіи во Фрейбергѣ, приобрѣлъ обширныя химическія, фармацевтическія и металлургическія познанія; эти знанія въ связи съ большою опытностью и рѣдкимъ даромъ наблюдательности давали ему возможность производить самыя тщательныя изслѣдованія. Стоитъ только подумать о крайне неудовлетворительномъ, въ его время, состояніи аналитической химіи и тогда еще съ болѣе поразительной яркостью выступить вся важность его наблюденій, его работъ надъ фосфоромъ, его доказательства, что глиноземъ и горькоземъ, которые до него смѣшивались, совершенно различныя тѣла, а надъ всѣмъ этимъ изслѣдованія свекловичнаго сока, въ которомъ онъ открылъ тростниковый сахаръ (см. специальную исторію этого періода). При послѣдней работѣ Маргграфъ ввелъ въ химию микроскопъ, какъ необходимый аппаратъ для опредѣленія характеристическихъ веществъ.

Въ связи съ недюжиннымъ талантомъ къ тщательнымъ наблюденіямъ Маргграфъ обладалъ особеннымъ умѣніемъ путемъ трезвой умственной спекуляціи дѣлать большей частью удачныя выводы изъ замѣченныхъ имъ фактовъ. Лишь въ одномъ пунктѣ, подобно всѣмъ флогистикамъ, Маргграфъ оказался не въ состояніи вывести изъ своихъ опытовъ единственно вѣрное заключеніе: хотя онъ самъ доказалъ, что фосфоръ, при переходѣ въ фосфорную кислоту, увеличивается въ вѣсъ, тѣмъ не менѣе онъ не могъ отрѣшиться отъ предразсудка, будто при этомъ процессѣ горѣнія удаляется флогистонъ. Онъ никакъ не могъ увѣрить себя въ ошибочности такого взгляда, хотя антифлогистическое ученіе возникло уже за нѣсколько лѣтъ до его смерти.

*) О его жизни и дѣятельности см. А. W. Hofmann: „Erinnerungen aus der Berliner Vergangenheit“ стр. 10 и слѣд.

Труды Маргграфа почти всё обнаружены в памятных записках Берлинской академии; их отдельное издание появилось еще при его жизни в двух томах, под заглавием: *Chemische Schriften*.

Французские флогистики. Во Франции главными представителями химии в XVIII веке, до падения флогистической системы, были Жоффруа, Дюгамель, Руэлль и Маке. Все они придерживались преимущественно взглядов Сталля. Они обогатили химию как важными фактами, так и некоторыми основательными теоретическими воззрениями.

Стефанъ Францъ Жоффруа (старшій, въ отличіе отъ его младшаго, менѣе извѣстнаго, брата Клода Жозефа, работы котораго сосредоточивались главнымъ образомъ, въ области фармацевтической химіи) родился въ Парижѣ въ 1672 г. Въ юности онъ работалъ въ аптекѣ своего отца, затѣмъ посвятилъ себя изученію химіи и медицины и съ 1712 г. вплоть до своей смерти (1731) съ большимъ успѣхомъ работалъ въ качествѣ профессора медицины въ *Jardin des plantes*. Жоффруа главнымъ образомъ прославилъ себя своими изслѣдованіями о химическомъ средствѣ; его *Tables des rapports* (таблицы средства), въ которыхъ систематизированы результаты его важнѣйшихъ наблюденій, оказали существенное вліяніе на ученіе о средствѣ. Другія теоретическія воззрѣнія его были менѣе удачны; такъ, напр., онъ разсматривалъ желѣзо, встрѣчающееся въ растительной золѣ, какъ искусственное, образованное процессомъ накаиванія. Въ вопросахъ о горѣніи и обжиганіи его взгляды весьма близко подходили къ взглядамъ Сталля: металлы, напр., онъ считалъ состоящими изъ земель и «рода сѣры». Его истинная заслуга заключается въ энергичной борьбѣ противъ алхимическихъ плутней, разоблаченныхъ имъ въ докладной запискѣ: «*Des supercheries concernant la pierre philosophale*», представленной во Французскую академию.

Труды Жоффруа обнаружены частью въ *Philosophical Transactions*, частью же въ мемуарахъ Французской академіи. Его сочинение: *Tractatus de materia medica*, пользовавшееся большой и весьма продолжительной извѣстностью, свидѣтельствуетъ о томъ, какъ высоко цѣнилъ онъ химию въ ея примѣненіи къ медицинѣ.

Дюгамель-де-Монсо (род. въ 1700 г., ум. въ 1781 г.), послѣдователь школы Лемери и Жоффруа, провелъ всю свою жизнь въ Парижѣ, гдѣ достигъ высокой славы, благодаря своей разносторонней дѣятельности. Основательныя работы этого натуралиста дѣйствительно обнимали разныя области физики, метеорологіи, физиологіи, ботаники и въ особенности химіи, какъ теоретической, такъ и прикладной къ земледѣлію и технику. Заслуживаетъ особеннаго вниманія тотъ фактъ, что онъ доказалъ различіе между кали и натромъ, получивъ и изслѣдовавъ

последній въ истомъ видѣ: онъ также выяснилъ, что натръ составляетъ основаніе каменной соли, буры, глауберовой соли и соды. Первый проектъ полученія соды изъ каменной соли исходить отъ него и краснорѣчиво свидѣтельствуетъ о его научной дальновзоркости.

Въ то время какъ Дюгамель, въ качествѣ академика, посвящалъ себя исключительно научнымъ изслѣдованіямъ, его соотечественникъ Вильгельмъ Францъ Руэлль (1703—1770) прославилъ себя, какъ дѣятельный учитель химіи ¹⁾ и даль наукѣ нѣсколько выдающихся изслѣдователей, изъ которыхъ особенно выдвинулись Лавуазье и Пру. Но онъ занимался и самостоятельными работами, о чемъ свидѣтельствуютъ нѣкоторыя его превосходныя наблюденія и выведенные изъ нихъ результаты. Руэлль первый установилъ наиболѣе широкое и вмѣстѣ съ тѣмъ точное понятіе (точнѣе, нежели Ванъ-Гельмонтъ и Тахеній) о соли (въ мемуарахъ академіи за 1745 г.). По его мнѣнію, уже по одному составу тѣла можно судить, принадлежитъ ли оно къ солямъ, или нѣтъ; соли образуются отъ соединенія кислотъ всякаго рода съ самыми разнообразными основаніями; рядомъ съ нейтральными солями онъ различалъ кислыя и основныя. Такими ясными воззрѣніями Руэлль далеко опередилъ своихъ современниковъ.

Къ современникамъ Руэлля принадлежалъ Пьеръ Жозефъ Маке (1718—1784), учебная дѣятельность котораго въ Jardin des Plantes тоже сопровождалась большимъ успѣхомъ: кромѣ того, онъ немало содѣйствовалъ распространенію химическихъ знаній своими учебниками ²⁾. Его самостоятельныя работы относятся менше къ области теоретической, нежели прикладной химіи, обязанной ему нѣкоторыми нововведеніями (въ особенности фарфоровое и красильное производство)

Съ самаго начала своей дѣятельности Маке былъ флогистикомъ и усерднѣйшимъ образомъ старался устранять все накопившіяся противорѣчія между теоріей и фактами. Количественныя отношенія онъ оставлялъ

¹⁾ Нѣкоторыя дошедши до насъ преданія о дѣятельности Руэлля, какъ учителя, даютъ извѣстное представленіе какъ о состояніи химическаго обученія въ то время, такъ и о самой личности этого замѣчательнаго человека. Лещицъ по химіи читался въ Парижѣ двумя доцентами изъ которыхъ одинъ обращалъ вниманіе исключительно на теоретическую сторону химическихъ процессовъ, а другой указывалъ и объяснял ихъ выполненіе на практикѣ. Въ то время, какъ первый (Бурделенъ) утомлялъ слушателей своими отвлеченными умозрѣніями, практикъ Руэлль воодушевлялъ ихъ живостью своихъ лекцій. При этомъ ему неоднократно случалось попадать въ оговоръ, такъ что онъ часто писался своего парика и нѣкоторыхъ частей дѣрева гардероба (Gu. Hofel, Mé. de la chimie II 378)

Наслаждаются вниманіемъ его Elements de chimie theorique (1749) и Elements de chimie pratique (1751), также Dictionnaire de chimie (1778)

безъ вниманія, ибо только при этомъ условіи онъ могъ вѣрить въ правдивость теоріи флогистона. Даже въ послѣдніе годы его жизни, когда эта теорія была признана несостоятельной, онъ не могъ отъ нея отказаться.

Англійскіе и шведскіе флогистики. Въ Англіи и Швеціи, гдѣ химія въ XVIII вѣкѣ изучалась самымъ усерднымъ образомъ, наиболѣе выдающіеся ученые, обогатившіе науку цѣлымъ рядомъ цѣнныхъ фактовъ, тоже оставались вѣрными приверженцами теоріи флогистона. Но замѣчательнѣе всего тотъ фактъ, что основы названной теоріи впоследствии были распатаны именно благодаря изслѣдованіямъ этихъ лицъ, особенно Блэка, Кавендиша, Пристлея, Шееле и Бергмана.

Іосифъ Блэкъ (род. въ 1728 г., ум. въ 1799 г., былъ профессоромъ въ Глазговѣ и Эдинбургѣ) сильно подвинулъ впередъ химію своими замѣчательными экспериментальными работами, обнародованными въ *Philosophical Transactions*. Изъ нихъ особенно выдаются его мастерскіе для того времени, чрезвычайно остроумно обставленные и вѣрно понятые опыты надъ угольной кислотой и ея соединеніями со щелочами и землями. Его наблюденія привели къ точному ознакомленію съ такими процессами, которые до него истолковывались въ совершенно ложномъ смыслѣ; они главнымъ образомъ обратили вниманіе изслѣдователей на газы. Занятіе газами открыло химіи новые пути и образовало необходимую ступень для перехода къ новѣйшему періоду. Блэкъ, кромѣ того, создалъ новую область въ физикѣ, своимъ открытіемъ (1762) скрытой теплоты, при чемъ онъ самымъ блестящимъ образомъ выказалъ свой экспериментаторскій талантъ ¹⁾.

Чтобы надлежащимъ образомъ оцѣнить значеніе Блэка сравнительно съ другими химиками, занимавшимися подобными же вопросами до него, достаточно лишь обратить вниманіе на его изслѣдованія надъ щелочами и щелочными землями. Углекислыя соединенія этихъ тѣлъ считались до Блэка элементарными веществами; далѣе полагали, что, при обжиганіи известняка, онъ принимаетъ въ себя огненную матерію, которая впоследствии переходитъ на соду и поташъ, при каустизированіи ихъ помощью извести. Блэкъ же доказалъ, напротивъ, что при прокалываніи известняка и *magnesia alba* уходитъ нѣчто, равнозначущее *gas sylvestre*'у Ванъ-Гельмонта и вслѣдствіе этого происходитъ убыль въ вѣсѣ. Онъ назвалъ этотъ газъ фиксируемымъ воздухомъ, потому что онъ связывается, фиксируется ѣдкими щелочами, известью и проч. Онъ доказалъ присутствіе этого газа въ неѣдкихъ щелочахъ,

¹⁾ Независимо отъ Блэка скрытую теплоту открылъ шведскій физикъ Вилье.

которыя становятся ѣдкими, если отнять отъ нихъ углекислоту помощью извести или магнезіи. Въ этомъ поистинѣ классическомъ изслѣдованіи мы находимъ такіе методы, которые носятъ на себѣ печать новаго направленія. Всѣ опыты Блэка свидѣтельствуютъ о томъ, что онъ обращалъ вниманіе на количественныя отношенія тѣлъ, вступающихъ въ реакцію и отсюда становится понятнымъ тотъ фактъ, что когда съ открытіемъ кислорода было найдено вѣрное объясненіе для горѣнія и сходныхъ съ нимъ процессовъ, Блэкъ отрекся отъ теоріи флогистона и прикнулъ къ ученію Лавуазье.

Блэкъ своими основательными работами устранилъ множество ошибокъ и проложилъ дорогу къ опредѣленію истиннаго состава важнѣйшихъ химическихъ соединений. При всемъ томъ многіе химики находили недостатки въ столь ясныхъ результатахъ его опытовъ надъ ѣдкостью и даже оспаривали ихъ достовѣрность. Странно видѣть, какъ даже Лавуазье въ своей статьѣ по этому вопросу никакъ не рѣшался признавать заслуги Блэка и охотнѣе склонялся въ сторону его противниковъ, которые на самомъ дѣлѣ не могли опровергнуть ни одного изъ доводовъ Блэка.

Блэкъ имѣлъ прекраснаго сотрудника въ лицѣ своего соотечественника, Генриха Кавендиша, который работалъ, хотя и независимо отъ него, въ одномъ и томъ же направленіи съ нимъ и столь же успѣшно разрабатывалъ и обогащалъ химію. Кавендишъ родился въ 1731 г. въ Ниццѣ; онъ посвятилъ всѣ свои силы изученію естественныхъ наукъ; въ тиши своего кабинета онъ дѣятельно двигалъ впередъ эти науки вообще, а химію и физику въ особенности. Онъ умеръ въ Лондонѣ въ 1810 г. ¹⁾ О его жизни трудно сказать что нибудь опредѣленное, ибо онъ, какъ крайне необщительный домосѣдъ, почти боязливо избѣгалъ всякаго соприкосновенія съ внѣшнимъ міромъ и даже почти противъ воли публиковалъ свои важнѣйшія работы. Въ силу послѣдняго обстоятельства, многія цѣнныя наблюденія его становились извѣстными лишь десятки лѣтъ спустя. Несмотря на огромное состояніе, случайно ему доставшееся, онъ до конца остался вѣренъ своему простому образу жизни.

Кавендишъ является однимъ изъ творцовъ пневматической химіи, а съ нею и новой эры въ химической наукѣ вообще. Его изслѣдованія въ этой области важны какъ съ физической, такъ и съ химической точки зрѣнія и выполнены съ необычайнымъ для того времени мастерствомъ. Онъ первый изучилъ водородъ (*inflammable air*), какъ своеобразный, отличный отъ другихъ, газъ; онъ же изслѣдовалъ и углекислоту. Его

¹⁾ О жизни и своеобразной личности Кавендиша см. Wilson: *Life of the Honourable H. C. Cavendish* (1848). Ср. также статью Thorpe въ *Essays in historical chemistry* (стр. 70 и сл.),

проницательному уму мы обязаны чрезвычайно важными доказательствами, что вода состоитъ изъ водорода и кислорода, что воздухъ есть постоянная смѣсь кислорода съ азотомъ и что азотная кислота можетъ быть образована соединеніемъ двухъ послѣднихъ газовъ; все это открытія неимовѣрной важности. Кавендишъ собственными трудами создалъ могущественнѣйшее орудіе для пораженія флогистической теоріи; тѣмъ не менѣе мы видимъ, что онъ ея еще придерживался. Его противодѣйствіе антифлогистическому ученію выражалось въ томъ, что онъ недостаточно строго обращалъ вниманіе на количественныя отношенія и объяснялъ ихъ не надлежащимъ образомъ, считая водородъ равнозначущимъ флогистону. Впрочемъ, въ своихъ изслѣдованіяхъ надъ газами, въ опредѣленіи ихъ плотности и объемныхъ отношеній при химическихъ реакціяхъ Кавендишъ работалъ съ изумительной точностью. Его работы надъ опредѣленіемъ теплоемкости металловъ, равно какъ впервые успѣшно произведенный имъ опытъ опредѣленія удѣльнаго вѣса земли, достаточно краснорѣчиво доказываютъ, какъ остроумно онъ задумывалъ и выполнялъ свои эксперименты. Принимая во вниманіе столь разностороннее образованіе и основательныя математическія познанія Кавендиша, мы еще больше должны недоумѣвать передъ тѣмъ фактомъ, какъ онъ игнорировалъ столь важное значеніе количественныхъ отношеній при химическихъ реакціяхъ.

Наиболѣе усерднымъ борцомъ за теорію флогистона въ то время былъ Іосифъ Пристлей, которому химія газовъ обязана чрезвычайномъ множествомъ новыхъ открытій и важныхъ наблюденій. Представляя собою эксцентричную голову, въ которой фантастическія спекуляціи уживались рядомъ съ дѣтски наивными мыслями, Пристлей до конца своей жизни, совпадающаго съ началомъ нашего вѣка (1804), самымъ отчаяннымъ образомъ боролся противъ антифлогистическихъ тенденцій, несмотря на то, что его собственные опыты нерѣдко приводили его къ ихъ подтвержденію и даже обоснованію.

Жизнь Пристлея, въ противоположность спокойному, исключительно наукѣ посвященному существованію Блэка и въ особенности Кавендиша, отличалась крайнимъ непостоянствомъ и была богата многими превратностями ¹⁾. Онъ подвергался частымъ преслѣдованіямъ, вслѣдствіе занятаго имъ положенія, въ качествѣ смѣлаго проповѣдника противъ англиканской церкви. Въ юности онъ готовился къ теологическому званію и лишь позднѣе пришелъ въ соприкосновеніе съ естествонаучными

¹⁾ О жизни и разносторонней дѣятельности Пристлея см. рефератъ Тхогре въ его *Essays*, стр. 28 и сл. Ср. также письма Пристлея, изданныя Н. С. Волтон'омъ подъ загл. *Scientific Correspondence* (Нью-Йоркъ 1892).

вопросами. Родившись въ 1733 г. въ мѣстечкѣ Fieldhead, близъ Лидса. Пристлей въ юности еле пробивался уроками по языкамъ—латинскому, греческому, французскому, итальянскому и еврейскому, а затѣмъ съ трудомъ добивалъ себѣ пропитаніе въ качествѣ проповѣдника. О разносторонности его знаній свидѣтельствуеъ и тотъ фактъ, что онъ, при случаѣ, читалъ лекціи по логикѣ, исторіи, законовѣдѣнію, анатоміи и проч. Его многочисленныя, частью весьма обширныя сочиненія по философіи и теологіи теперь совершенно позабыты, хотя самъ Пристлей ставилъ ихъ выше всѣхъ другихъ своихъ работъ. Близкое знакомство съ Венъямипомъ Франклиномъ привело его къ естественнонаучнымъ изслѣдованіямъ, результатомъ которыхъ, между прочимъ, явилась его Исторія электричества. Благодаря выгодной частной должноти, полученной имъ у лорда Шильберна, Пристлей приобрѣлъ возможность заниматься химическими изслѣдованіями, изъ которыхъ важнѣйшія относятся къ 1772—1779 гг. Вскорѣ за тѣмъ Пристлей оказался вынужденнымъ эмигрировать въ Америку, ибо онъ, въ качествѣ проповѣдника диссидентской общины въ Бирмингамѣ, подалъ поводъ къ сильному движенію, перешедшему въ открытое возстаніе черни, настроенной противъ его личности. При всемъ томъ дилетантизмѣ, съ которымъ Пристлей разрабатывалъ естественнонаучные вопросы, онъ приковываетъ къ себѣ вниманіе оригинальнымъ и не лишеннымъ остроумія приѣмомъ мысли.

Одаренный недюжиннымъ талантомъ экспериментатора и наблюдателя, Пристлей, несмотря на свою недостаточную естественнонаучную подготовку, умѣлъ разрабатывать самыя трудныя проблемы пневматической химіи. Онъ добылъ и изслѣдовалъ большинство газовъ, которые до него, исключая углекислоту и водородъ, почти вовсе не были извѣстны. Изъ всѣхъ его открытій наиболѣ замѣчательно открытіе кислорода (1774). о которомъ будетъ сообщено ниже. Одинъ лишь Шееле до него дѣлалъ подобныя же наблюденія, но тотъ обнаруживалъ ихъ недостаточно своевременно.

Прекрасныя опыты Пристлея съ кислородомъ не привели его, однако, къ правильному сужденію о сущности горѣнія и онъ, напротивъ, какъ уже выше указано, оставался вѣрнымъ приверженцемъ теоріи флогистона. Такой ошибочный взглядъ на горѣніе и сходные съ нимъ процессы не мѣшалъ, однако, Пристлею выводить изъ своихъ опытовъ весьма остроумныя заключенія относительно круговорота, совершаемаго кислородомъ въ органическомъ мірѣ, благодаря обмѣну веществъ между животными и растеніями; онъ далъ, такимъ образомъ, объясненіе процесса, гораздо болѣе сложнаго, нежели простое горѣніе, объясненіе котораго оказалось ему не по силамъ, вслѣдствіе увлеченія ошибочной гипотезой флогистона.

Одновременно съ тремя названными английскими химиками, въ Швеціи работали два выдающихся изслѣдователи: Торбернъ Бергманъ и Карлъ Вильгельмъ Шееле. Оба они работали въ смыслъ и духъ флогистической теоріи, но благодаря именно ихъ блестящимъ открытіямъ и основательнымъ изслѣдованіямъ, эта теорія сильно поколебалась и ея крушеніе стало неизбѣжнымъ. Бергманъ приобрѣлъ основательнымъ изученіемъ естественныхъ наукъ и математики столь разностороннія познанія, что одновременно и одинаково успѣшно занималъ кафедры физики, минералогіи и химіи и воспиталъ цѣлое поколѣніе дѣятелей по всѣмъ этимъ наукамъ. Родившись въ 1735 г. онъ, вслѣдствіе слѣшкомъ усиленныхъ занятій при слабомъ здоровіи, прожилъ всего 49 лѣтъ.

Его важнѣйшія заслуги въ области химіи, которой онъ съ 1767 г. посвятилъ свои главные силы, относятся къ анализу, который онъ систематически разработалъ и обогатилъ многими важными методами. Онъ отлично умѣлъ прицѣплять свой химическій опытъ къ опредѣленію и классификаціи минераловъ, чѣмъ положилъ основаніе минералогической химіи и химической геологіи. Понятіе о химическомъ сродствѣ, обнаруживающемся при соединеніяхъ и разложеніяхъ, выиграло, благодаря его работамъ, въ опредѣленности и ясности; научный характеръ химіи былъ значительно поднятъ и обзоръ химическихъ процессовъ существенно облегченъ. Важнѣйшія изслѣдованія Бергмана будутъ разобраны ниже болѣе подробно. Его сочиненія сначала были обнародованы въ академическихъ запискахъ въ Стокгольмѣ и Упсалѣ, а позднѣе (1779—1788) были изданы въ пяти томахъ подъ общимъ заглавіемъ: *Opuscula physica et chemica*.

Карлъ Вильгельмъ Шееле принадлежитъ къ наиболѣе выдающимся химикамъ всѣхъ временъ; его слава нисколько не омрачается тѣмъ, что онъ до конца своей жизни оставался вѣрнымъ послѣдователемъ теоріи флогистона. Несмотря на увлеченіе этой ошибочной теоріей, несмотря на неблагоприятную обстановку, которая его окружала, и несмотря на кратковременность его жизни, онъ обогатилъ науку цѣлой массой новыхъ наблюденій и въ высшей степени важныхъ открытій, сдѣлавшихся неизчерпаемымъ источникомъ экспериментальныхъ работъ и теоретическихъ изысканій еще и для слѣдующихъ поколѣній.

Недавно изданная книга А. Э. Норденскіельда: «*Carl Wilhelm Scheele. Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen*» (Стокгольмъ 1892 г.) проливаетъ чрезвычайно много свѣта на жизнь и дѣятельность Шееле и служитъ существеннымъ дополненіемъ къ прежде изданнымъ біографическимъ очеркамъ Крелля, Сіостенъ-Вильке и др. Названный трудъ даетъ особенно ясное пред-

ставленіе о томъ, когда и какимъ образомъ появлялись важнѣйшія открытія Шееле и свидѣтельствуеть также, какъ многія весьма важныя наблюденія его оставались неизвѣстными.

Шееле родился 9-го декабря 1742 года въ Штральзундѣ, тогдашней шведской Помераніи. На 15 году жизни онъ поступилъ въ обученіе къ аптекарю Бауху въ Готтенбургѣ, который скоро обнаружилъ и оцѣнилъ способности юноши. Располагая лишь нѣкоторыми устарѣвшими учебниками и довольно богатымъ химическимъ инвентаремъ аптеки, Шееле, благодаръ неутомимому экспериментированію, столь основательно познакомился со свойствами и реакціями множества тѣлъ, что онъ, при переселеніи въ Мальмэ (1765), еще въ качествѣ ученика, превосходилъ своей опытностью большинство тогдашнихъ химиковъ. Въ Мальмэ и послѣдующихъ мѣстопребываніяхъ (1768—1770 въ Стокгольмѣ, 1770—1775 въ Упсалѣ) Шееле значительно расширялъ свои познанія въ важнѣйшихъ областяхъ химіи, не приобрѣвши, однако, еще той извѣстности, которую онъ заслуживалъ. Лишь послѣ того, какъ онъ, при посредствѣ Гана, сошелся съ Бергманомъ и ихъ первоначально натянутыя отношенія приобрѣли болѣе дружелюбный характеръ, извѣстность Шееле все болѣе возрастала.

Чѣмъ больше у него было возможности, съ перенятіемъ аптеки въ Кэпингѣ (1775), посвящать себя научнымъ работамъ, тѣмъ болѣе блестящи были ихъ результаты. Съ быстрой послѣдовательностью одна за другою появлялись его работы въ запискахъ Стокгольмской академіи, избравшей его, этого «studiosus pharmaciae», своимъ членомъ (1775). Свои опыты надъ воздухомъ, кислородомъ, горѣніемъ и дыханіемъ онъ опубликовалъ въ изданномъ имъ въ 1777 г. сочиненіи: «Химическій трактатъ о воздухѣ и огнѣ». Послѣ его смерти, постигшей его уже на 44-мъ году жизни, были изданы Гермошtedтомъ на нѣмецкомъ языкѣ всѣ его сочиненія въ двухъ томахъ, подъ общимъ заглавіемъ: «Sämmtliche physische und chemische Werke» (Берлинъ 1793 г.)

Шееле возбуждаеть живѣйшее изумленіе не только какъ открыватель и изслѣдователь, но и какъ въ высшей степени благородная и непретенціозная личность. Всѣ его стремленія были направлены къ одному лишь исканію истины. Въ его письмахъ проглядываетъ широкій научный кругозоръ, истинно философскій разумъ и въ высшей степени простой методъ мышленія. «Мы стремимся знать одну лишь истину и ничто не можетъ сравниться съ нашей радостью, когда мы ее находимъ». Этими словами онъ самъ характеризуетъ свои стремленія.

Не вдаваясь въ подробности его разностороннихъ изслѣдованій,

мы изложимъ здѣсь только въ общихъ чертахъ результаты его научной дѣятельности, по скольку это необходимо для характеристики его важнѣйшихъ работъ.

Одаренный изумительнымъ талантомъ наблюденія, Шееле заставлялъ говорить свои опыты, производившіеся хотя и ничтожными средствами. Краснорѣчивымъ доказательствомъ въ этомъ отношеніи служатъ его работы надъ перекисью марганца (*de magnesia nigra*). изученіемъ которой до Шееле занимались нѣкоторые выдающіеся изслѣдователи, не приобрѣвшіе, однако, яснаго представленія о сущности этого соединенія. Шееле-же при этихъ работахъ съ быстрой послѣдовательностью открылъ четыре новыхъ вещества—хлоръ, кислородъ, марганецъ и баритовую землю, изъ которыхъ два первыхъ имѣли особенно великое значеніе въ сужденіи о химическихъ процессахъ.

Способъ, которымъ Шееле изолировалъ и изслѣдовалъ кислородъ и цѣлый рядъ другихъ неизвѣстныхъ до него газовъ, обнаруживаетъ въ немъ блестящаго экспериментатора. Онъ столь же ярко выказалъ себя въ качествѣ несравненнаго наблюдателя находженіемъ аналитическихъ методовъ и открытіемъ совершенно новыхъ областей въ неорганической химіи (ср. специальную исторію этого періода). Онъ первый ознакомился съ разными степенями окисленія металловъ, какъ желѣзо, мѣдь и ртуть, несмотря на то, что при опредѣленіи этихъ окисловъ онъ стоялъ на почвѣ теоріи флогистона. Такими свѣдѣніями онъ далеко опередилъ Лавуазье, Пру и другихъ.

Новаторскій геній Шееле обнаружился самымъ изумительнымъ образомъ въ области почти совершенно еще не разработанной къ тому времени органической химіи. Открывая повсюду новые пути къ изолированію продуктовъ животнаго и растительнаго обмѣна веществъ, Шееле получилъ цѣлый рядъ неизвѣстныхъ до него кислотъ и другихъ органическихъ тѣлъ. Такимъ образомъ Шееле проложилъ новыя дороги во всѣхъ почти областяхъ химической науки и никто изъ его современниковъ не могъ съ нимъ сравниться въ умѣніи наблюдать и оцѣнивать факты; толкованіе же этихъ фактовъ являлось у него не всегда удачнымъ, въ виду его увлеченія флогистической теоріей.

Отдѣльные труды Шееле будутъ разобраны въ разныхъ главахъ специальной исторіи химіи.

Чтобы яснѣе опредѣлить и охарактеризовать состояніе флогистическаго ученія въ седьмомъ и восьмомъ десятилѣтіяхъ прошлаго вѣка, т. е. незадолго до его паденія, мы раньше всего должны ознакомиться съ развитіемъ въ то время специальной части нашей науки, пневматической химіи. Изслѣдованіе газовъ, изученіе ихъ свойствъ и химическаго

характера въ концѣ концовъ привело къ правильному толкованію процессовъ горѣнія. Послѣ этого предварительнаго замѣчанія мы приступаемъ къ изложенію спеціальной исторіи флогистическаго періода.

Развитіе нѣкоторыхъ отраслей теоретической и практической химіи въ флогистическомъ періодѣ.

Пневматическая химія и ея отношенія къ теоріи флогистона ¹⁾). Достаточно извѣстно, какое вліяніе на развитіе химіи оказало подробное изученіе газовъ вообще и кислорода въ особенности. Кислородный газъ являлся нѣкоторымъ образомъ центральнымъ пунктомъ химическихъ изслѣдованій въ послѣдней четверти прошлаго вѣка. Благодаря опредѣленію его роли въ горѣніи и аналогичныхъ съ нимъ процессахъ, было устранено ученіе, господствовавшее надъ всѣми теоретическими воззрѣніями въ теченіе цѣлаго столѣтія. Съ изученіемъ же кислородныхъ соединеній были связаны чрезвычайно важныя слѣдствія, давшія начало развитію атомистической теоріи.

Выше уже были указаны въ общихъ чертахъ заслуги тѣхъ лицъ, которыя своими работами самымъ главнымъ образомъ содѣйствовали разработкѣ химіи газовъ. Здѣсь же намъ остается отмѣтить въ отдѣльности тѣ наблюденія, которыя были сдѣланы въ указанной области.

Хотя опыты Бойля, въ смыслѣ собиранія газовъ и способа обращенія съ ними, уже показываютъ значительный шагъ впередъ, сравнительно съ опытами Ванъ-Гельмонта, тѣмъ не менѣе Бойль, подобно своимъ современникамъ, не вполне былъ убѣжденъ въ томъ, дѣйствительно-ли углекислота и водородъ, свойства которыхъ ему были извѣстны, существенно отличаются отъ атмосфернаго воздуха. Такою же неувѣренностью отличались работы позднѣйшихъ изслѣдователей, напр. Галеса. Въ головахъ химиковъ коренилось ложное убѣжденіе, будто газы представляютъ собою обыкновенный атмосферный воздухъ съ различными примѣсями. Блэку мы обязаны тѣмъ, что онъ первый съ достовѣрностью указалъ разницу между углекислотою и воздухомъ, давъ способъ «фиксированія» первой помощью ѣдкихъ щелочей. Кавендишъ изслѣдованіемъ водорода совершенно устранилъ вышеупомянутый ложный взглядъ на газы. Изъ писемъ и автографовъ Шееле (см. выше) явствуетъ, что онъ уже въ 1770 г. открылъ многіе газы и указалъ на нихъ, какъ на своеобразныя тѣла. Укажемъ, наконецъ, на изслѣдованіе углекислоты Берг-

¹⁾ Ср. Н. Корр, *Gesch. d. Chemie* III, 175 и сл. Höfer, *Histoire etc.* II.

маномъ (1774), какъ на блестящее дополненіе къ названнымъ работамъ.

Методъ собиранія газовъ былъ значительно усовершенствованъ съ тѣхъ поръ, какъ Галесъ, а еще до него мало извѣстный изслѣдователь Муатрель д'Элеманъ отдѣлили газопріемникъ отъ газоразвивателя; тогда убѣдились, что воздухъ есть своего рода измѣримая и вѣсомая жидкость, которая, подобно всѣмъ другимъ жидкостямъ, можетъ быть перемѣщаема изъ одного сосуда въ другой. Аппараты, примѣнявшіеся Блэкомъ, Пристлеемъ, Шееле и другими, наконецъ тѣ приспособленія, которыми пользуются въ настоящее время, получены путемъ постепеннаго совершенствованія аппарата Галеса. Пристлей первый указалъ на примѣненіе ртути къ собиранію газовъ и съ ея помощью ему удалось получить такіе газы, которые раньше, когда вмѣсто ртути пользовались водой, проходили незамѣченными; таковы: амміакъ, фтористый водородъ, фтористый кремній и сѣрнистая кислота. Шееле еще до Пристлея изолировалъ какъ нѣкоторые изъ этихъ газовъ, такъ и другіе, напр. окисъ азота, сѣрнистый водородъ (1770), но его работы не были опубликованы своевременно.

Открытіе такого множества газообразныхъ тѣлъ самаго разнороднаго характера произвело большую сенсацию въ химическомъ мірѣ. Были приняты мѣры къ тщательному изслѣдованію отдѣльныхъ газовъ; руководящимъ критеріемъ при опредѣленіи ихъ различія другъ отъ друга и отъ атмосфернаго воздуха служилъ ихъ удѣльный вѣсъ, принципъ котораго былъ введенъ еще Мауов'омъ и пріобрѣлъ особенное значеніе со времени точныхъ изслѣдованій Кавендиша. Характернымъ признакомъ нѣкоторыхъ газовъ считалась также ихъ большая или меньшая поглощаемость водою; Бергманъ, напр., довольно точно опредѣлилъ растворимость углекислоты въ водѣ. Но истинный составъ газообразныхъ тѣлъ въ продолженіе всего этого періода оставался неизвѣстнымъ; не знали состава даже простѣйшихъ газовъ до тѣхъ поръ, пока Лавуазье не доказалъ элементарныхъ свойствъ водорода и кислорода. Да и какъ могло быть иначе, пока, на основаніи флогистическаго ученія, во всѣхъ газахъ предполагался флогистонъ! Многіе химики въ началѣ второй половины прошлаго вѣка считали водородъ даже идентичнымъ съ самимъ флогистономъ (идея Кавендиша и Кирвана); другіе полагали, что уголь чрезвычайно богатъ флогистономъ или даже исключительно изъ него и состоитъ. О составѣ углекислоты, окиси углерода, окиси азота сѣрнистой кислоты, сѣрнистаго водорода и другихъ газовъ высказывались самыя разнообразныя, подъ часъ очень курьезныя мнѣнія, примѣнительно къ господствовавшей въ данное время модификаціи флогистической теоріи

Важнѣе этихъ шаткихъ взглядовъ на составъ названныхъ газовъ былъ вопросъ, долгое время занимавшій химиковъ, «составляетъ ли атмосферный воздухъ простое или сложное тѣло и каковы его составныя части?» Этотъ вопросъ былъ разрѣшенъ опытнымъ путемъ химиками флогистическаго періода, въ особенности Шееле и Пристлеемъ, а надлежащее толкованіе ихъ основнымъ наблюденіямъ далъ Лавуазье. Сообщимъ здѣсь важнѣйшія фактическія данныя, относящіяся къ опредѣленію состава воздуха.

Отношеніе опредѣленнаго объема воздуха, находящагося въ закрытомъ со всѣхъ сторонъ пространствѣ, къ горящему въ немъ тѣлу или накаленному металлу уже было способно поколебать устарѣвшій взглядъ, будто воздухъ простое тѣло. Бойль, производившій опыты такого рода, пришелъ къ заключенію, что нѣкоторая часть воздуха необходима для дыханія, горѣнія и обжиганія металловъ, но изолировать эту составную часть воздуха онъ оказался не въ состояніи; не сумѣлъ этого сдѣлать и Мауор, стоявшій довольно близко къ истинѣ предположеніемъ *spiritus igno-aëgeus*, поддерживающаго горѣніе и проч. (см. выше). Лишь сто лѣтъ спустя, когда удалось получить въ чистомъ видѣ кислородъ и азотъ, вышеприведенный вопросъ былъ близокъ къ разрѣшенію. Азотъ, имѣвшійся уже подъ руками у нѣкоторыхъ изслѣдователей, былъ впервые изолированъ Шееле; но его опередилъ своей публикаціей Руттерфордъ (1772), добывшій этотъ газъ путемъ предварительнаго поглощенія углекислоты, образовавшейся отъ горѣнія или дыханія въ замкнутомъ сосудѣ съ воздухомъ. Изъ наблюденій Шееле и Руттерфорда оказалось, что этотъ газъ, неспособный поддерживать названные процессы, обязательно долженъ быть одной изъ составныхъ частей воздуха. Другую составную часть, кислородъ, изолировали и изслѣдовали, независимо другъ отъ друга, Шееле и Пристлей. Какъ явствуетъ изъ обнародованныхъ теперь документовъ, Шееле уже въ годы своего пребыванія въ Упсалѣ (1771-1773) добывалъ кислородъ путемъ нагрѣванія перекиси марганца съ сѣрной или мышьяковой кислотой, равно какъ изъ азотнокислыхъ солей и изъ окисловъ ртути и серебра. Пристлей, наблюдавшій этотъ газъ приблизительно къ тому же времени, но не изучившій еще его своеобразнаго характера, въ первый разъ изолировалъ его въ 1774 г. (1-го августа), путемъ нагрѣванія окиси ртути. Такъ какъ онъ опубликовалъ результаты своихъ опытовъ раньше нежели Шееле, то Пристлей до сихъ поръ считался первымъ открывателемъ кислорода; теперь-же достоверно извѣстно, что эта заслуга принадлежитъ Шееле. Оба они замѣтили, что этотъ газъ способенъ поддерживать горѣніе и дыханіе въ возрастающей степени. Пристлей называлъ его «дефлогистизированнымъ

воздухомъ», Шееле же—сначала «aer vitriolicus», а позднѣе «огненнымъ» и также «жизненнымъ» воздухомъ.

Благодаря важному открытію кислорода, оба изслѣдователя получили возможность разсматривать воздухъ, какъ смѣсь двухъ газовъ ¹⁾. Пристлей назвалъ азотъ флогистизированнымъ, а Шееле—испорченнымъ воздухомъ. Оба они нашли средства для поглощенія изъ воздуха одной его составной части, именно кислорода. Шееле и въ данномъ случаѣ оказался разностороннѣе Пристлей, употреблявшаго для этой цѣли селитряный воздухъ (окись азота), тогда какъ первый для поглощенія кислорода пользовался фосфоромъ, гидрозакисью желѣза, смѣсью изъ желѣза и сѣры, смоченными желѣзными опилками и проч. Они, далѣе, сдѣлали очень важное наблюденіе, что при горѣніи свѣчи въ замкнутомъ пространствѣ образуется столько-же фиксируемаго воздуха (углекислоты), сколько исчезаетъ кислорода.

Несмотря на всѣ эти наблюденія, Пристлей и Шееле все-таки не дошли до надлежащаго объясненія, въ чемъ заключается горѣніе, дыханіе и обжиганіе, аналогичность которыхъ они оба сознавали достаточно ясно. Они были на столько увлечены мнѣніемъ, будто при этихъ процессахъ выдѣляется флогистонъ, что вѣрный путь, начертанный ихъ же точными наблюденіями, оставался для нихъ скрытымъ. Найти этотъ путь суждено было Лавуазье, который не постѣснялся пожертвовать ради этого флогистическими предрасудками, которыми онъ самъ увлекался въ началѣ своей научной карьеры. Шееле же и Пристлей, напротивъ, не останавливались ни передъ какими противорѣчивыми толкованіями горѣнія и аналогичныхъ процессовъ, лишь бы не поколебать основъ флогистической теоріи. При всемъ томъ не подлежитъ никакому сомнѣнію то обстоятельство, что фактической матеріалъ для правильнаго сужденія объ этихъ процессахъ доставленъ не Лавуазье, а именно основательными изслѣдованіями надъ кислородомъ и его ролью въ названныхъ процессахъ, произведенными Шееле и Пристлеемъ.

Послѣ открытія кислорода и изученія его существенныхъ свойствъ дни флогистической теоріи были сочтены, хотя многіе выдающіеся химики никакъ не хотѣли съ нею разставаться, несмотря на обнаружившіяся противорѣчія между нею и фактами. Самый тяжелый ударъ этой теоріи готовился тѣмъ уже давно замѣченнымъ фактомъ, что продукты сгаранія вѣсятъ больше, нежели сами горящія тѣла, тогда какъ по теоріи слѣдовало бы ожидать обратнаго явленія, въ виду удаленія флогистона. Особенно

¹⁾ Въ своемъ трактатѣ „О воздухѣ и огнѣ“ Шееле говоритъ: „Воздухъ долженъ состоять изъ двоякаго рода эластическихъ жидкостей“.

процессъ обжиганія металловъ ¹⁾, если бы только онъ разматривался безъ всякихъ предубѣжденій, скорѣе всего былъ способенъ привести къ правильному выводу, что часть воздуха соединяется съ обжигаемыми металлами, образуя ихъ „известь“, такъ какъ въ дѣйствительности замѣчали не только прибыль въ вѣсѣ, но и исчезновеніе части воздуха. Но вмѣсто того, чтобы на основаніи столь очевидныхъ фактовъ признать несостоятельность флогистической гипотезы, ученые предпочитали подлаживаться подъ нее путемъ дутыхъ умозаключеній. Бойль, напр., держался ложнаго взгляда, будто прибыль въ вѣсѣ обусловливается прибавленіемъ вѣсомой огненной матеріи ²⁾. Необходимость воздуха при обжиганіи и сходныхъ съ нимъ процессахъ пытались объяснить чисто натурфилософскимъ путемъ, безъ тѣни доказательствъ, именно, что воздухъ будто бы нуженъ для того, чтобы принять выдѣляющійся флогистонъ. Подобнаго рода объясненія, пущенныя въ ходъ Бехеромъ и Сталемъ, часто повторялись и послѣдовавшими за ними флогистиками. Считаая, такимъ образомъ, роль воздуха достаточно выясненной, они, по примѣру Сталя, или вовсе не обращали вниманія на наблюдаемую переменъ въ вѣсѣ, или-же строили самыя неудачныя предположенія для ея объясненія. Такъ, напр. Юнкеръ, ученикъ Сталя, указывалъ на то обстоятельство, будто металлическія извести плотнѣе самихъ металловъ и потому онѣ тяжелѣе; мы видимъ здѣсь грубое смѣшиваніе понятій о вѣсахъ абсолютномъ и удѣльнымъ и ложное указаніе вообще, ибо на самомъ дѣлѣ металлическія „извести“ удѣльно легче самихъ металловъ, какъ уже въ нѣкоторыхъ случаяхъ доказалъ Бойль. На столь же ненаучныхъ основахъ было построено другое предположеніе, будто выдѣляющійся флогистонъ обладаетъ отрицательнымъ вѣсомъ, вслѣдствіе чего остающійся продуктъ долженъ быть тяжелѣе; даже Гитонъ-де-Морво и Маке держались этого грубо ложнаго взгляда. Впрочемъ, большинство выдающихся химиковъ флогистическаго періода не придерживались такихъ абсурдовъ, но они вообще черезчуръ равнодушно относились къ факту измѣненія въ вѣсѣ, наблюдаемому въ химическихъ процессахъ, полагая что обосновы-

¹⁾ Первые изысканія этого рода, содержащія чрезвычайно цѣнныя данныя о прибыли въ вѣсѣ металловъ и роли воздуха при обжиганіи, сдѣлали въ XVII вѣкѣ I. Rey, Нooke, Мауow и Бойль. Rey и Мауow стояли очень близко къ вѣрному толкованію своихъ опытовъ.

²⁾ Несостоятельность такого предположенія доказалъ уже Вoerhave тѣмъ, что онъ установилъ неизмѣняемость въ вѣсѣ нѣкоторыхъ металловъ, напр. серебра, какъ при обыкновенной температурѣ, такъ и въ накаленномъ состояніи. Вслѣдствіе этого Вoerhave высказалъ предположеніе, что прибыль въ вѣсѣ металловъ, при ихъ обжиганіи, основана на присоединеніи „соляныхъ частицъ“ отъ воздуха къ металламъ.

ваніе и выясненіе подобныхъ фактовъ составляетъ задачу физиковъ ¹⁾. Въ самомъ дѣлѣ, физикъ Лавуазье удалось дать надлежащее толкованіе этому факту и вмѣстѣ съ тѣмъ пролить свѣтъ на явленія горѣнія и всѣ другіе аналогическіе процессы.

Развитіе нѣкоторыхъ теоретическихъ воззрѣній въ флогистическомъ періодѣ.

Ознакомленіе съ развитіемъ важнѣйшихъ химическихъ понятій и представленій того времени необходимо намъ для того, чтобы съ одной стороны судить, насколько эти понятія подвинулись впередъ, сравнительно съ воззрѣніями предыдущаго періода, а съ другой стороны, чтобы оцѣнить взаимную связь между теоретическими представленіями флогистическаго періода и взглядами новаго времени, первымъ представителемъ котораго являлся Лавуазье. Здѣсь рѣчь идетъ объ опредѣленіи понятія „элементъ“ и „химическое соединеніе“, равно какъ о воззрѣніяхъ флогистиковъ на химическое средство.

Взгляды на элементы и химическія соединенія. Выше уже было указано, какое положеніе въ вопросѣ объ элементахъ занялъ Робертъ Бойль: онъ установилъ научное понятіе объ элементѣ, какъ о составной части сложнаго вещества, дѣйствительно получаемой въ чистомъ видѣ и больше не разложимой на простѣйшія части никакими химическими средствами. Съ увеличеніемъ количества вспомогательныхъ средствъ, дающихъ возможность судить, составляетъ ли данное вещество элементъ въ сказанномъ смыслѣ, границы между элементомъ и химическимъ соединеніемъ все болѣе раздвигались, но вмѣстѣ съ тѣмъ и яснѣе опредѣлялись. Самъ Бойль, впрочемъ, склоненъ былъ думать, что доступные химикъ элементы не составляютъ еще истинно первоначальной матеріи.

Несмотря на ясность требованій, которымъ, по мнѣнію Бойля, долженъ удовлетворять элементъ, современники и послѣдователи его часто возвращались къ алхимическимъ и даже аристотелевскимъ элементамъ. Уиллисъ, Дефевръ и Лемери къ тремъ основнымъ веществамъ Валентинуса и Парацельза присоединили землю и воду. Бехеръ тоже сохранилъ эти три элемента и присоединилъ къ нимъ одну лишь воду. Даже Сталь не могъ отрѣшиться отъ подобныхъ воззрѣній.

¹⁾ Не всѣ химики, однако, считали прибыль въ вѣсѣ металловъ, при ихъ обжиганіи, маловажнымъ фактомъ. Такъ, напр., Тилле, сообщавшій (1762) во Французской академіи объ увеличеніи въ вѣсѣ обжигаемаго свинца, напиралъ на то, что недостаетъ надлежащаго объясненія этому факту.

Ошибочное предположеніе флогистиковъ, будто продукты горѣнія и обжиганія, т. е. кислоты и металлическіе окислы, являются простыми, а первоначальныя тѣла—сложными веществами, самымъ неблагоприятнымъ образомъ отразилось на правильности сужденія объ элементахъ. Бойль казался, былъ склоненъ причислять металлы къ элементамъ, но со времени Сталя вплоть до паденія флогистической теоріи никто уже больше не сомнѣвался въ томъ, будто металлическія извести, равно какъ другія соединенія, получаемыя аналогичнымъ путемъ, напр. сѣрная и фосфорная кислоты, также вода и др., представляютъ собою элементы; сѣра же и фосфоръ считались тѣлами сложными. Самъ флогистонъ, мнимое существованіе котораго являлось единственнымъ виновникомъ такого превратнаго толкованія фактовъ, рассматривался какъ элементъ. Лишь Лавуазье удалось пролить свѣтъ на эту все усугубляющуюся новыми противорѣчіями путаницу устраненіемъ фантастическаго флогистона: онъ доказалъ, что вмѣсто мнимаго удаленія флогистона происходитъ на дѣлѣ присоединеніе кислорода и обратно.

О сущности и образованіи химическаго соединенія въ этомъ періодѣ развивались взгляды, заключавшіе въ себѣ много справедливаго и обнаруживавшіе шагъ впередъ, сравнительно съ прежними воззрѣніями по тому же вопросу. Мы не говоримъ здѣсь, конечно, о томъ ложномъ взглядѣ, будто металлы (и нѣкоторые металлоиды), признанные впоследствии элементами, являются соединеніями изъ окисловъ съ флогистономъ. Бойль ясностью своихъ воззрѣній сильно содѣйствовалъ установленію болѣе или менѣе точнаго понятія о сущности химическихъ соединеній и ихъ различіи отъ простыхъ тѣлъ. Онъ, Мауов и особенно Воегхаве высказали то важное основное положеніе, что хотя характерныя свойства простыхъ тѣлъ видимо исчезаютъ при ихъ вступленіи въ соединеніе, тѣмъ не менѣе эти вещества не совершенно уничтожаются, а остаются въ образовавшихся соединеніяхъ. Такая истина, впоследствии яснѣе формулированная въ законъ сохраненія вещества, въ то время еще нуждалась въ отстаиваніи противъ стараго заблужденія, будто образованіе соединенія равносильно творенію новаго вещества. На сколько названные изслѣдователи ясно усвоили понятіе и химическомъ соединеніи свидѣтельствуетъ та рѣзкая граница, которую они проводили между такимъ соединеніемъ и механической смѣсью веществъ, его составляющихъ.

Опредѣленію состава тѣлъ содѣйствовала все болѣе развивавшаяся аналитическая химія, доставившая возможность обнаруживать составныя части солей и другихъ соединеній. Но до тѣхъ поръ, пока анализъ оставался лишь качественнымъ, а на количественныя отношенія вступающихъ въ соединеніе тѣлъ не обращалось вниманія, понятіе о химиче-

скомъ соединеніи, столь точно установленное Бойлемъ и другими, не могло достигнуть надлежащаго развитія; этому суждено было осуществиться лишь въ слѣдующемъ періодѣ.

Въ силу недостаточнаго знакомства съ количественнымъ составомъ тѣлъ, систематическій обзоръ уже извѣстныхъ соединеній могъ производиться лишь на основаніи сужденій по аналогіи. Флогистическая теорія также обязана своимъ возникновеніемъ стремленію объяснять сходныя явленія предположеніемъ одного, общаго имъ всеѣмъ, принципа. Въ качествѣ родственныхъ тѣлъ разсматривались, на основаніи ихъ свойствъ и способовъ образованія, металлическія извести, далѣе — кислоты и также соли. Къ наиболѣе замѣчательнымъ успѣхамъ флогистическаго періода относится установленіе того факта, что соли составляютъ продуктъ соединенія кислотъ съ основаніями. До того времени на этотъ счетъ не было недостатка въ туманныхъ воззрѣніяхъ всякаго рода; достаточно указать на одного изъ наиболѣе выдающихся химиковъ. Сталья, который употреблялъ терминъ «соль» какъ для кислотъ и щелочей, такъ и для настоящихъ солей. Послѣ того, какъ благодаря Воггелю, Жоффруа и Дюгамелю, представленія объ этомъ классѣ тѣлъ приобрѣли болѣе устойчивый характеръ. Руэлль (1745) уже оказался въ состояніи опредѣлить соли, какъ продукты соединенія кислотъ съ основаніями и даже строго отличить нейтральныя (*sels neutres parfaits*) соли отъ основныхъ и кислыхъ.

Прежде принятые признаки солей, растворимость въ водѣ и вкусъ, должны были пасть сами собою, такъ какъ Руэлль включилъ въ этотъ классъ тѣлъ совершенно нерастворимыя въ водѣ хлористыя соединенія серебра и закиси ртути.

Высказавъ совершенно правильный взглядъ на соли щелочныхъ металловъ, Руэлль не могъ отрѣшиться отъ господствовавшего до него ложнаго представленія о купоросахъ и другихъ металлическихъ соляхъ, будто они состоятъ изъ металла и кислоты. Ошибочность такого взгляда указалъ Бергманъ, доказавшій на опытѣ, что не металлы, а ихъ «извести» соединяются съ кислотами, образуя соли¹⁾.

Какой, однако, шагъ впередъ замѣтенъ въ этихъ опредѣленныхъ представленіяхъ о составѣ солей, сравнительно съ тѣми безсмысленными идеями, которыя незадолго передъ тѣмъ высказывалъ даже Сталья, что соли-де состоятъ изъ «земли» и воды!

¹⁾ Къ этому правильному выводу пришли путемъ наблюденія уже во времена псевдо-Гебера, о чемъ свидѣтельствуетъ слѣдующее мѣсто изъ его *Testamentum*: *Ex metallis fiunt sales post ipsorum calcinationem.*

Возврѣнія на химическое сродство и на его причины. Вплоть до прошлаго столѣтія во многихъ умахъ коренилось старое заблужденіе, будто химическое сродство двухъ тѣлъ обуславливается чѣмъ то общимъ, присущимъ имъ обоимъ, согласно положенію *similia similibus*; терминъ *affinitas*, выражающій такой именно взглядъ и употреблявшійся еще Альбертомъ Магнусомъ, предопредѣляетъ такимъ образомъ сходство взаимодействующихъ тѣлъ. Воегхаге же, напротивъ, весьма рѣшительно высказалъ тотъ вѣрный взглядъ, что имѣнно тѣла не сходныя имѣютъ наибольшее химическое сродство другъ къ другу. Несмотря на такую діаметральную противоположность въ прежнихъ и теперешнихъ возврѣніяхъ на причину химическаго взаимодействія веществъ, старый терминъ «химическое сродство» сохранился до сихъ поръ ¹⁾.

Со времянь Глаубера и особенно Бойля удѣлялось очень много вниманія тѣмъ процессамъ, въ которыхъ обнаруживаются силы химическаго сродства. Названные изслѣдователи и также Мауовъ дали вѣрное объясненіе нѣкоторымъ случаямъ такъ называемаго простаго избирательнаго сродства (этотъ терминъ, *attractio electiva simplex*, исходитъ отъ Бергмана). Такъ, напр., они объяснили выдѣленіе амміака изъ нашатыря при дѣйствіи нелетучей ѣдкой щелочи тѣмъ предположеніемъ, что сродство послѣдней къ соляной кислотѣ больше, нежели сродство этой кислоты къ летучей щелочной соли. Подобнаго рода наблюденія надъ выдѣленіемъ или осажденіемъ оснований и кислотъ изъ ихъ солей помощью тѣлъ, болѣе энергичныхъ въ химическомъ смыслѣ, рано побудили химиковъ къ установленію того порядка, въ которомъ аналогичныя вещества вытѣсняются другими изъ ихъ соединений. Наблюденія надъ осажденіемъ металловъ, надъ вытѣсненіемъ нѣкоторыхъ кислотъ изъ ихъ солей помощью сѣрной или азотной кислоты и проч. особеннымъ образомъ способствовали установленію градаціи въ силѣ химическаго сродства аналогичныхъ тѣлъ. Путемъ комбинаціи многочисленныхъ опытовъ надъ кислотами и основаниями, по ихъ отношенію къ солямъ, равно какъ надъ металлами и металлическими солями, были составлены таблицы сродства, *tables des rapports* (опубликованы впервые Жоффруа въ мемуарахъ Парижской академіи), въ которыхъ сходныя вещества были расположены въ такомъ порядкѣ, что ихъ сродство къ помѣщеннымъ надъ таблицей веществамъ несходнымъ постепенно убывало.

Нижеслѣдующая таблица можетъ служить для уясненія принципа Жоффруа:

¹⁾ Этотъ терминъ лишь временно замѣнялся другими, напр. *rapport* (Жоффруа), *attractio* (Бергманъ).

Сѣрная кислота.	Нелетучая щелочь.
Нелетучая щелочь.	Сѣрная кислота.
Летучая щелочь.	Азотная >
Желѣзо.	Соляная >
Мѣдь.	Уксусъ.
Серебро.	Сѣра.

Эти таблицы сохраняли свое значеніе долгое время, но оставляли желать лучшаго, хотя и подвергались частымъ дополненіямъ. Недостатки этихъ таблицъ особенно обнаружались съ тѣхъ поръ, какъ было ближе изучено вліяніе теплоты на ходъ химическихъ реакцій, и замѣчено было, что нѣкоторыя реакціи, ходъ которыхъ при обыкновенныхъ обстоятельствахъ былъ достовѣрно извѣстенъ, совершенно мѣняютъ свое направленіе при высокой температурѣ; такого рода явленіе замѣтилъ уже Сталь, напр. при взаимодействіи каломели съ серебромъ при низкой и хлористаго серебра съ ртутью при высокой температурѣ. Такія обратимыя реакціи вызвали вопросъ объ установленіи таблицъ сродства при среднихъ и высокихъ температурахъ для реакцій, совершаемыхъ какъ мокрымъ, такъ и сухимъ путемъ (при сплавленіи). Съ цѣлью разрѣшенія этой проблемы, предложенной Боме, Бергманъ съ 1775 г. производилъ множество опытовъ надъ разнообразными химическими соединеніями и ихъ взаимными отношеніями другъ къ другу; результатами его трудовъ ученіе о химическомъ сродствѣ было на столько подвинуто впередъ, на сколько это вообще было возможно при такихъ чисто эмпирическихъ опытахъ.

Этими результатами Бергманъ воспользовался для построенія теоріи сродства, которая, будучи разсмотрѣна ниже рядомъ съ теоріей Бертолле по тому же вопросу (см. исторію развитія теоріи сродства въ новое время). Но уже до этихъ двухъ лицъ причина сродства была объектомъ многихъ размысленій и даже глубокомысленныхъ умозаключеній. Выше уже былъ приведенъ ясно выраженный взглядъ Бойля на притягательную силу малѣйшихъ частицъ, изъ которыхъ, по его мнѣнію, состоятъ тѣла: большая или меньшая степень взаимнаго притяженія разнородныхъ веществъ зависитъ отъ формы и положенія этихъ частицъ. Эта идея Бойля, вложенная въ основу его корпускулярной теоріи, не была, однако, подробнѣе разработана имъ, вѣроятно по той простой причинѣ, что онъ, какъ здравомыслящій естествоиспытатель, пришелъ къ убѣжденію, что ничего опредѣленнаго о формѣ атомовъ знать не можетъ.

Лемери-же, напротивъ, при обсужденіи этого вопроса далъ полную волю своей фантазій; такъ, онъ полагалъ, что соединеніе двухъ тѣлъ, напр. кислоты со щелочью, основано будто бы на томъ, что малѣйшія

частицы одного тѣла остроконечны, а другого—пористы, вслѣдствіе чего соединеніе образуется отъ заполнения поръ острыми концами. Путемъ подобныхъ же догадокъ Лемери пытался объяснить выдѣленіе осадковъ, раствореніе металловъ въ кислотахъ и т. д.

Сила взаимнаго притяженія вещественныхъ частицъ считалась нѣкоторыми натуралистами, напр. Бюффономъ, иногда поднимавшимъ свой голосъ въ теоретическихъ вопросахъ химіи, однородной съ силой всемірнаго тяготѣнія. Бергманъ, тоже склонявшійся къ этому мнѣнію, справедливо указывалъ на то обстоятельство, что вслѣдствіе крайне ничтожныхъ разстояній, въ сферѣ которыхъ частицы дѣйствуютъ одна на другую, сила сродства должна проявиться нѣсколько иначе, нежели всеобщая сила тяжести. Ньютонъ, тоже занимавшійся этимъ вопросомъ, считалъ сродство и тяготѣніе разнородными силами.

Область явленій сродства не могла еще достигнуть надлежащаго развитія въ флогистическомъ періодѣ въ силу того, что количественныя отношенія при химическихъ процессахъ почти совершенно игнорировались. Но и чисто качественное изслѣдованіе множества реакцій, имѣвшее цѣлью давать представленіе о взаимодействіи отдѣльныхъ составляющихъ, принесло нѣкоторые хорошіе плоды, такъ что неутомимыя старанія химиковъ приобрѣсти ясное понятіе о подобныхъ вопросахъ никоимъ образомъ не могутъ считаться бесполезными. То-же самое можно сказать обо всѣхъ другихъ, въ общемъ неудачныхъ, теоретическихъ стремленіяхъ этого періода: главная ихъ польза кроется въ практической сторонѣ дѣла, въ томъ огромномъ фактическомъ матеріалѣ, утилизація котораго была суждена лишь новой эпохѣ.

Изъ важнѣйшихъ химико-практическихъ приобрѣтеній флогистическаго періода будутъ разобраны главнымъ образомъ тѣ, которые еще не были рассмотрѣны въ общей исторіи этого періода.

Исторія химико-практическихъ знаній въ флогистическомъ періодѣ.

Вопросъ о составѣ тѣлъ, признанный со временъ Бойля важнѣйшей проблемой химіи, могъ быть разрѣшенъ лишь экспериментальнымъ путемъ и аналитическая химія, начавшая развиваться въ то время, должна была содѣйствовать такому разрѣшенію. Этотъ незамѣнимый въ ряду другихъ практическихъ знаній отдѣлъ химической науки оказался особенно полезнымъ для прикладной химіи, развитіе которой тоже будетъ рассмотрѣно въ настоящей главѣ. Въ связи съ технически важными тѣлами находятся, наконецъ, такіа химическія соединенія, какъ фарма-

цветническіе препараты, знаніе которыхъ для даннаго періода вообще было важно; мы коснемся поэтому и состоянія фармаціи въ періодѣ теоріи флогистона.

Развитіе аналитической химіи. Хотя вопросъ о составѣ химическихъ соединеній находился въ то время еще въ зачаточномъ положеніи и о его разрѣшеніи въ духѣ теперешняго состоянія науки нельзя было и думать, тѣмъ не менѣе въ флогистическомъ періодѣ обращали чрезвычайно много вниманія на тѣ реакціи, которыя давали опредѣленные указанія на составъ тѣлъ. Качественный анализъ, обнаруживавшій въ ятрохимическомъ періодѣ одни лишь ничтожные зародыши, на столько развился въ періодѣ флогистона, благодаря трудамъ Бойля, Гоффмана, Маргграфа и въ особенности Шееле и Бергмана, что доставилъ антифлогистической химіи неоцѣнимый кладъ свѣдѣній. При господствовавшемъ тогда пренебреженіи количественными отношеніями реагирующихъ веществъ, нѣтъ ничего удивительнаго въ томъ, что методы количественнаго анализа примѣнялись чрезвычайно рѣдко; при всемъ томъ мы замѣчаемъ нѣкоторые его слѣды при изслѣдованіи какъ твердыхъ, такъ и газообразныхъ тѣлъ.

Аналитическое изслѣдованіе веществъ мыскрымъ путемъ практиковалось уже Тахеніемъ, но Бойль систематизировалъ разрозненные наблюденія Тахенія и существенно улучшилъ этотъ методъ анализа. Бойль первый ввелъ терминъ *analysis* для тѣхъ реакцій, посредствомъ которыхъ можно обнаружить присутствіе отдѣльныхъ тѣлъ въ ихъ смѣси. Для выполненія этихъ реакцій Бойль воспользовался реактивами, которые были извѣстны ему въ значительномъ, для того времени, количествѣ. Отъ него исходитъ примѣненіе растительныхъ соковъ въ качествѣ индикаторовъ, въ растворенномъ видѣ или фиксированными на бумагѣ, для обнаруживанія кислотъ, щелочей и нейтральныхъ веществъ; для этой цѣли онъ пользовался преимущественно различной степеню окрашиванія соковъ лакмуса, фіалокъ и васильковъ. Рядомъ съ этими общими средствами для отличія важныхъ классовъ тѣлъ Бойль ввелъ много чувствительныхъ реактивовъ для опредѣленія отдѣльныхъ веществъ въ формѣ осадковъ. Для обнаруживанія сѣрной кислоты онъ пользовался растворомъ известковой соли, соляной—растворомъ серебряной соли и, обратно, при посредствѣ этихъ кислотъ онъ обнаруживалъ присутствіе названныхъ солей. Амміакъ онъ узнавалъ по облаку, образуемому имъ при встрѣчѣ съ соляной или азотной кислотой, мѣдныя соли—по синему цвѣту ихъ раствора въ избыткѣ летучей щелочной соли, соли желѣза—по черному окрашиванію, которое они

даютъ съ тинктурами, ¹⁾ содержащими дубильныя вещества (галловые орѣшки, дубовая кора и проч.) и т. д. Временами онъ также съ успѣхомъ пользовался для опредѣленія металловъ тщательными наблюденіями надъ вытѣсненіемъ одного металла другимъ.

Природные соляные растворы, особенно минеральные источники, уже привлекали къ себѣ интересъ ятрохимиковъ, которые старались ихъ изслѣдовать, въ видахъ находенія въ нихъ цѣлебныхъ веществъ; но нѣкоторые успѣхи въ анализѣ минеральныхъ водъ становятся замѣтными лишь въ концѣ XVII и началѣ XVIII вѣка. Одновременно съ этимъ химики стремились къ искусственному полученію этихъ природныхъ продуктовъ, но для успѣшнаго разрѣшенія такой задачи имъ даже въ концѣ XVIII в. не доставало самаго главнаго, — знанія точнаго количественнаго состава этихъ продуктовъ. Изслѣдовавъ большое количество минеральныхъ источниковъ, Фр. Гоффманнъ указалъ происхождение и способы опредѣленія углекислоты, желѣза, поваренной соли, известковыхъ и магнезійныхъ солей, равно какъ характерные признаки щелочныхъ и сѣрныхъ водъ. Съ другой стороны, онъ доказалъ ложность прежнихъ данныхъ о присутствіи въ источникахъ золота, серебра, мышьяка и привелъ содержаніе рѣдкихъ солей, напр. квасцовъ и мѣднаго купороса, въ зависимость отъ почвенныхъ условій. Онъ часто пользовался кристаллическими формами, какъ отличительнымъ признакомъ разныхъ солей.

Знакомство съ реактивами значительно расширилось, благодаря наблюденіямъ Марггграфа, содѣйствовавшимъ также опредѣленію химическаго состава нѣкоторыхъ соединеній. Марггграфъ пользовался, напр., растворомъ кровяной соли для опредѣленія желѣза; далѣе, онъ узнавалъ соли калия и натрія по окрашиванію пламени, что, независимо отъ него, наблюдалъ и Шееле. Изъ отношенія нѣкоторыхъ солей къ ѣдкому кали Марггграфъ опредѣлялъ ихъ составъ; такимъ образомъ онъ доказалъ, напр., что гипсъ состоитъ изъ извести и сѣрной кислоты и что послѣдняя содержится также въ тяжеломъ шпатѣ. Какъ уже было упомянуто, Марггграфъ часто пользовался микроскопомъ, особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда требовалось узнавать вещества по ихъ кристаллическому строенію.

Изъ предыдущаго уже достаточно извѣстно, съ какимъ умѣніемъ Шееле пользовался характерными реакціями тѣлъ для ихъ опредѣленія и на сколько его цѣнныя наблюденія содѣйствовали развитію аналитической химіи. Но, будучи основательно знакомъ со свойствами веществъ

¹⁾ Рецептъ для приготовленія черныхъ чернилъ изъ галловыхъ орѣшковъ и желѣзнаго купороса исходитъ отъ Бойля.

лучше кого либо изъ своихъ современниковъ, Шееле, къ сожалѣнiю, пользовался своими знанiями не систематически. Въ этомъ отношенiи его превзошелъ Бергманъ, который прочно обосновалъ ученiе о реактивахъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и качественный анализъ вообще.

Примѣнявшiйся Бергманомъ реакции опредѣленiя мѣди, извести, барита, сѣрводорода и кислотъ—сѣрной, щавелевой, мышьяковистой, угольной и проч. употребляются и въ настоящее время для тѣхъ же цѣлей. Онъ же указалъ на цѣлесообразность примѣненiя полетучихъ щелочей къ осажденiю металловъ и земель изъ ихъ растворовъ; имъ же введены въ употребленiе другiе реактивы (сулема, свинцовый сахаръ, сѣрная печень) и даны средства для отдѣленiя осадковъ и солей; онъ, наконецъ, первый далъ полное руководство къ испытанiю минераловъ и рудъ, обработкой ихъ соляной или азотной кислотою, или же сплавленiемъ съ поташемъ. Впрочемъ, нѣтъ сомнѣнiя, что многими наблюденiями Бергманъ обязанъ Шееле, который, напр., уже въ 1772—73 гг. сплавлилъ силикаты съ щелочами, зналъ разницу между растворимой и нерастворимой кремневой кислотою, отдѣлялъ желѣзо отъ марганца помощью уксусной кислоты и проч.

Качественный анализъ тѣлъ сухимъ путемъ сдѣлалъ за это время значительные успѣхи, благодаря все возрастающему примѣненiю паяльной трубки, важность которой для изслѣдованiя рудъ была признана впервые главнымъ образомъ въ Швеции, гдѣ кромѣ минералога Кронштедта, этотъ инструментъ ввели въ химическую практику Ганъ и Бергманъ ¹⁾. Они пользовались при этомъ бурой, растворомъ кобальта и другими реактивами, а также различiемъ внѣшняго и внутренняго пламени. Причину этого различiя впервые указалъ Шееле (1774). Всеобщее примѣненiе, въ качествѣ важнаго вспомогательнаго орудiя при анализѣ, паяльная трубка приобрѣла лишь впоследствии, благодаря Берцелиусу.

Попытки не только узнавать вещества, но и опредѣлять ихъ количество, до Лавуазье были очень ничтожны. Тѣмъ не менѣе изъ нѣкоторыхъ данныхъ Бойля, Гомберга, Маргграфа, Шееле, Бергмана и др. явствуетъ, что они временами обращали вниманiе и на количественныя отношенiя; такъ, напр., Маргграфъ точно опредѣлилъ вѣсъ осадка, полученнаго дѣйствиемъ поваренной соли на растворъ опредѣленнаго количества серебра; Блэкъ, чтобы доказать постоянное содержанiе фиксируемаго воздуха (углекислоты) въ *magnesia alba*, опредѣлялъ вѣсъ

¹⁾ На основанiи тщательныхъ изслѣдованiй, I. Landauer доказываетъ (Ber. 33, 898), что заслуга перваго примѣненiя паяльной трубки принадлежитъ Кронштедту, а не Антону Свабу, какъ утверждали недавно. Авторомъ перваго руководства къ употребленiю паяльной трубки былъ Энгештремъ.

осадка, полученнаго изъ раствора сѣрнокислой магнезiи соотвѣтствовавшей опредѣленному количеству *magnesia alba*. Далѣе, достойно упоминанiя вѣсовое опредѣленiе металлическихъ осаденiй. Бергманнъ первый высказалъ основное положенiе, что элементы должны быть не только изолированы и опредѣлены по вѣсу, но и выдѣлены въ наиболѣе подходящей формѣ соединенiя, въ видѣ нерастворимаго осадка; такъ, напр. известковая земля—въ формѣ щавелекислой извести, сѣрная кислота—въ формѣ сѣрнокислаго барита и т. д.

Въ пневматической химiи тоже стала ощущаться необходимость узнавать, помощью реактивовъ, рядомъ находящiеся разные газы и дѣлать ихъ объемное, слѣдовательно количественное опредѣленiе. Для этой цѣли пользовались специальными поглощающими средствами, благодаря дѣйствию которыхъ впервые было замѣчено различiе между газами. Для отдѣленiя газовъ и ихъ объемнаго опредѣленiя оказались цѣлесообразными слѣдующiя средства: для углекислоты—ѣдкiй кали, для кислорода—селитряный газъ (окись азота), равно какъ гидрозакись желѣза, влажное сѣрнистое желѣзо, а также фосфоръ. Результаты этихъ количественныхъ анализовъ были, конечно, еще очень неточны ¹⁾.

Весьма точное опредѣленiе содержанiя кислорода въ воздухѣ удалось Кавендишу (1783) помощью метода Вольты.—взрывомъ смѣси кислорода съ водородомъ. Въ противоположность прежнимъ опредѣленiямъ, Кавендишъ нашелъ, что составъ атмосферы постояненъ и что кислорода въ ней содержится среднимъ числомъ 20.85%; теперь установленная середина равна 20.9%.

Изъ предыдущаго слѣдуетъ, что къ услугамъ новаго періода, начавшагося съ Лавуазье, въ области аналитической химiи находился богатый запасъ подготовительныхъ работъ, которыя должно было исправлять и дополнять главнымъ образомъ въ количественномъ направленiи. Важнѣйшіе же принципы и основы анализа находились уже въ этихъ подготовительныхъ работахъ, въ ожиданiи своего надлежащаго развитiя.

Состояніе технической химiи въ флогистическомъ періодѣ.

Старанiя выдающихся химиковъ (Бойль, Кункель, Марграфъ, Маке, Дюгамель) были направлены къ тому, чтобы примѣ-

¹⁾ Пристлей и Шееле, вслѣдствiе несовершенства методовъ, нашли количественное содержанiе кислорода въ воздухѣ колеблющимся между 18% и 27%. Въ это именно время возникъ терминъ эвдиометрiя, такъ какъ путемъ опредѣленiя содержанiя кислорода въ воздухѣ надѣялись установить его качество. Этотъ терминъ впоследствии былъ неудачно перенесенъ на газовый анализъ.

нять къ отдѣльнымъ отраслямъ промышленности научный опытъ, достигнутый въ области химическихъ процессовъ. Соответственно этому, химическая техника сдѣлала въ описываемомъ періодѣ весьма значительные успѣхи. Мы встрѣчаемся тутъ съ началомъ развитія химической индустріи въ обширномъ смыслѣ слова и можемъ прослѣдить расширеніе сферы знакомства съ химико-техническими препаратами, фабрикація которыхъ достигла грандіозныхъ размѣровъ во всякомъ случаѣ лишь въ настоящемъ столѣтіи.

Съ середины прошлаго вѣка всѣми признана и точно установлена граница между чистой и прикладной химіей. Начиная съ этого времени, не было недостатка въ учебникахъ и руководствахъ, трактовавшихъ объ отдѣльныхъ отрасляхъ технической химіи; такимъ образомъ теорія съ практикой шли рука объ руку, что для процвѣтанія техники весьма важно. Анализъ тоже оказывалъ химической technikѣ немаловажныя услуги, особенно въ дѣлѣ обработки рудъ. Уже въ 1686 г. шведскій король Карль XI созналъ пользу подобныхъ изслѣдованій и устроилъ техническую лабораторію, въ которой подъ главнымъ руководствомъ Гіёрке изслѣдовались всякаго рода естественные продукты, какъ руды, минералы, сорта почвы и проч., производились попытки утилизаціи химическихъ продуктовъ и примѣненія научнаго опыта къ потребностямъ обыденной жизни.

Отдѣльные приемы металлургіи въ этомъ періодѣ мало измѣнились, но, благодаря болѣе ясному представленію о химическихъ явленіяхъ, былъ пролитъ свѣтъ на нѣкоторые металлургическіе процессы, которые раньше толковались въ ложномъ смыслѣ. Результаты изслѣдованій Бергмана, Гана и Рикмана оказались полезными для производства желѣза и стали, причина различія которыхъ была выяснена надлежащимъ образомъ лишь въ концѣ флогистическаго періода. Маргграфъ указалъ болѣе легкій способъ полученія цинка изъ галмеевъ въ закрытомъ пространствѣ, при возможно маломъ доступѣ воздуха; благодаря такому способу, этотъ полезный металлъ сталъ доступнѣе въ промышленности.

Фабрикація латуни обязана существенными улучшениями Дюгамелю-де-Монсо, а производство чугуна и стали—разностороннему Реомюру. Полученіе отдѣльныхъ металловъ и ихъ обработка, напр. гравированіе, луженіе и золоченіе желѣза, серебреніе мѣди и проч., достигли нѣкотораго совершенства уже во времена Бойля и Кункеля.

Керамическое искусство пріобрѣло новое весьма благодарное поле дѣятельности, благодаря случайному открытію фарфора, производство котораго хотя и шло въ большихъ размѣрахъ, но рецептъ

его приготовленія держался въ тайнѣ. Благодаря обстоятельнымъ изслѣдованіямъ Реомюра, а за нимъ и другихъ химиковъ, особенно Маке, вопросъ о полученіи фарфора, фабриковавшагося раньше лишь въ Мейссенѣ, былъ успѣшно разрѣшенъ (1796) и во Франціи (Севрѣ).

Въ области стекляннаго производства достигнуты нѣкоторыя улучшенія, благодаря Кункелю и Бойлю, напр. въ полученіи рубиноваго стекла и живописи по стеклу.

Красильное производство тоже существенно обогатилось новыми открытіями; такова, напр., берлинская синь, совершенно случайно открытая красильщикомъ Дисбахомъ въ 1710 г., равно какъ живописныя краски, сусальное золото и зелень Шееле, сдѣлавшіяся доступными въ промышленности, благодаря химическимъ работамъ. Но химики не ограничились однимъ лишь полученіемъ и практическимъ примѣненіемъ красящихъ веществъ, а старались также служить практикѣ изученіемъ сущности красильныхъ процессовъ; въ этомъ отношеніи особенно выдавались Сталь, Гелло (Hellot) и Маке. Послѣдній различалъ два рода красокъ, смотря по ихъ способности фиксироваться на тканяхъ съ помощью протравы, или безъ нея; эти два рода красокъ Банкрофтъ (1794) назвалъ адъективными и субстантивными. — Образованіе свинцовыхъ бѣлилъ, употребляющихся въ качествѣ цѣнной бѣлой краски, впервые вѣрно объяснилъ Шееле.

Важнѣйшую переходную ступень къ нынѣшней химической индустріи образовали техническіе препараты, близкое знакомство съ которыми впервые приобрѣтено въ флогистическомъ періодѣ. Въ это время вниманіе химиковъ сосредоточивалось преимущественно на томъ вопросѣ, можетъ ли то или другое тѣло получить техническое примѣненіе, подобно тому, какъ въ предыдущемъ періодѣ химическія соединенія испытывались главнымъ образомъ на ихъ цѣлебныя дѣйствія.

Фабрикація кислотъ и щелочей, — этихъ могучихъ рычаговъ нашей техники, — въ прошломъ столѣтіи находилась еще въ младенческомъ состояніи; тѣмъ не менѣе нѣкоторыя изъ этихъ соединеній получались уже въ довольно значительныхъ размѣрахъ. Такъ, напр., по показаніямъ Бойля, азотная кислота готовилась въ особыхъ «горѣльныххъ» изъ селитры, добываніе которой стало легче и выгоднѣе, нежели раньше, благодаря указаніямъ нѣкоторыхъ химиковъ, напр. Сталля.

Способъ концентрированія этой кислоты, путемъ ея перегонки съ купороснымъ масломъ, впервые указалъ Руэлль. Столь важная для техники сѣрная кислота впервые стала получаться въ большихъ размѣрахъ около середины прошлаго столѣтія въ Англии (Ward въ Ричмондѣ), сжиганіемъ сѣры, съ прибавленіемъ селитры. Легко портящіеся и при-

томъ дорого стоющіе стеклянные баллоны, въ которыхъ производилась эта операція, вскорѣ были замѣнены (впервые въ Бирмингамѣ) свинцовыми камерами, которыя и до сихъ поръ считаются незамѣнимыми на сѣрно-кислотныхъ заводахъ; методъ непрерывнаго производства въ этихъ камерахъ составляетъ уже пріобрѣтеніе настоящаго столѣтія. Приготовленіе дымящей сѣрной кислоты изъ вывѣтрившагося желѣзнаго купороса было извѣстно еще раньше, нежели приготовленіе купороснаго масла, которое, впрочемъ, получило свое названіе вслѣдствіе образованія изъ желѣзнаго купороса. Фабрикація дымящей сѣрной кислоты, по древнимъ наблюденіямъ псевдо-Гебера и Валентинуса, производилась сначала въ Нордгаузенѣ на Гарцѣ (отсюда она еще и теперь называется нордгаузенской сѣрной кислотой), а позднѣе была перенесена въ Богемію. Для техническаго примѣненія соляной кислоты и полученнаго изъ нея хлора время еще тогда не наступило; за то соответствующая ей плавиковая кислота, по иниціативѣ Швангардта изъ Нюренберга, уже въ XVII столѣтіи употреблялась для вытравливанія стекла.

Щелочи и ихъ карбонаты получались, какъ въ древнія времена, изъ растительной золы, обугленнаго виннаго камня, равно какъ изъ продуктовъ вывѣтриванія почвы; онѣ примѣнялись въ мыловареніи, въ стеклянномъ производствѣ и проч. Нахожденіе способа полученія соды изъ каменной соли, произведшаго такой громаднѣйшій переворотъ въ химической индустріи, относится къ началу новаго періода; но уже въ первой половинѣ прошлаго столѣтія были сдѣланы замѣчательныя наблюденія, доказавшія возможность превращенія каменной соли въ сѣрнокислый натръ, а послѣдняго въ соду; эти реакціи, по собственному признанію Леблана, сослужили большую службу этому гениальному основателю содовой индустріи¹⁾.

Дюгамель-де-Монсо есть одинъ изъ тѣхъ изслѣдователей, которые указали на превращеніе каменной соли въ соду; главныя же заслуги его заключаются въ указаніи цѣлесообразныхъ способовъ полученія разныхъ техническихъ продуктовъ, каковы: нашатырь, крахмальная мука, мыло и проч.

Такимъ образомъ, ясно усвоенныя знанія химическихъ процессовъ имѣли своимъ послѣдствіемъ совершенствованіе и улучшеніе техническихъ производствъ, раньше извѣстныхъ, равно какъ созданіе новыхъ и подготовленіе почвы къ открытію еще неизвѣстныхъ отраслей промышленно-

¹⁾ Здѣсь заслуживаетъ упоминанія наблюденіе Шееле (1770), что сода можетъ быть получена дѣйствіемъ окиси свинца на растворъ соли и обработкой фильтрата угольной кислотой; на этотъ методъ впоследствии получилъ патентъ Turner (1787).

сти; таково, напр., свеклосахарное производство, возникшее, благодаря основательнымъ наблюдениямъ Маргграфа, но развившееся надлежащимъ образомъ лишь въ новомъ періодѣ.

Знакомство съ другими важными тѣлами въ флогистическомъ періодѣ.

Расширеніе круга свѣдѣній объ элементахъ и химическихъ соединеніяхъ достигло въ флогистическомъ періодѣ весьма значительныхъ размѣровъ. Хотя эти свѣдѣнія не имѣли въ то время особеннаго технического значенія, но они отчасти должны были пріобрѣсти таковое впослѣдствіи, такъ что краткій обзоръ этихъ свѣдѣній будетъ здѣсь далеко не лишнимъ.

Къ числу извѣстныхъ элементовъ, тогда, конечно, не считавшихся таковыми, присоединились нѣкоторые новые; изъ нихъ назовемъ: фосфоръ, хлоръ, марганецъ (его изолировалъ Ганъ въ 1774 г.), кобальтъ (Брандтъ, 1742), никкель (Кронштедтъ, 1750) и платину (Уатсонъ, 1750). Ихъ нахожденію большей частью предшествовало тщательное изслѣдованіе ихъ соединеній; нѣкоторые же элементы были открыты совершенно случайно, какъ напр. фосфоръ. Это открытіе, въ виду удивительныхъ свойствъ новаго тѣла, вызвало необыкновенное оживленіе въ образованныхъ кругахъ Германіи, Англии и Франціи и возбудило цѣлый переполохъ среди химиковъ. Одному гамбургскому алхимику Бранду, при дестилляціи мочи, удалось получить въ 1669 г. фосфоръ, которому дано было то же названіе, какое носили уже раньше извѣстные свѣтильные камни. Два наиболѣе выдающихся химика того времени, Бойль и Кункель, цѣлыми годами трудились надъ тѣмъ, чтобы снять завѣсу таинственности съ этого элемента; въ концѣ концовъ это имъ удалось и фосфоръ былъ изученъ ими довольно основательно.

Изъ искусственно полученныхъ химическихъ соединеній больше всего изучены продукты горѣнія и обжиганія элементовъ, т. е. кислоты и металлическія окиси, которыя, соотвѣтственно основной тенденціи описываемаго періода, возбуждали наибольшій интересъ въ изслѣдователяхъ. Столь же усердно изучались образующіяся изъ этихъ соединеній соли. Выше уже были приведены нѣкоторые данныя касательно свѣдѣній о названныхъ соединеніяхъ. Хотя взгляды на составъ всѣхъ этихъ тѣлъ были совершенно ошибочны, но тщательное изученіе ихъ свойствъ существеннымъ образомъ подготовляло и облегчало выработку позднѣйшихъ, болѣе правильныхъ возрѣній на эти тѣла.

Изъ кислотъ, какъ продуктовъ горѣнія, прежде всего заслуживаетъ

вниманія фосфорная кислота. характеръ которой былъ изученъ, благодаря прекраснымъ работамъ Маргграфу, указавшаго ея полученіе при сжиганіи фосфора, равно какъ при обработкѣ послѣдняго азотной кислотой. Онъ также объяснилъ причину образованія фосфора въ мочѣ, ясно высказавъ, что его присутствіе въ ней находится въ связи съ принятой пищей. Какъ составная часть костей фосфорная кислота была признана лишь Шееле и Ганомъ.

Тщательное изученіе продуктовъ горѣнія сѣры и угля и вообще кислородосодержащихъ газовъ совпадаетъ со второй половиной прошлаго вѣка, какъ уже было указано выше.

Составъ азотной кислоты былъ изученъ Кавендишемъ, путемъ ея синтеза изъ кислорода и азота, но ясныя результаты его опыта были затемнены флогистическими умозрѣніями. Азотистая кислота («летучая азотная») была открыта и тщательно изучена Шееле (1768), но его трактатъ объ этой кислотѣ былъ опубликованъ лишь вмѣстѣ съ его письмами (см. стр. 9 цитированнаго труда Норденскіельда).

Частыя изслѣдованія продуктовъ обжиганія металловъ и полуметалловъ чрезвычайно много содѣйствовали ихъ изученію. Достаточно указать на то, что бѣлый мышьякъ признанъ «известью» самороднаго мышьяка и что окисленіемъ перваго Шееле въ 1775 г. получилъ мышьяковую кислоту; далѣе укажемъ на открытіе молибденовой и вольфрамовой кислотъ (Шееле), на успѣшное изслѣдованіе свойствъ ртутной «извести» при нагрѣваніи (см. выше) и мног. др.

Сознаніе того факта, что соль состоитъ изъ кислоты и основанія облегчило систематизацію многихъ разрозненныхъ соединеній; такимъ образомъ, напр., Маргграфу и другимъ удалось установить аналогичность состава сѣрнокислаго кали и столь несхожихъ съ нимъ гипса и тяжелаго шпата. Точное установленіе разницы между квасцовой землей и известковой, между послѣдней и магнезіей ¹⁾ (Гоффманнъ и Блэкъ), между кали и натромъ (Дюгамель, Шееле и др.) и прочія открытія этого рода относятся къ эпохѣ процвѣтанія теоріи флогистона и принесли большую пользу слѣдующему періоду.

Къ тому же времени стали извѣстными многія новыя соли, каковы соли марганца, висмута (напр. основной азотнокислый висмутъ, употребляемый въ качествѣ бѣлизы), кобальта, никкеля, платины и др.; былъ также опредѣленъ качественный составъ такихъ солей, характеръ

¹⁾ Кремневая кислота, которая долгое время причислялась къ земельнымъ соединеніямъ, въ качествѣ «остекляемой земли», впервые была признана Шееле (1783), какъ огнеупорная кислота (См. его письма, стр. 69).

которыхъ раньше былъ совершенно неизвѣстенъ; таковы, напр., квасцы, бура, галмей и др.

Органическіе препараты. Знакомство съ органическими соединеніями также достигло значительныхъ успѣховъ, особенно благодаря Шееле, трудами котораго были выработаны новые методы находенія и изолированія органическихъ кислотъ. Открывая такимъ образомъ совершенно новыя области, флогистики конца періода не замедлили также лучше изслѣдовать тѣ органическія тѣла, которыя были извѣстны до нихъ. Истинный же составъ всѣхъ этихъ углеродистыхъ соединеній все еще оставался неизвѣстнымъ даже съ качественной стороны. Полное незнаніе въ этой области маскировалось подъ ничего не говорящими выраженіями и туманными описаніями. Такъ, напр., спиртъ считали состоящимъ изъ масла и воды, или предполагали присутствіе въ немъ двухъ принциповъ, — горючаго и меркуріальнаго. Лишь Лавуазье проложилъ дорогу къ правильному опредѣленію состава органическихъ соединеній, доказавъ, что большинство изъ нихъ состоитъ изъ углерода, водорода и кислорода и давъ методъ количественнаго опредѣленія названныхъ элементовъ.

Винный спиртъ и получаемые изъ него эфиры всякаго рода составляли въ прошломъ столѣтіи предметъ частыхъ изслѣдованій, причемъ научились получать ихъ въ довольно чистомъ видѣ. Специально виннымъ спиртомъ пользовались въ анализѣ для отдѣленія солей. Были также попытки, на основаніи удѣльнаго вѣса его водныхъ растворовъ, опредѣлять его количественное содержаніе въ нихъ: начала алкогелеметріи мы находимъ у Реомюра (1733) и Бриссона (1768). Что касается его образованія при спиртовомъ броженіи, то на этотъ счетъ высказывались по временамъ довольно курьезныя взгляды; такъ, напр., нѣкоторые отрицали возможность его образованія, а скорѣе склонны были допустить его присутствіе въ готовомъ видѣ въ виноградномъ суслѣ и т. д.

Сѣрный эфиръ (*spiritus vini vitriolatus* или *aethereus*) приобрѣлъ извѣстность, благодаря работамъ Фробеніуса (1730), также Гоффманна, Потта, Боме и др.; онъ употреблялся въ медицинѣ, въ смѣси съ виннымъ спиртомъ (гоффманскія капли). Ошибочное мнѣніе, будто онъ содержитъ сѣру, держалось долгое время, пока оно не было устранено ¹⁾ (1800) тщательнымъ изслѣдованіемъ Валентина Розе Младшаго. Эпитетъ сѣрный еще напоминаетъ объ этомъ мнѣніи; эфиромъ называлось тогда всякое остро-пахучее, легко летучее вещество.

¹⁾ Еще до этого нѣкоторые химики (Гоффманнъ, Маке) высказывали вѣрное предположеніе, что эфиръ образуется изъ спирта, путемъ выдѣленія воды изъ послѣдняго.

Эфиры азотнокислый, солянокислый и уксуснокислый, названные такъ по ихъ образованію, тоже были тщательно изслѣдованы и цѣнились въ качествѣ аптекарскихъ препаратовъ. Въ пользу проницательности наблюдений Шееле говоритъ тотъ фактъ, что онъ для образованія эфировъ слабыхъ кислотъ, напр. уксусной и бензойной, считалъ необходимымъ присутствіе минеральной кислоты,—что до него не было замѣчено.

Знакомство съ органическими кислотами существенно расширилось главнымъ образомъ въ концѣ флогистическаго періода. Уксусную кислоту, извѣстную раньше всѣхъ другихъ, научились готовить въ концентрированномъ чистомъ видѣ, въ качествѣ такъ называемой ледяной уксусной кислоты; была также замѣчена ея воспламеняемость (Лорангэ). Уже Кункель, Бойль и другіе подозрѣвали однородность кислоты, получаемой броженіемъ спирта и той, которая образуется при перегонкѣ дерева, но они еще не были въ состояніи привести доказательства въ пользу такого предположенія; это удалось лишь Тенару (1802). Сходство уксусной кислоты съ муравьиной, открытой въ 1670 г. (Вгау), было рано замѣчено и даже давало поводъ къ ихъ смѣшиванію, пока ихъ разница не была съ достовѣрностью установлена Маргграфомъ.

Шееле изолировалъ изъ растительныхъ соковъ цѣлый рядъ кислотъ, получая сначала ихъ известковыя или свинцовыя соли и разлагая эти соли минеральными кислотами, преимущественно сѣрной. Такимъ путемъ онъ открылъ винную кислоту, незамѣченную до него, несмотря на столь давнюю извѣстность виннаго камня, далѣе—лимонную, яблочную и щавелевую; послѣднюю онъ получилъ обработкой сахара азотной кислотой и призналъ ее идентичной съ „ацетозелловой“ кислотой, полученной имъ изъ кислицы (*oxalis acetosella*). Обработка молочнаго сахара азотной кислотой привела его къ нахожденію слизиной кислоты, изслѣдованіе кислаго молока молочной, а въ мочевыхъ камняхъ онъ нашелъ мочевую кислоту.

Для другихъ кислотъ, наблюдаемыхъ до него, онъ далъ новые улучшенные способы полученія; таковы, напр., кислоты галловая и бензойная. Наконецъ, заслуживаетъ вниманія открытіе имъ синильной кислоты (1782), которую онъ получилъ путемъ разложенія кровяной соли сѣрной кислотой; эта кислота была имъ изслѣдована мастерски; на основаніи своихъ опытовъ, онъ сумѣлъ дать точныя указанія о ея качественномъ составѣ,—нужно только перевести его флогистическое нарѣчіе на языкъ новой химіи.

Жирныя масла и животныя жиры хотя и часто изслѣдо-

вались, но ни составъ ихъ, ни химическія свойства вообще, а по отношенію къ щелочамъ въ особенности, нисколько не были выяснены; не способствовало этому даже важное наблюденіе Шееле, открывшаго глицеринъ (онъ его назвалъ *Oelsüss*), какъ продуктъ разложенія деревяннаго масла свинцовымъ глетомъ; важность этого открытія была признана надлежащимъ образомъ лишь позднѣе. Химія сахаровъ и другихъ продуктовъ растительнаго и животнаго объѣма веществъ, каковы напр. эфирныя масла, бѣлковыя вещества и проч., обнаруживала одни лишь слабыя начала подготовительныхъ изслѣдованій.

Состояніе фармацевтической химіи въ флогистическомъ періодѣ.

Общность интересовъ между химіей и фармаціей имѣла своимъ послѣдствіемъ тотъ фактъ, что онѣ оплодотворяющимъ образомъ дѣйствовали одна на другую. Большая часть выдающихся химиковъ своимъ побужденіемъ къ изученію чисто химическихъ явленій обязаны фармаціи; таковы Кункель, Лемери (отецъ и сынъ), Жоффруа Руэльль, Нейманнъ, Марграфъ, Шееле и др.; обогащая же химію массою драгоценныхъ наблюденій и основательныхъ изслѣдованій, названные ученые, какъ этимъ, такъ и специально фармацевтическими работами значительно содѣйствовали развитію фармаціи. Такимъ образомъ, слияніе обѣихъ наукъ съ одной стороны выгоднымъ образомъ вліяло на фармацію, а съ другой—занятія въ аптекахъ являлись отличной подготовительной школой для будущихъ химиковъ. Научный характеръ фармаціи поддерживался хорошими учебниками по фармацевтической химіи, каковы: *Eléments de pharmacie théorique et pratique* (1762) Боме, учебникъ аптекарскаго искусства Хаген'а и др.; укрѣпленію этого характера способствовали фармацевтическія лабораторіи, процвѣтаніе которыхъ началось, однако, преимущественно въ новѣйшемъ періодѣ. Благодаря фармацевтической химіи значительно расширился кругъ свѣдѣній о лекарствахъ. Изъ новыхъ лекарствъ, вошедшихъ въ употребленіе и составъ которыхъ постепенно выяснялся по мѣрѣ того, какъ они переставали быть таинственными средствами, заслуживаютъ упоминанія слѣдующія, наиболѣе важныя: углекислый аммоній, содержащійся въ знаменитыхъ англійскихъ капляхъ; сѣрнокислый кали, извѣстный подъ названіемъ *sal polychrestum* (Глазеръ) и получавшійся путемъ взрыва смѣси сѣры съ селитрой; сѣрнокислая магнезія, впервые полученная въ 1695 г. Грѣвомъ изъ Элеоской воды и названная *sal anglicum*, а позднѣе горькой солью; *magnesia alba*, получавшаяся, при посредствѣ

углекислаго кали, изъ маточныхъ растворовъ селитрянаго производства. Изъ сурьмяныхъ препаратовъ приобрѣлъ извѣстность *kermes tin-pigale* (аморфная трехсѣрнистая сурьма съ примѣсью окиси сурьмы), составъ котораго опредѣленъ лишь въ настоящемъ столѣтіи. Хлорное желѣзо въ спиртовомъ растворѣ, подъ названіемъ золотыхъ капель или нервной тинктуры, считалось въ первой половинѣ XVIII вѣка излюбленнымъ таинственнымъ средствомъ, характеръ котораго былъ однако скоро обнаруженъ. Гофманскія капли и сложные эфиры тоже находили медицинское примѣненіе. Основной уксуснокислый свинецъ былъ введенъ въ медицину Гуларомъ (Goulard) во второй половинѣ прошлаго вѣка въ качествѣ наружнаго средства и до сихъ поръ сохранилъ свое названіе по имени изобрѣтателя.

Къ тому же времени были сдѣланы частыя наблюденія надъ анти-септической силой, свойственной нѣкоторымъ веществамъ. Кункель указалъ на такое свойство минеральныхъ кислотъ. По инициативѣ шведа Фаггота дерево пропитывалось растворами желѣзнаго купороса и квасцовъ, въ виду противугниlostныхъ свойствъ этихъ солей. Шееле въ 1782 г. рекомендовалъ консервированіе укуса путемъ кипяченія его въ закрытыхъ сосудахъ; онъ является, такимъ образомъ, открывателемъ столь важнаго стерилизаціоннаго метода.

Заключительный обзоръ.—Флогистическій періодъ долженъ быть разсмотрѣнъ какъ неизбѣжная переходная ступень къ новой эрѣ химіи, начатой Лавуазье. Ложный взглядъ на столь важные процессы горѣнія и обжиганія нисколько не помѣшалъ здоровому развитію химіи какъ молодой науки. Этому больше всего, конечно, способствовалъ экспериментальный методъ изслѣдованія, который все болѣе и болѣе вступалъ въ свои права. Одновременно съ постепеннымъ развитіемъ этого метода мы замѣчаемъ сильный приростъ вспомогательныхъ средствъ для наблюденія химическихъ процессовъ и точнаго изученія свойствъ тѣлъ. Эти успѣхи обусловлены частью совершенствованіемъ аппаратовъ для собиранія и измѣренія газовъ, частью же примѣненіемъ физическихъ методовъ наблюденія; напомнимъ о все чаще практиковавшемся опредѣленіи удѣльнаго вѣса тѣлъ въ разныхъ агрегатныхъ состояніяхъ и о примѣненіи микроскопа. Время плодотворнаго пользованія вѣсами въ видахъ точнаго опредѣленія количественныхъ отношеній при химическихъ реакціяхъ еще не наступило, хотя уже и были замѣтны нѣкоторыя начала количественнаго анализа.

Какъ особенно важное, характеризующее данный періодъ, обстоятельство должно быть отмѣчено то, что химія надлежащимъ образомъ уяснила себѣ свою главную задачу—изслѣдовать, какъ составлены тѣла

и изъ какихъ частей они могутъ быть составляемы. Разрѣшенію этой проблемы главнымъ образомъ содѣйствовала аналитическая химія; но и путемъ синтеза были достигнуты немаловажные результаты. Самостоятельный научный характеръ химіи выразился въ ея отношеніяхъ къ другимъ наукамъ. Пренія зависимость ея отъ медицины и фармаціи исчезла: вмѣсто прислужницы она стала ихъ помощницей и совѣтчицей. Съ физикой, минералогіей и ботаникой она также вступила въ тѣсную связь, послужившую къ взаимному оплодотворенію и сдѣлавшую химію для нихъ незамѣнимой вспомогательной наукой: стоитъ только вспомнить, что сдѣлали выдающіеся химики, какъ напримѣръ Бойль для физики, а Бергманъ—для физики и минералогіи. Близкое соприкосновеніе различныхъ наукъ создало новыя пограничныя области между каждой отдѣльной наукой и химіей: съ періодомъ флогистическаго ученія совпадаютъ первыя начала научной разработки минералогической и физической химіи; далѣе, все болѣе развивавшаяся органическая химія подготавливала почву для химіи физиологической.

Въ виду вышесказаннаго, нѣтъ ничего менѣе справедливаго, какъ утверждать, будто химія того времени была наукой только по имени и что лишь Лавуазье сдѣлалъ ее таковою. Исторія трудовъ Бойля, Сталя, Блэка, Бергмана, Шееле, Кавендиша, Пристлея, Маргграфы и другихъ достаточно внушительна для того, чтобы доказать несостоятельность подобнаго утвержденія ¹⁾. Несмотря на ложную гипотезу, лежавшую въ основѣ флогистическаго ученія, послѣднее даже тѣми работами, которыя носили его характерный отпечатокъ, послужило необходимымъ фундаментомъ для правильныхъ возрѣній и многочисленныхъ изслѣдованій послѣдующаго періода.

¹⁾ Ср. Дюма: „*Leçons sur la philosophie chimique*“ (1837) стр. 137 и положеніе, которымъ А. Вюрцъ началъ свою „*Histoire des doctrines chimiques*“ (1868): „*La chimie est une science française; elle fut constituée par Lavoisier*“ и т. д. Фольгардъ (Journ. pr. Chem. N. F. 2, 1 и сл.) подвергъ это изреченіе Вюрца должной оцѣнкѣ и настолько основательно доказалъ его несостоятельность, что позднѣйшія попытки, направленные къ опроверженію взгляда Фольгарда на истинное значеніе Лавуазье, совершенно не достигаютъ цѣли и даже неудовлетворительны и несправедливы по формѣ (ср. въ особенности Гримо: Lavoisier (1838) стр. 123 и 363). Фраза Гримо (стр. 123): „*Toute la science moderne n'est que le développement de l'oeuvre de Lavoisier*“ есть не что иное, какъ безмѣрное преувеличеніе, перекрывающее еще вышеприведенную мысль Вюрца. Впрочемъ, даже сами наиболѣе выдающіеся ангиофлогистики не подвергали никакому сомнѣнію научность оспариваемаго ими направленія.

Исторія новаго времени отъ Лавуазье до нашихъ дней.

Начало послѣдняго періода химіи, къ которому принадлежитъ еще и теперешнее поколѣніе изслѣдователей, справедливо связывается съ реформами Лавуазье, давшаго уже окрѣпшей химической наукѣ новое направленіе: онъ указалъ на могущество и значеніе количественныхъ отношеній при химическихъ реакціяхъ, которыя, безъ разсмотрѣнія этихъ отношеній, толковались въ ложномъ смыслѣ. Это обстоятельство было особенно важно для горѣнія и сходныхъ съ нимъ процессовъ, которые Лавуазье первый сумѣлъ объяснить надлежащимъ образомъ; но это оказалось для него возможнымъ лишь послѣ того, какъ Шееле и Пристлей открыли кислородъ. Такимъ образомъ, если желательно отмѣтить событіе, давшее начало новому періоду, то приходится указать на это именно важное открытіе, уже занявшее надлежащее ей мѣсто въ исторіи предыдущаго періода.

Мѣсто флогистическаго ученія, носившаго характеръ окостенѣвшей догмы, заняла теорія горѣнія Лавуазье съ кислородомъ въ качествѣ центральнаго пункта. Преобладающее положеніе въ химіи заняла такъ называемая антифлогистическая система, кореннымъ образомъ измѣнившая взгляды на горѣніе и обжиганіе и связанныя съ этими явленіями понятія о химическомъ составѣ важнѣйшихъ классовъ тѣлъ. Мы здѣсь въ самомъ дѣлѣ видимъ реформу химіи въ полнѣйшемъ смыслѣ слова: всѣ тѣ явленія, при которыхъ раньше предполагалось выдѣленіе флогистона, по теоріи Лавуазье основаны на присоединеніи кислорода и, наоборотъ, процессы, объяснявшіеся присоединеніемъ флогистона, по ученію Лавуазье сопровождаются выдѣленіемъ кислорода. Вещества, считавшіеся по теоріи флогистона элементами, какъ напримѣръ сѣрная и фосфорная кислоты, металлическіе окислы. — оказались по Лавуазье сложными тѣлами; тѣ же тѣла, которыя разсматривались флогистиками какъ соединенія, напримѣръ металлы, сѣра, фосфоръ. — приняты Лавуазье въ качествѣ элементовъ.

Здѣсь не лишне будетъ снова обратить вниманіе на главныя противорѣчія, опутавшія теорію флогистона во время открытія кислорода (около 1775 г.)

и ускорившія ея паденіе. Фактовъ, не объясненныхъ этой теоріей, было много. Химики, считавшіе водородъ флогистономъ (а такихъ было не мало) встрѣтились съ большимъ затрудненіемъ въ разрѣшеніи вопроса, куда дѣвается выдѣляющійся флогистонъ при обжиганіи металловъ или сгараніи сѣры, фосфора, угля и проч. въ закрытыхъ помѣщеніяхъ. Возстановленіе металлическихъ окисловъ объяснялось съ флогистической точки зрѣнія повидимому довольно недурно, но при этомъ совершенно игнорировались такіе факты, какъ образованіе воды при этомъ процессѣ и убыль въ вѣсѣ, претерпѣваемая окислами. Но какъ же извести (окислы) металловъ могли возстановляться безъ доступа флогистона (водорода)? А между тѣмъ такой именно фактъ наблюдался при известяхъ, находившихся въ совершенно закрытыхъ сосудахъ и превращавшихся въ металлы притокомъ одной лишь теплоты: образованію ртути, серебра и золота изъ ихъ окисловъ указаннымъ путемъ флогистическая теорія не могла дать никакого объясненія. Эти именно реакціи, приведшія вмѣстѣ съ тѣмъ и къ открытію кислорода, ускорили паденіе флогистической теоріи и установленіе антифлогистической системы. Начало этой системѣ было положено открытіемъ того факта, что вода, считавшаяся до тѣхъ поръ элементомъ, представляетъ сложно соединеніе изъ кислорода и водорода.

Лавуазье и антифлогистическая химія (съ 1775 г. до конца XVIII в.).

Большая заслуга Лавуазье заключалась въ устраненіи старыхъ предрасудковъ и умѣломъ примѣненіи научныхъ принциповъ къ изслѣдованію химическихъ процессовъ. Онъ получилъ въ наслѣдство отъ флогистиковъ богатый запасъ важныхъ фактовъ, которые имъ самимъ были лишь мало дополнены въ химическомъ смыслѣ; за то онъ сумѣлъ разобратся въ этихъ фактахъ съ совершенно новой, до него неизвѣстной точки зрѣнія и оказался также въ состояніи дать надлежащее объясненіе многимъ не выясненнымъ до него химическимъ процессамъ. Мы не ошибемся, если припишемъ успѣшность его работъ превосходному физическому и математическому развитію его ума, сумѣвшего заблаговременно освободиться отъ оковъ флогистической гипотезы. Какъ физикъ, Лавуазье раньше всего долженъ былъ выяснитъ вѣсовыя измѣненія, напр., при обжиганіи металловъ; свойства же продуктовъ его менѣе интересовали. Этимъ объясняется тотъ фактъ, что Лавуазье не дѣлалъ никакихъ самостоятельныхъ химическихъ открытій; заслуги же его какъ перваго вѣрнаго и всесторонняго толкователя чужихъ наблюденій не могутъ быть оспариваемы.

Лавуазье еще при жизни пользовался величайшей славой; ему самому привелось видѣть плоды своих трудовъ, когда его антифлогистическая система вышла побѣдительницей изъ борьбы съ флогистономъ не только во Франціи, но и далеко за ея предѣлами.

Антонъ Лоранъ Лавуазье, родившійся 26-го августа 1743 г., былъ сверстникомъ Шееле, но какъ различно было положеніе ихъ обоихъ! Послѣдній былъ предоставленъ однѣмъ лишь собственнымъ силамъ, онъ былъ автодидактомъ въ самомъ обширномъ смыслѣ слова; Лавуазье же, напротивъ, какъ сынъ выдающагося адвоката, получилъ образцовое воспитаніе и особенно основательную подготовку по математическимъ и физическимъ наукамъ, всецѣло отразившимся на направленіи его мысли и методахъ изслѣдованія.

Онъ пріобрѣлъ также весьма солидныя познанія въ ботаникѣ, минералогіи, геологіи, метеорологіи и анатоміи. Изъ его учителей назовемъ математика Ла-Кайлля, ботаника Б. де Жюссье, минералога Геттара; химію онъ изучалъ подъ руководствомъ Руэлля. Лавуазье уже въ юномъ возрастѣ достигъ высокой степени извѣстности своими научными изслѣдованіями, такъ что уже въ 1768 г. онъ былъ принятъ во Французскую академію въ качествѣ «adjoint» за его удостоившійся преміи проектъ рациональнаго уличнаго освѣщенія большого города.

Первыя его химическія работы.¹⁾ особенно же обнародованный въ 1770 г. трактатъ о мнимомъ превращеніи воды въ землю, носятъ на себѣ явную печать физическаго метода изслѣдованія. Тутъ онъ доказалъ, что вѣсъ воды, которую онъ долгое время варилъ въ закрытомъ стеклянномъ сосудѣ, остался неизмѣннымъ, тогда какъ вѣсъ земли, при этомъ образовавшейся, равнялся убыли вѣса сосуда; слѣдовательно, земля образовалась не изъ воды, а изъ стекла. Качества этой земли онъ не изслѣдовалъ; химикъ же Шееле путемъ качественного анализа послѣдней пришелъ къ тому же выводу, что и Лавуазье.

Лавуазье при этомъ случаѣ созналъ и выдвинулъ на первый

¹⁾ Касательно отдѣльныхъ статей Лавуазье ссылаемся на изданныя съ 1862 г. въ шести томахъ (Парижъ) *Oeuvres de Lavoisier* (publiées par les soins du ministre de l'instruction publique), равно какъ на разборъ его важнѣйшихъ работъ, данный Н. Коррономъ въ его книгѣ „*Chemie in der neueren Zeit*“ (1874) и Нёферомъ въ *Histoire de la chimie* (т. II стр. 490 и сл.). Далѣе, укажемъ на появившійся въ 1888 г. трудъ Гримо: *Lavoisier (1743—1794)*, какъ на важный источникъ для сужденія о жизни и дѣятельности Лавуазье, хотя названный авторъ уже чрезчуръ высоко превозноситъ заслуги этого великаго человѣка (см. предыдущее примѣчаніе); въ силу этого недостатка указанный трудъ Гримо, самъ по себѣ важный въ историческомъ смыслѣ, много теряетъ въ своемъ значеніи.

планъ пользу примѣненія вѣсовъ какъ главнаго руководителя въ химическихъ работахъ. Вскорѣ послѣ этого, побужденный случайными наблюденіями надъ прибылью въ вѣсѣ обжигаемыхъ металловъ, онъ занялся изслѣдованіемъ процессовъ горѣнія и обжиганія. Съ помощью необыкновенно чувствительныхъ вѣсовъ, приготовленныхъ по его указаніямъ, онъ старался точно опредѣлить измѣненія въ вѣсѣ, происходящія при этихъ процессахъ, и надлежащимъ образомъ выяснитъ ихъ причины. Такимъ образомъ появились его первыя работы, которыя, будучи существенно расширены наблюденіями Шееле и Пристляея надъ кислородомъ и его химическимъ значеніемъ, образовали собою основу теоріи горѣнія Лавуазье.

Его положеніе тѣмъ временемъ становилось все болѣе блестящимъ. Въ качествѣ генеральнаго откупщика Лавуазье, бывший сначала лишь участникомъ, впоследствии былъ поставленъ во главѣ предпріятія по эксплуатаціи селитряницъ и имѣлъ достаточно возможности какъ заниматься собственными изслѣдованіями, такъ и быть полезнымъ государству многими цѣнными проектами и нововведеніями (напр. при фабрикаціи калийной селитры, пороха и проч.). Его многочисленныя сужденія о техническихъ вопросахъ служатъ краснорѣчивымъ доказательствомъ его трудолюбія, разносторонности и чрезвычайно широкаго вліянія, которымъ онъ пользовался въ качествѣ члена разныхъ комиссій, напр. *Société d'agriculture, Bureau de consultation, Commission des poids et mesures.*

Въ близкой связи съ его работами надъ явленіями горѣнія находятся выполненныя имъ сообщая съ Лапласомъ опыты надъ скрытой теплотой льда и теплоемкостью разныхъ тѣлъ. Правильнымъ толкованіемъ химическихъ процессовъ, сопровождающихся выдѣленіемъ теплоты вообще, и явленій горѣнія въ частности Лавуазье обязанъ именно тому ясному физическому представленію о теплотѣ, которое онъ имѣлъ въ противоположность туманнымъ возрѣніямъ многихъ флогистиковъ, не умѣвшихъ отрѣшиться отъ предположенія вѣсомой тепловой матеріи. Несмотря на необыкновенныя заслуги Лавуазье не только передъ наукой, но и передъ отечествомъ, которому онъ служилъ своими знаніями и опытностью съ неослабѣвающимъ усердіемъ, онъ не избѣгъ печальной участи, постигшей въ то время многихъ его согражданъ. Жертва голословныхъ обвиненій, онъ при господствѣ террора былъ приговоренъ къ смерти и 8-го мая 1794 г. казненъ вмѣстѣ съ 28 другими генеральными откупщиками ¹⁾.

¹⁾ Документы, обнаруженные Эд. Гримо и касающіеся процесса и смерти Лавуазье, проливаютъ нѣкоторый свѣтъ на этотъ печальный фактъ. Есть основаніе предполагать, что значительную долю вліянія на исходъ процесса имѣлъ

Изъ его многочисленныхъ друзей и почитателей лишь немногіе, между ними Гои, Бордъ и только одинъ химикъ, Луазель, имѣли смѣлость поднимать свой голосъ противъ этого приговора, но безуспѣшно. Болѣе вліятельные коллеги Лавуазье, какъ Гюитонъ-де-Морво, Монжъ и особенно Фуркруа,¹⁾ игравшіе роль въ политикѣ и несомнѣнно имѣвшіе возможность въ продолженіе пятимѣсячнаго предварительнаго слѣдствія кое-что сдѣлать для его спасенія, не рѣшались возражать противъ этого злодѣянія.

Лавуазье публиковалъ свои работы преимущественно въ мемуарахъ Французской академіи. Эти мемуары за 1768—1787 гг. содержатъ свыше 60 его статей²⁾. Нѣкоторыя другія находятся въ *Journal de Physique* и въ *Annales de Chimie*. Его мечта объ отдѣльномъ изданіи полнаго собранія его сочиненій осуществилась лишь послѣ его смерти (1862—1892). Обнародованная въ 1774 г. книга: *Opuscules physiques et chimiques* содержала его идеи о природѣ газовъ и взгляды на процессы горѣнія. Въ сочиненіи: *Traité élémentaire de chimie (présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes)*, изданномъ въ 1789 г., онъ представилъ систематическій обзоръ важнѣйшихъ химическихъ фактовъ съ точки зрѣнія антифлогистической теоріи, на почвѣ которой названная книга

Марать, который мстилъ Лавуазье за то, что онъ неслетно отозвался о немъ въ статьѣ: *Recherches physiques sur le feu* (1780). Марать неоднократно поносилъ Лавуазье въ своемъ пресловутомъ «*Ami du peuple*», чѣмъ подаль поводъ къ возбужденію противъ Лавуазье судебного процесса, хотя самъ Марать не дожидя до осужденія Лавуазье и его коллегъ. Въ приговорѣ, вынесенномъ послѣ пятимѣсячнаго слѣдствія, говорится, что онъ присужденъ къ смертной казни, «какъ изблженный зачинщикъ или соучастникъ Komplota противъ французскаго народа, съ цѣлью играть на руку врагамъ Франціи; что онъ всячески грабилъ французскій народъ и примѣшивалъ къ табаку воду и вредныя для здоровья погребителей вещества».

¹⁾ Вышеупомянутые документы Гримо, равно какъ статья: *Notice historique sur Lavoisier* (*Monit. scientif.* 1890, стр. 125) Бертелло, выставляють равнодушіе Фуркруа, Морво и др. къ участи Лавуазье въ невыгодномъ для нихъ свѣтѣ.

²⁾ При сужденіи о работахъ Лавуазье важно принять во вниманіе время ихъ появленія. Дѣло въ томъ, что выпуски *Mémoires de l'Académie* соотвѣтствуютъ не тому времени, которое на нихъ выставлено, а появлялись обыкновенно нѣсколькими годами позже нежели слѣдовало (такъ, напр., мемуары за 1772 годъ появились лишь въ 1776 г., за 1782 г.—въ 1785). Это запаздываніе, вслѣдствіе принятыхъ въ слѣдствіи измѣненій, внесло нѣкоторую неясность въ сужденіи о времени появленія тѣхъ или другихъ статей Лавуазье. Для важныхъ изслѣдованій это время указано съ надлежащей точностью въ той мѣрѣ, въ какой это удалось установить.

явилась первым учебникомъ; переводы этой книги существенно содѣйствовали распространенію новаго ученія.

Изъ изслѣдованій Лавуазье самыми замѣчательными по ихъ роли въ развитіи химіи являются тѣ, которыя послужили къ установленію антифлогистической системы и устраненію теоріи флогистона; предметомъ этихъ изслѣдованій были явленія горѣнія, обжиганія и дыханія. Выясненіе роли кислорода въ этихъ процессахъ составляло жизненную задачу Лавуазье и оно же осталось его безсмертною заслугой.

Прежнія наблюденія Реуа, Мауоуа и др., приписывавшихъ прибыль въ вѣсѣ металловъ при ихъ обжиганіи поглощенію воздуха, заключали въ себѣ только первые зародыши правильного толкованія, которое съ надлежащей полнотою было дано лишь Лавуазье. Его опыты въ этомъ направленіи были предприняты въ 1772 г., а 1-го ноября того же года результаты этихъ опытовъ привели его къ заключенію, что при сжиганіи сѣры и фосфора, равно какъ при обжиганіи металловъ эти тѣла увеличиваются въ вѣсѣ вслѣдствіе поглощенія ими значительнаго количества воздуха; при возстановленіи же свинцоваго глета при посредствѣ угля въ закрытыхъ сосудахъ выдѣляется большое количество воздуха, въ тысячу разъ превосходящее своимъ объемомъ количество глета. Мы видимъ такимъ образомъ, что Лавуазье стоялъ въ то время на той же точкѣ зрѣнія, что и Мауоу: онъ не имѣлъ никакого яснаго представленія о томъ, которая именно часть воздуха обуславливаетъ прибыль въ вѣсѣ и не зналъ онъ вообще, что воздухъ представляетъ собою смѣсь газовъ.

Особенно туманны были его воззрѣнія на процессъ возстановленія свинцоваго глета: онъ склоненъ былъ разсматривать выдѣляющійся газъ (углекислый, какъ извѣстно) какъ находящійся будто бы въ связи со свинцомъ. Такая неопредѣленность вызывалась тѣмъ обстоятельствомъ, что Лавуазье при своихъ первыхъ работахъ обращалъ слишкомъ мало вниманія на качественную сторону химическихъ процессовъ.

Повтореніемъ этихъ и подобныхъ опытовъ Лавуазье въ скоромъ времени достигъ большей ясности въ своихъ воззрѣніяхъ и въ особенности созналъ свою ошибку относительно процесса возстановленія свинцоваго глета. Въ 1774 г. онъ опубликовалъ результаты своихъ опытовъ вообще и надъ обжиганіемъ олова ¹⁾ въ частности. Послѣдній опытъ въ своихъ существенныхъ чертахъ составляетъ повтореніе такого же опыта Бойля, но Лавуазье сумѣлъ извлечь изъ него болѣе правильные выводы нежели Бойль. Расплавивъ олово въ запаянной со всѣхъ сторонъ ретортѣ и взвѣсивъ

¹⁾ Oeuvres de Lavoisier II, 105.

ее до и послѣ нагрѣванія, онъ не нашелъ никакого измѣненія въ вѣсѣ, изъ чего слѣдовало заключить, что никакая огненная матерія оловомъ не была принята; по вскрытіи охлажденнаго сосуда въ него проникъ воздухъ и тогда оказалось, что весь аппаратъ на столько же увеличился въ вѣсѣ, на сколько олово при частичномъ обжиганіи; отсюда Лавуазье заключилъ, что обжиганіе основано на поглощеніи воздуха и что послѣдній обусловливаетъ прибыль въ вѣсѣ.

Хотя уже въ этихъ положеніяхъ Лавуазье заключаются начала его теоріи горѣнія, но въ нихъ все еще недоставало болѣе близкаго знакомства съ той именно частью воздуха, которая соединяется съ металлами и горючими тѣлами. Тѣмъ временемъ Шееле и Пристлей открыли кислородъ и признали въ немъ ту часть воздуха, которая необходима для горѣнія; Лавуазье же, узнавъ про это открытіе, имѣлъ въ рукахъ ключъ къ разъясненію своихъ опытовъ. Въ какой мѣрѣ онъ имъ воспользовался, объ этомъ свидѣтельствуетъ его трактатъ ¹⁾, написанный въ 1775 г., гдѣ всесторонне разсматривается роль кислорода въ разбираемыхъ процессахъ и указывается, что это есть тотъ именно газъ, который соединяется съ металлами, сѣрой, фосфоромъ, углемъ и проч. Образование углекислоты изъ калийной селитры съ углемъ приводитъ его къ заключенію, что въ этой соли долженъ также содержаться кислородъ, что, впрочемъ, уже сто лѣтъ назадъ было высказано Мауоу'омъ, только тотъ вмѣсто кислорода говорилъ о *spiritus nitro-aëreus*. Заслуживаетъ вниманія тотъ фактъ, что Лавуазье вовсе не упоминаетъ о томъ влияніи, какое оказало открытіе кислорода Пристлеемъ (отъ него именно онъ и узналъ про это открытіе) на его опыты съ окисью ртути и на толкованіе его прежнихъ наблюденій ²⁾.

¹⁾ Ср. *Oeuvres de Lavoisier* II, 129.

²⁾ Вообще отношеніе Лавуазье къ открытіямъ и наблюденіямъ другихъ изслѣдователей часто вызываетъ непріятное ощущеніе; печально отмѣтить, что этотъ столь проникательный и даровитый естествоиспытатель не всегда относился съ должной справедливостью къ заслугамъ другихъ. Такъ, напр., въ своей первой химической работѣ Лавуазье нисловомъ не упоминаетъ о важныхъ изслѣдованіяхъ Маргрфа надъ составомъ гипса, принадлежавшихъ къ наиболѣе извѣстнымъ, между тѣмъ какъ незначительныя работы другихъ изслѣдователей, занимавшихся тѣмъ же предметомъ, оцѣнены имъ далеко выше ихъ истиннаго достоинства. Подобнымъ же образомъ онъ при изложеніи своихъ опытовъ надъ образованіемъ воды изъ водорода и кислорода совершенно игнорировалъ прежнія, приведшія къ тѣмъ же результатамъ, изслѣдованія Кавендиша, о которыхъ онъ узналъ заблаговременно черезъ Блэгдена. Къ прекраснымъ опытамъ Блэка надъ фиксируемымъ воздухомъ (углекислотой), изъ которыхъ онъ несомнѣнно извлекъ величайшую пользу для своихъ воззрѣній на фиксированіе газа, онъ относился холодно и даже отрицательно, тогда какъ самыя ничтожныя возраженія, поднимавшіяся противъ Блэка, обсуждались имъ самымъ обстоятельнымъ образомъ. Всѣ эти факты, къ сожалѣнію, являются

Полной ясности въ своихъ воззрѣнiяхъ, особенно относительно состава атмосфернаго воздуха, Лавуазье достигъ лишь впоследствии. Въ 1776 г. онъ замѣтилъ, что продуктомъ сгаранiя алмаза является исключительно углекислота; затѣмъ онъ показалъ, что при сжиганiи фосфора въ ограниченномъ со всѣхъ сторонъ пространствѣ расходуется только одна пятая часть его и что остается воздухъ, негодный больше для дыханiя. На основанiи этихъ опытовъ и, ставшихъ ему тѣмъ временемъ извѣстными, наблюденiй Шееле и Пристлея, равно какъ на основанiи изслѣдованiй, произведенныхъ имъ въ 1777 г. надъ сгаранiемъ органическихъ тѣлъ, продуктами котораго онъ призналъ воду и углекислоту, Лавуазье сумѣлъ установить слѣдующiя главныя положенiя своей теорiи горѣнiя и окисленiя:

Тѣла горятъ только въ чистомъ воздухѣ (*air épuré*). Воздухъ при сгаранiи расходуется и прибыль въ вѣсѣ сгорѣвшихъ тѣлъ равна убыли вѣса воздуха.

Горючее тѣло, соединяясь съ чистымъ воздухомъ, обыкновенно переходитъ въ кислоту, а металлы—въ металлическiя извести.

Послѣднее положенiе заключаетъ въ себѣ весьма важную мысль, которую Лавуазье впоследствии развилъ въ теорiю о составѣ кислотъ. По этой теорiи кислота, какъ *principe oxigène* или *acidifiant*, всегда должна содержать кислородъ. Для доказательства этого предположенiя онъ частью самъ производилъ опыты, частью же пользовался опытами другихъ; такъ, онъ высказалъ мысль, что сѣрная кислота состоитъ изъ сѣры и кислорода, фосфорная—изъ фосфора и кислорода, а азотная—изъ азотнаго газа (окиси азота) и кислорода. Истинный составъ послѣдней кислоты опредѣлялъ Кавендишъ путемъ ея синтеза изъ кислорода и азота. Соляная кислота, по мнѣнiю Лавуазье, тоже должна была содержать кислородъ; въ особенности же долженъ былъ заключаться кислородъ въ хлорѣ, полученномъ путемъ окисленiя соляной кислоты. Вопросъ о томъ, каково должно быть кислородное соединенiе водорода, тоже занималъ Лавуазье, но самостоятельно онъ не могъ рѣшить его надлежащимъ образомъ, потому что онъ въ данномъ случаѣ все искалъ кислоту, какъ продуктъ горѣнiя. Указанiе же на то, что продуктомъ

пятномъ на личности Лавуазье, несмотря на весь блескъ, которымъ его окружали идеалистически составленные очерки Дюма, Вюрца и Гримо.—Ср., впрочемъ, статьи *Thogre* въ его *Essays* (стр. 87 и особенно 110 и сл.), проливающiя нѣкоторый свѣтъ на отдѣльные факты подобнаго рода.

горѣнія водорода является исключительно вода, составляет неоспоримую заслугу Кавендиша ¹⁾).

Это важное открытіе оказалось плодотворнымъ лишь въ рукахъ Лавуазье, который тотчасъ же сумѣлъ доказать качественный составъ воды изъ водорода и кислорода, а также приблизительно опредѣлить количественное отношеніе ихъ обоихъ. Онъ же наблюдалъ разложеніе воды раскаленнымъ желѣзомъ и ея образованіе при возстановленіи металлическихъ окисловъ водородомъ. Образованіе водорода при раствореніи металловъ въ кислотахъ онъ также объяснилъ яснымъ и удовлетворительнымъ образомъ. Эта именно реакція укрѣпила у флогистиковъ тотъ взглядъ, будто металлы содержатъ флогистонъ, который они отождествляли съ водородомъ, выдѣляющимся при раствореніи металла въ кислотѣ. Лавуазье же, опредѣливъ составъ воды, пришелъ къ заключенію, что водородъ исходитъ отъ нея; кислородъ же, соединяясь съ металломъ, даетъ его окись, которая уже тогда соединяется съ кислотою ²⁾).

Этимъ обстоятельствомъ, выясненнымъ въ 1783 г., были устранены послѣднія препятствія, которыя должна была преодолѣть антифлогистическая система; теорія флогистона не могла больше держаться; она рухнула. До той поры Лавуазье былъ почти одинъ въ борьбѣ противъ этой теоріи; существенную поддержку въ этой борьбѣ онъ находилъ лишь у выдающихся физиковъ и математиковъ Лапласа, Монжа, Кузена и др. Теперь же и вліятельные химики стали склоняться въ сторону его воззрѣній, сначала во Франціи (Бертолле въ 1785 г., Морво въ 1786 г., дипломатически осторожный Фуркруа—лишь въ 1787 г.), а за тѣмъ и въ другихъ странахъ (напр. воинственный Кирванъ—въ 1792 г.).

Критическія статьи Лавуазье, направленные противъ теоріи флогистона и доказавшія ея несостоятельность, равно какъ его *Traité de Chimie*, пріобрѣтшіи всеобщее распространеніе, окончательно подорвали авторитетъ этой теоріи.

Выше уже были изложены въ общихъ чертахъ тѣ главныя работы Лавуазье, которыя направили химию на новый путь. Его отдѣльныя

¹⁾ Объ этомъ, равно какъ объ участіи Уатта въ опредѣленіи состава воды, ср. подробное сочиненіе Н. Корра: *Ueber die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers* (1875). Ср. также статью Бертелло о Лавуазье (*Monit. scientif.* 1890, стр. 138 и сл.); далѣе, *Thogre: Essays*, стр. 110 и сл.). Свидѣтельство Бертелло (см. тамъ же, стр. 139, примѣчаніе) не оставляетъ никакого сомнѣнія въ томъ, что даже друзья Лавуазье безъ всякихъ ограниченій признали первенство этого открытія за Кавендишемъ.

²⁾ Въ этихъ изслѣдованіяхъ принимали весьма дѣятельное участіе Лавуазье и Мензигеръ.

наблюденія и умозаключенія (напомнимъ объ опытахъ надъ опредѣленіемъ состава органическихъ тѣлъ и его широкихъ взглядахъ на объѣмъ веществъ въ органической природѣ) будутъ разсмотрѣны подробнѣе въ специальной исторіи этого времени.

Планомѣрное примѣненіе количественныхъ методовъ изслѣдованія и непредубѣжденное толкованіе химическихъ процессовъ съ физической точки зрѣнія вели его къ правильному объясненію важнѣйшихъ химическихъ явленій, — къ чему тѣтено стремилось нѣсколько поколѣній изслѣдователей, стоявшихъ на ложномъ пути флогистическаго ученія. Матеріалы, добытые послѣдними, особенно наблюденія Блэка, Шееле, Пристлея, Кавендиша были Лавуазье необходимы; стоитъ только подумать о томъ, что наиболѣе важныя для его системы открытія кислорода и состава воды сдѣланы не имъ. Но, въ силу необыкновенно развитоу ума, которымъ онъ далеко превосходилъ своихъ современниковъ, ему удалось разобраться въ тѣхъ явленіяхъ, которыя послѣдними не были поняты. Признавъ флогистонъ несуществующимъ, а кислородъ необходимымъ для горѣнія, обжиганія и дыханія, Лавуазье перевелъ всѣ затемненныя гипотезой флогистона и превратно истолкованныя реакціи на простой языкъ современной химіи.

Хотя количественный методъ изслѣдованія практиковался до и при Лавуазье еще нѣкоторыми химиками, каковы: Блэкъ, Марграфъ, Кавендишъ, Шееле и особенно Бергманъ, тѣмъ не менѣе ни одинъ изъ этихъ изслѣдователей не извлекъ подобно ему столько пользы отъ примѣненія вѣсовъ какъ необходимаго вспомогательнаго орудія при химическихъ реакціяхъ. Онъ былъ проникнутъ той истиной, что при химическомъ взаимодействіи не происходитъ никакой потери вещества. Это убѣжденіе въ постоянствѣ матеріи онъ гениальнымъ образомъ выразилъ тѣмъ, что изображалъ химическія реакціи въ формѣ уравненій, въ которыхъ одна часть представляла вещества до ихъ взаимодействия, а другая — продукты этого взаимодействия ¹⁾. То, что другіе

¹⁾ Въ его *Traité de chimie*, въ связи съ его опытами надъ броженіемъ, находятся слѣдующія замѣчательныя положенія: „Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe, que dans toute operation il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération, que la qualité et quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications. C'est sur ce principe, qu'est fondé tout l'art de faire des expériences en chimie. On est obligé de supposer dans toutes une véritable égalité ou équation entre les principes des corps, qu'on examine et ceux, qu'on retire par l'analyse“.

молча подразумѣвали,—для него стало важнымъ закономъ, на которомъ онъ основывалъ свои опыты и умозаключенія. Таковъ напр. законъ, что вѣсъ сложнаго тѣла равенъ суммѣ вѣсовъ его составныхъ частей: какъ ни простъ и даже самъ собою понятенъ такой законъ, онъ тѣмъ не менѣе нуждался въ доказательствахъ для такихъ лицъ, которые считали теплоту чѣмъ-то вещественнымъ, ибо въ этомъ случаѣ выдѣленіе теплоты при химическихъ реакціяхъ должно было, по ихъ мнѣнію, повлечь за собою убыль въ вѣсѣ. Лавуазье избѣгъ этой грубой ошибки, благодаря своему правильному воззрѣнію на теплоту: его *matière de chaleur* не имѣетъ вѣса; такое заключеніе онъ вывелъ изъ опытовъ, сжигая тѣла въ закрытыхъ сосудахъ и не замѣтивъ при этомъ никакой прибыли въ вѣсѣ. Его представленія о сущности тепла, какъ явствуетъ изъ нѣкоторыхъ его выраженій, близко подходятъ къ взглядамъ механической теоріи теплоты ¹⁾. Флогистики же, разсматривавшіе теплоту какъ вѣсомое вещество, неизбѣжно должны были впадать въ самыя грубыя ошибки и въ концѣ концовъ потерпѣть крушеніе.

Антифлогистическая система, какъ результатъ правильнаго толкованія процессовъ горѣнія, обжиганія и проч., дѣйствительно представляетъ собою полную реформу химіи. Важнѣйшія измѣненія, совершившіяся въ этой наукѣ благодаря названной системѣ, уже достаточно ясны изъ всего вышеизложеннаго; тѣмъ не менѣе не лишне будетъ указать здѣсь въ систематическомъ порядкѣ тѣ коренныя превращенія, которыя претерпѣли за это время взгляды на элементы и химическія соединенія. Рука объ руку съ постепеннымъ развитіемъ этихъ взглядовъ шли попытки къ установленію научной номенклатуры; эти попытки тоже будутъ разсмотрѣны ниже.

Лавуазье сохранилъ тотъ основной взглядъ на элементы, который раньше былъ высказанъ Бойлемъ: онъ считалъ, слѣдовательно, лишь тѣ вещества элементами, которыя не могутъ быть разложимы на простѣйшія. Но онъ внесъ массу измѣненій въ частности: металлы и металлоиды онъ отнесъ къ элементамъ; нѣкоторыя сложныя тѣла, напр., щелочи, амміакъ и земли, онъ тоже причислилъ къ этому разряду, но не безъ сильнаго сомнѣнія относительно ихъ элементарныхъ свойствъ. Кислородъ, тоже признанный элементомъ, сталъ, благодаря своей роли въ горѣніи и способности давать соединенія съ такимъ множествомъ элементовъ, центральнымъ пунктомъ антифлогистической системы; эта система обязана именно своимъ возникновеніемъ опредѣленію отношенія всѣхъ другихъ элементовъ къ кислороду. Значеніе, приписанное Лавуазье этому газу,

¹⁾ Ср. *Oeuvres de Lavoisier* II, 285.

особенно ярко выступает въ вышеприведенной теоріи кислотъ и въ томъ положеніи, что основанія, вступающія въ соединеніе съ кислотами, тоже должны содержать кислородъ. Такимъ путемъ былъ опредѣленъ составъ цѣлага ряда соединеній,—окисловъ, кислотъ и солей, въ противоположность возрѣніямъ флогистиковъ, относившихъ первые два класса тѣлъ къ элементамъ.

Степень знаній Лавуазье и его послѣдователей, въ особенности ихъ возрѣнія на элементы и соединенія выступаютъ со всею ясностью въ книгѣ «*Methode de nomenclature chimique*», изданной Лавуазье въ 1787 г. при сотрудничествѣ Гюитона-де-Морво, Бертолле и Фуркруа. Три названныхъ изслѣдователя являются первыми изъ выдающихся химиковъ Франціи, которые отреклись отъ флогистическаго ученія и открыто высказались въ пользу «новой химіи». За Гюитонъ-де-Морво должна быть признана заслуга первой попытки установленія цѣлесообразной химической номенклатуры и инициативы въ изданіи вышеназваннаго сочиненія.

По ученію Гюитона-де-Морво тѣла раздѣляются на элементы и соединенія. Къ элементамъ принадлежатъ, кромѣ теплоты и свѣта (самъ Лавуазье не считалъ ихъ вещественными), кислородъ, водородъ и азотъ,—образующіе первый классъ; ко второму классу элементовъ принадлежатъ не-металлы, дающіе кислоты: сѣбра, фосфоръ, уголь; къ нимъ причисляются еще гипотетическіе радикалы кислотъ—соляной, плавиковой и борной. Третій классъ элементовъ образуютъ металлы, четвертый—земли и, наконецъ, пятый—щелочи, элементарный характеръ которыхъ показался Лавуазье до того невѣроятнымъ, что онъ уже въ своемъ *Traité de chimie* (1789) не относилъ ихъ больше къ элементамъ. Названія элементовъ связывались частью съ уже раньше употребившимися именами, частью же вновь были введены Лавуазье (напр., *Oxygène, Hydrogène, Azote*).

Соединенія подраздѣлялись на двойныя и тройныя; ихъ названія сохранились большей частью и впослѣдствіи, хотя съ расширеніемъ химической науки, конечно, оказались необходимыми значительныя дополненія. Къ двойнымъ соединеніямъ были отнесены прежде всего кислоты, названія которыхъ слагаются изъ двухъ словъ: одного—общаго для всѣхъ кислотъ (*acide*), а другого—специфическаго, напр., *acide carbonique, sulfurique, azotique* и т. д. Для кислотъ одного и того-же элемента съ меньшимъ количествомъ кислорода окончаніе *ique* мѣняется въ *eux* (напр., *acide sulfurieux*).

Вторая группа двойныхъ тѣлъ заключаетъ въ себѣ кислородныя соединенія металловъ, называемыя основаніями, въ противоположность

кислотамъ; въ этихъ соединеніяхъ къ названію даннаго металла прибавляется родовое обозначеніе *oxyde* (напр., *oxyde de plomb* и т. д.). Къ этой же группѣ относятся «*sulfures*» (напр. сѣрнистый водородъ, сѣрнистые металлы), «*phosphures*», «*carbures*», равно какъ соединенія двухъ металловъ между собою.

Главными представителями тройныхъ тѣлъ являются соли, образующіяся отъ соединенія основаній съ кислотами. Онѣ обозначаются родовымъ названіемъ, заимствуемымъ отъ кислоты, съ прибавленіемъ наименованія соответствующаго металла, щелочи или земли (напр. *nitrate de plomb*, *sulfate de baryte* и т. д.).

Изъ этого краткаго обзора явствуетъ, что успѣхъ, достигнутый систематикой химическихъ тѣлъ, былъ весьма значителенъ: мѣсто ошибочныхъ воззрѣній и неправильныхъ тривиальныхъ обозначеній заняли правильные взгляды на качественный составъ тѣлъ и соответствующая имъ рациональная номенклатура послѣднихъ. О расширеніи этой номенклатуры и приданіи ей международнаго характера будетъ подробнѣе сообщено ниже.

Гюитонъ-де-Морво. Бертолле. Фуркруа.

Эти три ислѣдователя, вмѣстѣ съ Лавуазье положившіе основаніе научной химической номенклатурѣ, оказывали и помимо этого значительное вліяніе на развитіе химическихъ теорій, такъ что ихъ важнѣйшіе труды должны быть здѣсь рассмотрѣны.

Гюитонъ-де-Морво родился въ 1737 г. въ Дижонѣ. Сначала онъ посвятилъ было себя юриспруденціи, но впослѣдствіи отказался отъ нея, чтобы заняться изученіемъ химіи. Его первый опытъ установленія химической номенклатуры привелъ его въ близкое соприкосновеніе съ Французской академіей и особенно съ Лавуазье, результатомъ чего явилось вышеупомянутое сочиненіе. Живя съ 1791 г. въ качествѣ депутата въ Парижѣ, Гюитонъ-де-Морво старался быть полезнымъ своему отечеству химическими знаніями и ихъ примѣненіемъ въ практической жизни. Укажемъ на его старанія примѣнять воздушный шаръ къ стратегическимъ цѣлямъ (въ битвѣ при Флери), на его дѣятельность при основаніи *Ecole polytechnique*, гдѣ онъ долгое время состоялъ профессоромъ, на его заслуги въ качествѣ главнаго администратора по чеканкѣ монетъ и проч. Политическая дѣятельность Морво была менѣе полезна, или даже прямо вредна, такъ какъ онъ, будучи однимъ изъ вліятельнѣйшихъ членовъ національнаго собранія и конвента, ничего не сдѣлалъ для того, чтобы предотвратить вспыхнувшую революцію. Онъ умеръ въ Парижѣ въ 1816 г.

Помимо его главнѣйшей заслуги.—дѣятельной инициативы въ уста-

новленіи рациональной химической номенклатуры взаменъ ничего не выражавшихъ тривиальныхъ обозначеній и введившихъ въ заблужденіе синонимовъ ¹⁾),—онъ также оказалъ пользу наукѣ своими экспериментальными изслѣдованіями въ области аналитической и технической химіи. Его удачные переводы сочиненій Бергмана, Шееле и Блэка немало способствовали ознакомленію съ научными трудами этихъ лицъ.

Клодъ Луи Бертолле родился въ 1748 г. (въ Таллуарѣ, Савойя), жилъ съ 1772 г. въ Парижѣ, гдѣ онъ чрезвычайно дѣятельно разрабатывалъ самыя разнообразныя области химіи, въ особенности съ 1780 года, когда онъ былъ выбранъ въ члены Французской академіи. Бертолле обнаружилъ также разносторонній организаторскій талантъ какъ преподаватель въ Нормальной и Политехнической школахъ (съ 1794 г.), какъ представитель наполеоновской миссіи (въ Италіи, Египтѣ) и какъ исполнитель общепользныхъ предпріятій. Онъ пользовался высшимъ почетомъ какъ во времена имперіи, такъ и послѣ реставраціи, и умеръ въ 1822 г. въ Арсейлѣ, близъ Парижа, гдѣ у него въ послѣдніе годы его жизни регулярно собирались наиболѣе выдающіеся ученые; результаты этихъ научныхъ собраній публиковались въ *Memoires de la société d'Arcueil* (1807—1817). Будучи сначала флогистикомъ, Бертолле въ 1785 г. открыто заявилъ себя приверженцемъ ученія Лавуазье.

Его экспериментальныя изслѣдованія стали съ этого времени особенно плодотворными; укажемъ на его работы надъ амміакомъ, синильной кислотой, сѣрнистымъ водородомъ, хлорнокислымъ кали и надъ практическимъ примѣненіемъ хлора. Составъ названныхъ соединеній (кромѣ хлора) былъ имъ въ общемъ точно опредѣляемъ. Еще болѣе важное значеніе имѣли изслѣдованія Бертолле о химическомъ средствѣ; влияние, оказанное его сочиненіемъ *Essai de statique chimique*, тракующимъ объ этомъ вопросѣ, было уже тогда весьма велико и сохранилось до нашего времени. Основы его теоріи средства будутъ подробно изложены въ специальной частіи въ связи съ работами Пру, приведшими къ установленію постоянства химическихъ пропорцій и принадлежащими, слѣдовательно, къ исторіи развитія атомистической теоріи.

Антонъ Францъ Фуркруа (род. въ 1755 г., ум. въ 1809 г.) особенно содѣйствовалъ распространенію антифлогистической системы въ

¹⁾ Достаточно указать на то, что, напр., сѣрнокислый кали имѣлъ пять разныхъ, большей частью непонятныхъ наименованій: *sal polychrestum Glaseri*, *tartarus vitriolatus*, *vitriolum potassae*, *sal de duobus*, *arcantum duplicatum*.—Большая часть употреблявшихся въ то время обозначеній для газовъ, солей, кислотъ и основаній сопоставлена Норденскіельдомъ въ приложеніи къ письмамъ Шееле (см. цитированный трудъ, стр. 467 и сл.).

качествѣ учителя, умѣвшаго воодушевлять своихъ учениковъ къ занятіямъ химіей. Его научно-литературная дѣятельность тоже немало способствовала тому, что новое ученіе находило все больше послѣдователей. Его химическія статьи, писанныя съ 1797 г. для *Encyclopédie méthodique*, пересыпаны хвалебными гимнами по адресу антифлогистической химіи, которую Фуркруа, въ пылу патриотическаго увлеченія, а можетъ быть и не безъ задней эгоистической мысли, называетъ *chimie française* ¹⁾. Фуркруа подробно излагалъ антифлогистическое ученіе и въ болѣе крупныхъ сочиненіяхъ, каковы, напр., *Système des connoissances chimiques*, *Philosophie chimique* и др.

Будучи родомъ изъ обѣднѣвшей семьи, Фуркруа находился въ крайне стѣсненныхъ обстоятельствахъ и собственными силами долженъ былъ добывать себѣ средства къ жизни и обученію. Его работы въ медицинской и естественно-исторической областяхъ уже въ 1785 г. доставили ему такую извѣстность, что онъ былъ принятъ во Французскую академію, получивъ годомъ раньше профессуру въ *Jardin des plantes*, въ качествѣ замѣстителя Маке. Позднѣе, особенно послѣ террора, ставъ членомъ Комитета народнаго просвѣщенія, онъ имѣлъ возможность примѣнять свой богатый опытъ, приобретенный имъ, въ качествѣ преподавателя. При консульствѣ Бонапарта онъ былъ поставленъ во главѣ названнаго комитета, который былъ существенно реорганизованъ по его плану, при чемъ преимущественное вниманіе было обращено на естественно-научные предметы. Его стараніямъ, слѣдовательно, химія отчасти обязана своимъ цвѣтущимъ состояніемъ во Франціи въ послѣдующія десятилѣтія. Наконецъ, онъ принималъ выдающееся участіе въ основаніи политехнической и медицинской школъ, также *Ecole centrale* и естественно-историческаго музея. Главныя заслуги Фуркруа заключались, такимъ образомъ, въ его организаторской и педагогической дѣятельности. Его экспериментальныя изслѣдованія хотя и не давали результатовъ большого, всеобщаго значенія, но они служили подготовительной почвой для нѣкоторыхъ новыхъ научныхъ областей, напр. для физиологической и патологической химіи. Особенно важны были для мало изслѣдованныхъ въ то время органическихъ соединеній опыты, произведенные имъ сообща съ Вокеленомъ, въ которыхъ, впрочемъ, послѣдній несомнѣнно принималъ большее участіе.

Большинство его экспериментальныхъ работъ были опубликованы въ *Annales de Chimie*, въ изданіи которыхъ, по побужденію Ла-

¹⁾ Отзвукомъ этого эпитета является цитированная выше фраза Вюрца: „La chimie est une science française“.

вуазье, Фуркруа участвовал наравнѣ съ Бертолле и Гюнтономъ де Морво. Этотъ журналъ, возникшій (1789) въ первомъ году революціи, переживалъ всѣ ея волненія; онъ представлялъ собою сборный пунктъ всѣхъ французскихъ химиковъ и органъ новаго ученія, въ противовѣсъ старшему *Journal de Physique*, въ которомъ послѣдніе флогистики пытались отстаивать свое ученіе. Мемуары старой Французской академіи появились въ 1789 г. въ послѣдній разъ; сама академія спустя четыре года была упразднена, а вмѣсто нея въ 1795 г. былъ учрежденъ *Institut national*, изъ котораго въ нашемъ столѣтіи возникла те-перешняя *Académie française*.

Послѣ смерти Лавуазье представителями химической науки во Франціи являлись три выше охарактеризованныхъ изслѣдователя, къ которымъ впослѣдствіи присоединился Вокелень. Выдающіеся труды послѣдняго даютъ ему право быть причисленнымъ къ той плеядѣ химиковъ, которая успѣшно содѣйствовала полному утверженію антифлогистической системы. Вокелень (*Vauquelin*) родился въ 1763 г. въ Геберто (*Hébertot*, Нормандія) и впервые ознакомился съ химическими явленіями въ бытность аптекарскимъ ученикомъ. Счастливый случай привелъ его въ лабораторію Фуркруа, гдѣ онъ нашелъ работу въ качествѣ помощника послѣдняго. Въ скоромъ времени онъ сталъ главнымъ сотрудникомъ Фуркруа и своими блестящими изслѣдованіями обратилъ на себя вниманіе сотоварищей по профессіи. Занимаясь съ 1793 г. разными выдающіеся посты и успѣшно работавши на нихъ по многимъ направленіямъ, Вокелень послѣ смерти Фуркруа замѣтилъ его по кафедрѣ химіи на медицинскомъ факультетѣ. Онъ умеръ въ 1829 г. Вокелень не ограничивался однимъ чтеніемъ лекцій, а подъ его руководствомъ занимались также въ лабораторіи многіе любознательные молодые люди, изъ которыхъ впослѣдствіи вышли весьма выдающіеся химики.

Работы Вокелена, отличавшіяся чрезвычайной точностью и аккуратностью, сосредоточивались въ разнообразнѣйшихъ областяхъ химіи. Его изслѣдованія надъ минералами способствовали развитію минералогической химіи и вели къ открытію новыхъ тѣлъ, какъ напр. хрома и берилловой земли. Онъ проявилъ себя также какъ прекрасный наблюдатель въ области органической химіи: онъ открылъ хинную кислоту, аспарагинъ, камфоровую кислоту и другія вещества. Его труды обнародованы большей частью въ *Annales de Chimie*, въ изданіи которыхъ онъ участвовалъ съ 1791 г.; нѣкоторыя другія его работы публиковались въ *Annales des mines* и другихъ журналахъ. Въ 1799 г. въ *Annales de Chimie* появилось его „Введеніе въ химическій ана-

лизъ", которое было переведено на другіе языки и пользовалось всеобщимъ вниманіемъ и широкимъ распространеніемъ.

Сверстникъ Фуркруа и знаменитый противникъ Бертолле, Жозефъ Луи Пру своими важнѣйшими работами, содѣйствовавшими упроченію ученія о химическихъ пропорціяхъ, принадлежитъ послѣдующей эпохѣ, въ обзорѣ которой ему и будетъ отведено надлежащее мѣсто. Другіе французскіе химики, признавшіе ученіе Лавуазье еще при его жизни (Пеллетье, Жанжамбръ, Байенъ, Пармантье и др.), хотя и доставили химіи нѣкоторыя полезныя экспериментальныя изслѣдованія, но не ознаменовали себя какими-либо выдающимися работами всеобщаго значенія; ихъ отдѣльныя наблюденія будутъ упомянуты въ специальной исторіи этого періода.

Состояніе химіи въ Германіи въ концѣ XVIII вѣка.

Антифлогистическому ученію было гораздо труднѣе добиться признанія у нѣмецкихъ химиковъ, нежели у соотечественниковъ Лавуазье. Выдающіеся химики Германіи стали уступать въ борьбѣ противъ новыхъ воззрѣній и признавать ихъ лишь въ послѣднее десятилѣтіе прошлаго вѣка. Среди изслѣдователей, жившихъ въ то время и дѣйствовавшихъ въ качествѣ учителей химіи, первое мѣсто должно быть отведено Клапроту. Рихтеръ тоже принималъ весьма дѣятельное участіе въ разработкѣ одного очень важнаго вопроса общей химіи, стехіометріи; его изслѣдованія являлись важными подготовительными работами для атомистической теоріи; онѣ будутъ рассмотрѣны въ введеніи къ этой теоріи. Остальные нѣмецкіе химики того времени не ознаменовали себя никакими изслѣдованіями общаго значенія, но зато они успѣшно разрабатывали отдѣльныя отрасли химіи. Нѣкоторые достойные вниманія труды ихъ будутъ рассмотрѣны поэтому въ специальномъ обзорѣ. Изъ этихъ химиковъ заслуживаютъ упоминанія: Бухгольцъ, Виглебъ, Веструмъ и Тромсдорфъ, — обогатившіе фармацевтическую и техническую химію весьма цѣнными наблюденіями. Къ нѣмецкимъ химикамъ, впервые признавшимъ антифлогистическое ученіе, принадлежали Гермшtedтъ и Гиртаннеръ; они своими научно-литературными трудами дѣятельно способствовали признанію и распространенію этого ученія въ ихъ отечествѣ.

Мартынь Генрихъ Клапротъ родился въ Вернигеродѣ въ 1743 г. и былъ, такимъ образомъ, сверстникомъ Лавуазье. До 1787 г. онъ оставался вѣрнымъ своей аптекарской карьерѣ. Руководимый сначала знаменитымъ Валентиномъ Розе, онъ впослѣдствіи оказался въ состояніи самостоятельно выполнять блестящія химическія изслѣдованія, благодаря

которымъ онъ былъ принять въ Берлинскую академію. Лишь съ 1787 года онъ сталъ заниматься педагогической дѣятельностью, занявъ мѣсто преподавателя въ Берлинской артиллерійской школѣ. Съ открытіемъ новаго университета въ прусской столицѣ уже 67-лѣтній Клапротъ былъ приглашенъ туда въ качествѣ перваго профессора химіи и занималъ эту должность вплоть до своей кончины (1817).

Работы Клапрота отличались особенной старательностью и точностью. Онъ снабдилъ количественный методъ изслѣдованія существенными улучшениями и дополненіями, чѣмъ успѣшно содѣйствовалъ признанію тѣхъ принциповъ, которые были выдвинуты Лавуазье на первый планъ. Убѣдившись, путемъ тщательной провѣрки процессовъ горѣнія и обжиганія, въ справедливости антифлогистическаго ученія, Клапротъ съ 1792 года сталъ однимъ изъ его усерднѣйшихъ приверженцевъ. Его примѣру послѣдовали тогда и нѣкоторые другіе нѣмецкіе химики. Натуралисты, стоявшіе вдали отъ химіи, въ этой борьбѣ между старой и новой системой тоже приняли сторону антифлогистическаго ученія; такъ, напр., столь свѣдущій во многихъ областяхъ Александръ Гумбольдтъ въ 1793 г. открыто высказалъ свою солидарность съ идеями Лавуазье.

Изслѣдованія Клапрота въ области аналитической химіи съ полной справедливостью считались образцомъ для младшаго поколѣнія химиковъ. Подобно Вокелену онъ стремился, путемъ улучшения аналитическихъ методовъ, опредѣлять составъ минераловъ и положить этимъ основаніе ихъ химическому подраздѣленію. Путемъ тщательныхъ наблюдений онъ открылъ разные элементы и земли, каковы: уранъ, титанъ, церъ, цирконовая земля и проч.; равнымъ образомъ онъ подтвердилъ и расширилъ данныя другихъ изслѣдователей о нѣкоторыхъ новыхъ тѣлахъ, какъ, напр., теллуръ, хромъ, бериллъ и др. Съ изслѣдованіями Клапрота мы еще встрѣтимся въ специальной исторіи аналитической и минералогической химіи.

Добросовѣстность Клапрота сказывалась также въ способѣ публикованія имъ своихъ работъ: вмѣсто того, чтобы сообщать одни только выводы, какъ практиковалось у тогдашнихъ химиковъ, онъ публиковалъ непосредственно полученныя при этихъ работахъ цифры и давалъ такимъ образомъ возможность ихъ провѣрки или корректуры. Заключимъ оцѣнку заслугъ Клапрота слѣдующей характеристикой, посвященной этому изслѣдователю А. В. Гофманомъ ¹⁾: „Скромный, чуждый всякаго самопревозношенія, постоянно готовый признавать заслуги другихъ, снисходительный къ чужимъ слабостямъ и неумолимо строгій

¹⁾ См. его „Chemische Erinnerungen aus der Berliner Vergangenheit“, стр. 25.

къ самому себѣ, — Клапротъ далъ намъ образецъ истиннаго естествоиспытателя для всѣхъ временъ“.

Экспериментальныя изслѣдованія Клапрота публиковались въ разныхъ періодическихъ изданіяхъ (напр. въ памятныхъ запискахъ Берлинской академіи, въ анналахъ Крелля и др.). Онъ собралъ эти разрозненные труды и издалъ ихъ въ пяти томахъ подъ общимъ заглавіемъ: „*Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralstoffe*“ (1795—1810), а впоследствии дополнилъ ихъ шестымъ томомъ, озаглавленнымъ: „*Chemische Abhandlungen gemischten Inhalts*“. Кроме того онъ издавалъ химическій словарь (1807—1810) и обрабатывалъ чужіе труды, какъ напр. «*Nachbuch der Chemie*» Грена (1806).

Нагляднымъ доказательствомъ старательной разработки химіи въ Германіи въ послѣднія два десятилѣтія прошлаго вѣка является совпадающее съ тѣмъ временемъ возникновеніе разныхъ періодическихъ изданій, имѣвшихъ задачей, главнымъ образомъ, обнародованіе трудовъ химическаго содержанія. Къ нимъ принадлежали: вышеупомянутые «*Chemische Annalen*» Л. Крелля, образовавшіеся изъ основаннаго въ 1778 г. химическаго журнала; далѣе, «*Allgemeines Journal der Chemie*» Шерера (этотъ журналъ былъ соединенъ въ 1803 г. съ анналами Крелля) и, наконецъ, «*Annalen der Physik*», которые съ 1825 г. издавались подъ названіемъ «*Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*».

Состояніе химіи въ Англіи и Швеціи въ концѣ XVIII вѣка.

Наиболѣе выдающіеся химики Англіи и Швеціи, работавшіе въ то время, когда Лавуазье предпринялъ атаку противъ теоріи флогистона (Блэкъ, Кавендишъ, Пристлей, Шееле и Бергманъ), были рѣшительными противниками новаго ученія. Изъ нихъ одинъ лишь Блэкъ въ концѣ концовъ призналъ правдивость послѣдняго; Кавендишъ же, который именно своими открытіями и ускорилъ паденіе флогистической теоріи, никакъ не могъ рѣшиться на окончательное признаніе ея несостоятельности; остальные, тоже готовившіе своими изслѣдованіями наилучшее орудіе для уничтоженія флогистическихъ воззрѣній, умерли раньше нежели успѣли убѣдиться въ ложности этихъ воззрѣній. Другіе англійскіе химики, какъ Henry, Kirvan, Hatchett, тоже старались отстаивать флогистическую гипотезу до тѣхъ поръ, пока они располагали хоть кое-какими кажущимися доказательствами въ ея пользу. Въ особенности отличался въ борьбѣ противъ новаго ученія Кирванъ,

считавшій флогистонъ идентичнымъ съ водородомъ, но въ 1792 году и онъ сложилъ оружіе. Перваго приверженца въ Англии новая теорія нашла въ лицѣ Леббока, который уже въ 1784 г. присоединился ко взглядамъ Лавуазье.

Дѣятельность названныхъ химиковъ будетъ охарактеризована здѣсь лишь въ краткихъ чертахъ. Они хотя и обогатили своими работами отдѣльныя отрасли химіи, но на общее направленіе науки имѣли мало вліянія. Ихъ соотечественникъ Джонъ Дальтонъ, выдающаяся дѣятельность котораго наложила свою печать на границу XVIII вѣка, начерталъ именно тотъ новый путь, по которому съ начала нашего вѣка побѣдоносно идетъ химическая наука, открывая и завоевывая все новыя области.

Швеція конца XVIII вѣка, послѣ смерти Бергмана и Шееле, не можетъ указать ни одного изслѣдователя, который обогатилъ бы химію фактами общаго значенія. Аналитическая и минералогическая химія нашли тамъ дѣятельныхъ представителей въ лицѣ Экеберга и Гана. Лишь на порогѣ нашего вѣка вошла звѣзда Берцеліуса, освѣщавшая почти всѣ области химіи впродолженіе первыхъ четырехъ десятилѣтій. Съ появленіемъ Берцеліуса для химіи наступила цвѣтущая эпоха, обильная научными фактами и наблюденіями. Одновременно съ нимъ работали его сверстники, Дэви и Гей-Люссакъ. Главнымъ центромъ и точкой опоры ихъ стремленій служила установленная Дальтономъ атомистическая теорія, въ основѣ которой лежало ученіе о химическихъ отношеніяхъ.

Развитіе ученія о химическихъ отношеніяхъ. Атомистическая теорія Дальтона.

Идея объ атомахъ, какъ конечныхъ составныхъ частяхъ тѣлъ, уже съ древнихъ временъ часто появлялась въ нѣкоторыхъ проникательныхъ умахъ, безъ того однако, чтобы на ней основывалась какая-либо точная химическая теорія. Корпускулярная теорія Бойля была и оставалась лишь продуктомъ остроумной спекуляціи, ограничившейся предположеніемъ первоначальной матеріи; вслѣдствіе этого она осталась безплодной. Рѣчь объ установленіи химической атомной теоріи могла быть лишь тогда, когда цѣлый рядъ фактовъ велъ къ предположенію атомовъ, а это предположеніе удовлетворительнымъ образомъ объясняло цѣлый рядъ наблюденій. Заслуга установленія такой теоріи безспорно принадлежитъ гениальному Джону Дальтону. Но раньше нежели такой важный научный фактъ могъ завершиться, необходимо было выяснитъ понятіе о

тѣхъ химическихъ отношеніяхъ, соотвѣтственно которымъ простыя тѣла соединяются въ сложныя. Значительную часть этой задачи уже до Дальтона выполнили два химика—Рихтеръ и Пру.

Рихтеръ, изслѣдованія котораго Далътону, ко времени установленія его теоріи, почти вовсе не были извѣстны ¹⁾, является основателемъ ученія о химическихъ отношеніяхъ, хотя онъ самъ кажется не сознавалъ всей важности добытыхъ имъ результатовъ. Пру доказалъ, что отношеніе, въ которомъ химически соединяются два элемента, сохраняетъ свое постоянство, а въ случаѣ нѣсколькихъ формъ соединенія элементовъ, это отношеніе является періодически—переменнымъ. Если принять во вниманіе, что Далътонъ изъ однородныхъ же наблюденій вывелъ законъ кратныхъ отношеній, изъ котораго выработалась атомистическая гипотеза, впоследствии развившаяся въ атомистическую теорію, то внутренняя связь этой теоріи съ прежними подготовительными работами выступить во всей своей ясности.

Геремія Веньяминъ Рихтеръ, родившійся въ 1762 г. въ Гиршбергѣ (Силезія), жилъ въ Бреславлѣ въ качествѣ горнаго секретаря, а затѣмъ въ Берлинѣ въ качествѣ горнаго ассесора и арканиста при мѣстной фарфоровой мануфактурѣ; онъ умеръ тамъ же въ 1807 г. Результаты своихъ опытовъ надъ опредѣленіемъ количественныхъ отношеній при соединеніи кислотъ съ основаніями въ соли онъ изложилъ въ книгѣ: *Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Messkunst chemischer Elemente* (1792—1794), равно какъ въ сочиненіи: *Ueber die neueren Gegenstände in der Chemie* (въ одиннадцати выпускахъ), періодически издававшимся съ 1792 до 1802 г. и составляющимъ продолженіе его перваго труда.

Той же задачей,—опредѣленіемъ кислоты и основанія въ соляхъ, занимались многіе химики и до Рихтера. Кромѣ Кункеля, Лемери, Сталя и Гомберга, особеннаго вниманія въ этомъ отношеніи заслуживаетъ Венцель (род. въ 1740 г. въ Дрезденѣ, умеръ директоромъ фрейбергскихъ горныхъ заводовъ въ 1793 г.); этотъ изслѣдователь путемъ многочисленныхъ, частью весьма точныхъ анализовъ поставилъ внѣ всякаго сомнѣнія фактъ соединенія кислотъ съ основаніями въ постоянныхъ отношеніяхъ.

Рихтеръ, основываясь на собственныхъ весьма осторожно выполненныхъ опытахъ, былъ въ состояніи судить о количествахъ кислотъ и основаній, соединяющихся въ нейтральныя соли, и вывести отсюда

¹⁾ По указанію Smith'a: „Memoir of John Dalton and history of the atomic theory“ стр. 214.

важный законъ нейтрализаціи, который, будучи переведенъ съ неуклюжаго флогистическаго нарѣчія Рихтера ¹⁾ на современный химическій языкъ, гласить слѣдующее: Если одно и то же количество кислоты нейтрализуется опредѣленными, разной величины, количествами двухъ или нѣсколькихъ основаній, т. е. если послѣднія, какъ говорятъ. эквивалентны, то для нейтрализаціи этихъ основаній необходимы одинаковыя же количества другой кислоты, и обратно. Изъ его указаній очень ясно слѣдуетъ, что окислы съ одинаковымъ количествомъ кислорода тоже считались имъ эквивалентными, т. е. требующими для своей нейтрализаціи одинаковыхъ количествъ кислоты. Изъ состава солей желѣза и ртути Рихтеръ вывелъ правильное заключеніе о способности этихъ металловъ соединяться съ кислородомъ въ двухъ разныхъ отношеніяхъ. Этими важными наблюденіями онъ опередилъ Пру, но и до него къ такимъ же выводамъ пришелъ Шееле (см. выше).

Работы Рихтера, несмотря на столь важныя открытія, въ нихъ заключавшіяся, долгое время оставались незамѣченными и не получали должной оцѣнки. Причина такого пренебреженія къ нимъ заключалась въ своеобразномъ, флогистически темномъ и тяжеломъ слогѣ, которымъ Рихтеръ окутывалъ результаты своихъ работъ. Съ другой стороны, цѣлый рядъ своеобразныхъ умозрительныхъ спекуляцій Рихтера могъ дать поводъ къ невыгодному сужденію о его работахъ вообще; такъ, напр., онъ полагалъ, что между вѣсовыми количествами кислотъ и основаній, вступающихъ въ соединеніе, существуютъ несомнѣнно правильныя ариѳметическія ²⁾ отношенія. Столь трезвый въ другихъ случаяхъ наблюдатель, Рихтеръ думалъ найти доказательство своему предположенію въ томъ, что вѣсовыя количества кислотъ и основаній, вступающихъ въ соединеніе, будучи расположены надлежащимъ образомъ, дають ряды: первыя—геометрической, послѣднія—арифметической прогрессіи. Значеніе, которое Рихтеръ приписывалъ своему „закону прогрессіи“, и его все возобновлявшіяся усилія доказать его очевидно мѣшали ему постигнуть всю важность и значеніе его закона нейтрализаціи; онъ даже считалъ тѣ плохо обоснованныя спекуляціи важнѣе этого закона.

Правильные результаты, скрывавшіяся въ работахъ Рихтера, стали доступны химическому міру лишь благодаря Г. Э. Фишеру, который собралъ разрозненныя наблюденія своего соотечественника и изложилъ

¹⁾ Хотя Рихтеръ и отрекся отъ флогистическаго ученія, тѣмъ не менѣе онъ употреблялъ множество заимствованныхъ у этого ученія выраженій, которыя нерѣдко затемняли смыслъ его указаній и затрудняли ихъ пониманіе.

²⁾ Рихтеръ еще въ началѣ своей научной карьеры держался того убѣжденія, будто „химія составляетъ отдѣлъ прикладной математики“.

ихъ въ общепонятной формѣ. Онъ соединилъ отдѣльныя числовыя данныя, найденныя Рихтеромъ для количествъ соединяющихся основаній и кислотъ, и составилъ изъ нихъ первую таблицу эквивалентныхъ вѣсовъ ¹⁾. Хотя этимъ путемъ уже нѣкоторымъ образомъ было обращено вниманіе химиковъ на работы Рихтера, тѣмъ не менѣе болѣе близкое ознакомленіе съ ними и ихъ должная оцѣнка еще долго заставили себя ждать. Такимъ образомъ выходило, что факты, доказанныя Рихтеромъ, гораздо позднѣе открывались другими; таковъ, напр., фактъ соединенія основаній, содержащихъ равныя количества кислорода, съ одинаковыми количествами кислоты, — открытый Гей-Люссакомъ, безъ сомнѣнія не знавшимъ объ этой части изслѣдованій Рихтера. Г. Коппъ въ своей книгѣ: „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“ (стр. 252), справедливо замѣчаетъ по этому поводу: „Исторія нашей науки даетъ намъ немного такихъ примѣровъ, гдѣ бы столь важныя и доказанныя истины оставались незамѣченными, а пріобрѣвши уже должную оцѣнку, несправедливо приписывались бы не ихъ дѣйствительному открывателю, а другому лицу“.

Заслуги Рихтера были признаны въ полномъ объемѣ лишь черезъ долгое время послѣ его смерти ²⁾. Онъ создалъ теорію эквивалентовъ, исходя изъ того наблюденія, что при взаимодействіи двухъ нейтральныхъ солей ихъ нейтральность не нарушается. Онъ основалъ стехиометрію ³⁾ или „искусство химическаго измѣренія, занимающееся законами, соотвѣтственно которымъ вещества вступаютъ въ химическое соединеніе“.

Жозефъ Луи Пру (Proust).—Работы этого изслѣдователя, которыя, независимо отъ вышеперазсмотрѣнныхъ, отчасти доказали закономерность химическихъ отношеній, были произведены позднѣе нежели важнѣйшія изслѣдованія Рихтера. Пру родился въ 1755 г. въ Анжерѣ и прошелъ черезъ школу Руэлля. Сначала онъ примѣнялъ свои фармацевтическія и химическія познанія въ должности завѣдывающего аптекой при госпиталѣ

¹⁾ Эту таблицу Фишеръ обнародовалъ въ своемъ переводѣ книги Бертолле: „Изслѣдованія о законѣ сродства“. Самъ Бертолле помѣстилъ эту таблицу въ своемъ сочиненіи „Essai de statique chimique“ I, 134, благодаря чему работы Рихтера стали извѣстны и во Франціи.

²⁾ Ср. книгу С. Lövig'a: Jeremias Benjamin Richter, der Entdecker der chemischen Proportionen (1874). По свидѣтельству Фишера, на заслуги Рихтера особенно указывали Геленъ, Швейггеръ и Берцелиусъ. Открытіе закона нейтрализаціи Берцелиусъ по недоразумѣнію приписывалъ Венцелю; Г. Гессъ (Петербургъ) исправилъ эту ошибку Берцелиуса лишь спустя 33 года послѣ смерти Рихтера.

³⁾ Самъ Рихтеръ говоритъ, что онъ не нашелъ для этого отдѣла науки болѣе подходящаго названія, какъ стехиометрія, отъ слова στοιχειον (недѣлимый) и μέτρον (измѣреніе количественныхъ величинъ).

Salpêtrière (въ Парижѣ), а затѣмъ состоялъ преподавателемъ при разныхъ университетахъ Испаніи. Самыя замѣчательныя свои изслѣдованія онъ производилъ въ Мадридѣ, гдѣ работалъ съ 1791 г. Война 1808 года лишила его и мѣста, и прекрасно обставленной лабораторіи. Лишь подъ конецъ своей жизни онъ выбылъ изъ нужды, благодаря вступленію въ Парижскую академію и назначенной ему пенсіи. Онъ умеръ въ Анжерѣ въ 1826 г.

Наиболѣе замѣчательныя его работы были вызваны рядомъ вопросовъ, возбужденныхъ Бертолле. Трудъ послѣдняго: „Изслѣдованія о законахъ сродства“, обнародованный въ уже упомянутомъ его сочиненіи „Essai d'une statique chimique“ (1803), уже въ концѣ прошлаго столѣтія (съ 1798 г.) обратилъ на себя всеобщее вниманіе. На основаніи умозаключеній, казавшихся прекрасно обоснованными, гениальный авторъ отрицалъ постоянство отношеній въ составныхъ частяхъ химическихъ соединеній. Къ его идеямъ о химическомъ сродствѣ, обусловливающемъ взаимное соединеніе тѣлъ, мы еще вернемся въ специальной исторіи этой части нашей науки. Здѣсь же мы ограничимся лишь указаніемъ на то обстоятельство, что Бертолле, исходя изъ положенія о зависимости химическихъ процессовъ отъ массъ взаимодействующихъ тѣлъ, пришелъ къ заключенію, что въ реакціи соединенія двухъ тѣлъ участвуетъ тѣмъ большее количество каждаго изъ нихъ, чѣмъ больше его имѣется въ наличности, при условіи, что никакія другія обстоятельства не препятствуютъ этому массовому дѣйствію. Отсюда, по мнѣнію Бертолле, слѣдовало, что вещества соединяются въ различныхъ, въ зависимости отъ условій мѣняющихся отношеніяхъ. Только высокимъ авторитетомъ Бертолле можетъ быть объяснено то обстоятельство, что никто изъ выдающихся химиковъ того времени не представлялъ никакихъ возраженій противъ подобнаго утвержденія, хотя они, конечно, съ нимъ не были согласны и для большинства ихъ, напр. Рихтера, Венцеля, Клапрота, Вокелена и проч., постоянство отношеній въ химическихъ соединеніяхъ стояло внѣ всякихъ сомнѣній. Одинъ лишь Пру рѣшился вступить съ Бертолле въ борьбу, въ которой онъ шагъ за шагомъ, на основаніи точныхъ наблюденій, опровергалъ теоретическіе выводы своего противника. Этотъ памятный споръ, начавшійся въ 1799 г. и продолжавшійся почти восемь лѣтъ, сопровождался остроумными доказательствами и сложными экспериментами съ обѣихъ сторонъ; онъ завершился окончательнымъ признаніемъ постоянства химическихъ отношеній.

Трудно опредѣлить, въ какой именно мѣрѣ отразилось вліяніе работъ Пру на опыты Дальтона, произведенные въ томъ же направленіи; безъ всякаго вліянія эти работы никоимъ образомъ не могли оставаться,

такъ какъ весь научный міръ съ живѣйшимъ интересомъ слѣдилъ за ходомъ борьбы между Бертолле и Пру.

Пру уже въ 1799 г. доказалъ ¹⁾ постоянство состава какъ природной, такъ и искусственной углекислой мѣди и выдвинулъ на первый планъ неизмѣняемость вѣсовыхъ отношеній при истинно химическихъ соединеніяхъ, въ противоположность ихъ измѣнчивости при механическихъ смѣсяхъ. Важнѣе этихъ опытовъ, являющихся дополненіемъ къ уже раньше произведеннымъ, были его изслѣдованія надъ двумя степенями окисленія, образуемыми оловомъ ²⁾, и двумя сѣрнистыми соединеніями, даваемыми желѣзомъ ³⁾: тутъ онъ съ особенной ясностью доказалъ, что отношенія въ соединеніяхъ металла съ кислородомъ или сѣрой одного типа постоянны, а въ соединеніяхъ двухъ элементовъ по нѣсколькимъ типамъ эти отношенія мѣняются скачками, не непрерывно. Бертолле думалъ вывести изъ своихъ опытовъ ⁴⁾ надъ образованіемъ окисловъ и солей (напр. азотнокислой ртути) совершенно обратное заключеніе, а именно, что металлы способны давать окислы съ постепенно возрастающимъ количествомъ кислорода, но Пру доказалъ ⁵⁾, что эти опыты были произведены неправильно и что Бертолле сдѣлалъ свои выводы изъ анализа смѣсей, а не однородныхъ химическихъ соединеній. Превосходство Пру въ экспериментальныхъ вопросахъ ясно обнаружилось съ тѣхъ поръ, какъ онъ доказалъ Бертолле, что нѣкоторыя тѣла, разсмотрѣнные послѣднимъ какъ окислы, содержали химически связанную воду. Пру именно первый призналъ гидраты какъ химическія соединенія. Вообще онъ умѣлъ путемъ обобщенія и прочнаго обосновыванія своихъ взглядовъ на химическія соединенія ловко опровергать слабые, часто ни однимъ опытомъ не подтвержденные аргументы своего противника, пока не удалил его окончательно съ поля битвы ⁶⁾.

Пру часто указывалъ на законмѣрность химическихъ отношеній, не дѣлая однако попытки къ выясненію ихъ причины. Онъ былъ уже очень близокъ къ открытію закона кратныхъ отношеній, но найти этотъ законъ удалось лишь Дальтону. Послѣдній вывелъ этотъ законъ изъ своихъ опытовъ, сходныхъ съ опытами Пру и нисколько не превосходившихъ ихъ своею точностью. Надо полагать, что если бы Пру иначе считалъ свои опыты надъ составомъ двойныхъ соединеній, то и онъ

¹⁾ Ann. de Chimie, 32, 30.

²⁾ Journ. de Phys. 51, 174.

³⁾ Journ. de Phys. 54, 89.

⁴⁾ Cp. Essai de statique chimique II, 399 и слѣд..

⁵⁾ Journ. de Phys. 59, 260, 321.

⁶⁾ Journ. de Phys. 63, 364, 438.

дошелъ бы до того же закона. Дѣло въ томъ, что Дальтонъ возымѣлъ счастливую идею разсчитывать разныя отношенія, въ которыхъ одинъ элементъ соединяется съ другимъ, примѣнительно къ одинаковому количеству даннаго элемента; результатомъ такого приѣма явились кратныя отношенія, которымъ онъ сумѣлъ дать наглядное объясненіе помощью атомистической теоріи.

Атомистическая теорія Дальтона.

Джонъ Дальтонъ ¹⁾ родился 6-го сентября 1766 г. въ Иглисфильдѣ (Кумберлендъ). Будучи сыномъ бѣднаго прядильщика шерсти, онъ уже въ раннемъ возрастѣ долженъ былъ зарабатывать себѣ на пропитаніе путемъ частныхъ уроковъ. Склонный къ математикѣ и физикѣ, онъ усердными занятіями приобрѣлъ столь основательныя свѣдѣнія въ этихъ наукахъ, что оказался въ состояніи производить въ нихъ самостоятельныя изслѣдованія и занять мѣсто преподавателя этихъ предметовъ въ одномъ изъ манчестерскихъ колледжей (съ 1793 г.). Здѣсь онъ открылъ (1794) замѣчательное явленіе нечувствительности извѣстнаго рода глазъ къ цвѣтовымъ ощущеніямъ, впервые наблюденное имъ на себѣ самомъ (въ силу этого названное явленіе еще и теперь называется дальтонизмомъ). Въ скоромъ времени онъ включилъ и химію въ кругъ своихъ изслѣдованій, которымъ было суждено указать путь къ разрѣшенію важнѣйшей химической проблемы. По своей крайней непретенціозности онъ нисколько не думалъ о томъ, чтобы создавать себѣ блестящее положеніе и широкій кругъ дѣятельности, а ограничивался съ 1799 г. лишь скромной ролью частнаго учителя. Самымъ лучшимъ вознагражденіемъ для его истинно философскаго ума было отысканіе истины. Онъ умеръ въ Манчестерѣ въ 1844 г.

Прежнія изслѣдованія Дальтона надъ физическими свойствами газовъ (ихъ расширяемостью отъ теплоты, поглощаемостью жидкостями) имѣли, конечно, большое вліяніе на его послѣдующія химическія работы, такъ какъ путемъ занятій подобнаго рода онъ приобрѣлъ экспериментаторскую ловкость, пригодившуюся ему при анализѣ газообразныхъ тѣлъ; эти именно тѣла и привели его къ закону кратныхъ отношеній.

Открытіе этого закона и связанное съ нимъ возникновеніе атомистической теоріи совпадаетъ съ концомъ 1802 и началомъ 1803 года; съ тѣхъ поръ Дальтонъ старался расширеніемъ круга своихъ наблю-

¹⁾ О жизни и дѣятельности Дальтона ср. біографическіе очерки, составленные Henry (1854) и Lonsdale'мъ (Lif of Dalton). Въ послѣднемъ трудѣ приведено много чертъ, характеризующихъ простей, незатѣйливый умъ Дальтона.

деній упрочить основы этой теоріи. Самъ онъ публично выступилъ со своимъ открытіемъ лишь въ 1808 г., издавъ первый томъ своего сочиненія: „New system of chemical philosophy“. Но главныя основы атомистической теоріи уже за годъ до этого были обнародованы, на основаніи сообщеній Дальтона, его восторженнымъ почитателемъ, Томсономъ, въ его System of chemistry, такъ что 1807 годъ можетъ быть отмѣченъ какъ начало вліянія этого важнаго научнаго событія на химическій міръ. Кстаті замѣтимъ, что второй томъ названнаго сочиненія Дальтона, содержащій существенныя дополненія къ прежде сообщеннымъ опытамъ, появился въ 1810 г.; третій же томъ былъ изданъ лишь въ 1827 г., когда его содержаніе являлось уже по большей части устарѣлымъ.

Первыя наблюденія Дальтона, образовавшія исходный пунктъ его теоріи, заключались въ опредѣленіи состава маслороднаго газа (этилена) и легкаго углеводорода (метана). Изъ анализа обоихъ газовъ онъ заключилъ, что на одинаковое количество углерода въ послѣднемъ содержится вдвое больше водорода нежели въ первомъ, такъ что, слѣдовательно, количества водорода въ нихъ относятся какъ 2 : 1. Эта правильность отношеній побудила его къ изслѣдованію другихъ соединеній въ томъ же направленіи. Для окиси углерода и углекислоты онъ нашелъ, что при одинаковомъ количествѣ углерода количества кислорода въ нихъ относятся какъ 1 : 2. Такія же простыя отношенія Дальтонъ нашелъ при анализахъ закиси и окиси азота и кислотъ азотной¹⁾ и азотистой. Послѣ этого уже не было никакого сомнѣнія въ томъ, что въ основаніи этихъ отношеній лежитъ опредѣленный законъ. Этимъ путемъ Дальтонъ доказалъ, что при соединеніи разныхъ количествъ одного элемента съ однимъ и тѣмъ же количествомъ другого, тѣ количества стоятъ другъ къ другу въ простыхъ отношеніяхъ, выражаемыхъ цѣлыми числами. Такъ былъ найденъ законъ кратныхъ отношеній путемъ опытовъ, которые, впрочемъ, при тогдашнемъ состояніи анализа не могли быть особенно точны.

Дальтонъ не ограничился этимъ важнымъ результатомъ и стремился къ уясненію причины такой закономерности. Для этой цѣли онъ воспользовался атомистической гипотезой,—предположеніемъ, само по себѣ не новымъ, что тѣла состоятъ изъ конечныхъ, болѣе недѣлимыхъ частицъ, называемыхъ атомами. Эта гипотеза удовлетворительно объясняла всѣ факты, охватываемые закономъ кратныхъ отношеній,—стоило

¹⁾ Впрочемъ, составъ азотной кислоты былъ опредѣленъ Дальтономъ не правильно; по его анализу выходило, будто она содержитъ на одинъ атомъ азота два атома кислорода.

лишь замѣнять относительныя числа абсолютными,—предположить, напр., что въ окиси углерода одинъ атомъ углерода связанъ съ однимъ атомомъ кислорода, а въ углекислотѣ—съ двумя такими атомами и т. д. На прочномъ фундаментѣ такого предположенія Дальтонъ построилъ свою атомистическую теорію, сущность которой заключена въ слѣдующихъ законахъ:

1) Каждый элементъ состоитъ изъ однородныхъ атомовъ неизмѣннаго вѣса.

2) Сложныя химическія тѣла образуются соединеніемъ атомовъ различныхъ элементовъ въ простѣйшихъ числовыхъ отношеніяхъ.

Догадки о сущности самихъ атомовъ, которые Дальтонъ для простоты считалъ шаровидными, равнымъ образомъ гипотеза о томъ, что они не непосредственно соприкасаются, а отдѣлены другъ отъ друга тепловой сферой,—все это, сравнительно съ двумя вышеприведенными законами, имѣло лишь второстепенное значеніе и не обнаружило также никакого рѣшительнаго вліянія на развитіе атомистической теоріи.

Изъ количественныхъ отношеній, соотвѣтственно которымъ элементы вступаютъ въ соединеніе, Дальтонъ пытался вывести относительныя атомныя вѣса. Къ выполненію этой задачи, составлявшей главную проблему ¹⁾ его *New System* онъ приступилъ съ поразительной увѣренностью. Такъ какъ не было надежнаго средства для опредѣленія количественныхъ отношеній соединяющихся атомовъ, то понадобились нѣкоторыя предварительныя предположенія, которыя оказались очень простого свойства. Слѣдующія положенія Дальтона относятся исключительно къ соединеніямъ двухъ элементовъ:

Если извѣстно только одно соединеніе двухъ элементовъ *A* и *B*, то нужно допустить, что оно состоитъ изъ одного атома *A* и одного же атома *B*; $A + B$ есть „двойное соединеніе или атомъ второго порядка“ (атомъ перваго порядка, по Дальтону, есть элементарный).

Если извѣстны два соединенія, составленныя изъ элементовъ *A* и *C*, то ихъ составъ можетъ быть выраженъ формулами $A + C$ и $A + 2C$ («тройное соединеніе, или атомъ третьяго порядка»).

При трехъ соединеніяхъ двухъ элементовъ *A* и *D*, ихъ составъ, по Дальтону, можетъ быть выраженъ комбинаціями: $A + D$, $A + 2D$ и $2A + D$. Дальтонъ допускаетъ также существованіе атомовъ пятаго порядка (напр. $A + 3E$), но простѣйшія отношенія ему казались болѣе

¹⁾ По мнѣнію Дальтона, „поддаются опредѣленію относительныя вѣса крайнихъ частицъ какъ простыхъ, такъ и сложныхъ тѣлъ, а также количества простыхъ элементарныхъ частицъ, образующихъ сложную частицу“.

выгодными. Соединенія, въ которыхъ числа атомовъ относились какъ 2 : 3, онъ считалъ комбинированными изъ двухъ атомовъ высшаго порядка (напр. азотистую кислоту—изъ одного атома окиси азота и одного атома азотной кислоты). Высказанный Далътономъ законъ, что атомный вѣсъ соединенія равенъ суммѣ атомныхъ вѣсовъ элементовъ, составляющихъ его, кажется намъ понятнымъ самъ собою; но нужно принять во вниманіе, что въ то время, несмотря на энергичную борьбу Лавуазье, далеко еще не всѣ химики отрѣшились отъ ложнаго представленія о теплотѣ, какъ вѣсомомъ веществѣ; нѣкоторые полагали, что съ выдѣленіемъ теплоты при соединеніи двухъ элементовъ сопряжена потеря вещества.

Основываясь на вышеприведенныхъ послылкахъ, Далътонъ задумалъ опредѣлять относительные атомные вѣса слѣдующимъ образомъ: исходя изъ воды, какъ единственнаго типа соединенія водорода съ кислородомъ (перекись водорода тогда еще не была извѣстна), онъ опредѣлилъ въ ней вѣсовыя отношенія обоихъ элементовъ и принялъ вѣсъ водорода за единицу, съ которою онъ сравнивалъ вѣса кислорода и другихъ элементовъ. Относительныя величины этихъ вѣсовъ, опредѣленныя изъ кислородныхъ и водородныхъ соединеній данныхъ элементовъ, и составляли, по мнѣнію Далътона, «атомные вѣса» послѣднихъ. Такимъ путемъ онъ опредѣлилъ относительный атомный вѣсъ азота изъ состава амміака, который, какъ единственное (въ то время) соединеніе азота съ водородомъ, долженъ былъ, по его мнѣнію, содержать по одному атому каждаго элемента. Атомный вѣсъ углерода онъ вывелъ на основаніи анализа окиси углерода и углекислоты, при чемъ для кислорода принималъ его атомный вѣсъ, выведенный изъ состава воды.

Такъ какъ аналитическіе методы, примѣнявшіеся Далътономъ, были преисполнены ошибокъ, то правильныхъ результатовъ они, конечно, давать не могли; но заслуга указанія принципа опредѣленія относительныхъ атомныхъ вѣсовъ всецѣло принадлежитъ Далътону. Ниже слѣдующая таблица наглядно показываетъ разницу между числами Далътона, опубликованными въ 1805 г. Томсономъ, и тѣми данными, которыя въ настоящее время считаются достовѣрными:

«Относительные атомные вѣса»:	По Далътону.	Достовѣрныя числа.
Водорода	1	1
Кислорода	6,5	7,98
Азота	5	4,66
Углерода	5,4	6

Въ первомъ томѣ вышеназваннаго сочиненія Далътонъ значительно расширилъ и исправилъ таблицу «относительныхъ атомныхъ вѣсовъ»;

такъ, напр., для кислорода онъ поставилъ число 7; но всё полученныя имъ числа слишкомъ малы, а у элементовъ съ высокими атомными вѣсами они ниже дѣйствительныхъ даже на многія единицы ¹⁾.

Укажемъ мимоходомъ на попытку Дальтона примѣнять атомистическую гипотезу и къ органическимъ соединеніямъ; эта попытка не имѣла успѣха въ силу того, что его результаты анализа органическихъ соединеній были слишкомъ неточны.

Заслуживаетъ также упоминанія стремленіе Дальтона создать языкъ химическихъ знаковъ для болѣе нагляднаго изображенія атомистическаго состава соединеній. Атомы элементовъ онъ изображалъ разными кругообразными символами; такъ, напр., кислородъ \bigcirc , водородъ \ominus , азотъ \bigoplus , сѣра \oplus . Такіе знаки, сопоставленные надлежащимъ образомъ, должны были изображать собою предполагаемую конституцію химическихъ соединеній; вода, напр., изображалась формулой $\bigcirc\ominus$, аміакъ $\bigcirc\bigoplus$, сѣрная кислота (точнѣе, ея ангидридъ) $\bigcirc\oplus\bigcirc$ и т. д.

Эти знаки Дальтона не приобрѣли всеобщаго значенія вслѣдствіе того, что Берцеліусомъ нѣсколько лѣтъ спустя были введены болѣе простыя и удобопонятныя химическія обозначенія.

Дальнѣйшее развитіе атомистической теоріи.

Атомистическое ученіе Дальтона было принято въ химическомъ мѣрѣ весьма благосклонно, хотя и не было недостатка въ голосахъ, находившихъ изъяны въ новой теоріи и приписывавшихъ заслугу ея установленія другимъ лицамъ. Въ Англійи эта теорія нашла горячаго приверженца въ лицѣ Томаса Томсона ²⁾, который, впрочемъ, своимъ излишнимъ усердіемъ принесть ей больше вреда нежели пользы. Будучи

¹⁾ Въ этой таблицѣ замѣтно стремленіе округлять числа. Для наглядности присоединяемъ въ скобкахъ къ числамъ Дальтона истинныя величины атомныхъ вѣсовъ: сѣра 13 (16), желѣзо 39 (56), цинкъ 56 (64,9), мѣдь 56 (63,3), серебро 100 (108), ртуть 164 (200) и т. д.

²⁾ Томасъ Томсонъ (род. въ 1773 г., ум. въ 1852 г.) какъ своими экспериментальными изслѣдованіями, такъ и изданными имъ учебниками немало содѣйствовалъ распространенію химико-теоретическихъ знаній въ Англійи. Выше уже было упомянуто, что онъ первый ознакомилъ химическій мѣръ съ главными основаніями теоріи Дальтона. Онъ приобрѣлъ также извѣстность въ качествѣ исторіографа химіи изданіемъ *History of chemistry* (1830—1831). Его труды публиковались большей частью въ издававшемся имъ же журналѣ *Annals of philosophy*. Въ качествѣ педагога онъ особенно прославилъ себя въ Глазгоу, гдѣ состоялъ профессоромъ химіи съ 1818 до 1841 г.; тамъ же онъ основалъ первую лабораторію въ Великобританіи.

сильно склоненъ къ умозрительнымъ спекуляціямъ, онъ часто терялъ подъ собою твердую почву научнаго изслѣдованія, а эта почва была особенно необходима при возникновеніи столь важной теоріи, которая настоятельно нуждалась въ расширеніи узкаго круга фактовъ, говорящихъ въ ея пользу, путемъ точныхъ наблюденій. Числа, выведенныя Томсономъ для относительныхъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ и соединений, страдали еще большими погрѣшностями, нежели найденныя Дальтономъ: на нихъ сильно отразилось вліяніе ошибочной гипотезы Прута даже послѣ того, какъ Берцеліусъ началъ длинный рядъ своихъ классическихкихъ изслѣдованій точнымъ опредѣленіемъ атомныхъ вѣсовъ.

Съ другой стороны, работы Томсона надъ калийными солями щавелевой кислоты значительно содѣйствовали упроченію атомистической теоріи: изъ этихъ работъ оказалось, что количества кали въ разныхъ щавелевокислыхъ соляхъ, отнесенныя къ опредѣленному количеству щавелевой кислоты, относились другъ къ другу какъ 1 : 2 : 4. Къ этому наблюденію присоединилось подобное же, сдѣланное Воластономъ¹⁾, что въ нейтральномъ и кисломъ углекисломъ кали количества углекислоты, отнесенныя къ опредѣленному вѣсу кали, должны быть выражены отношеніемъ 1 : 2. Такимъ путемъ справедливость закона кратныхъ отношеній была доказана и для солей.

Положеніе, занятое къ тому времени (съ 1808 г.) наиболѣе выдающимися изслѣдователями Дэви, Гей-Люссакомъ и Берцеліусомъ относительно атомистической теоріи, даетъ намъ поводъ охарактеризовать въ общихъ чертахъ заслуги и наиболѣе замѣчательные труды этихъ лицъ. Чрезвычайно сильное вліяніе на развитіе атомистической теоріи, ставшей съ тѣхъ поръ необходимымъ фундаментомъ химической науки, оказали изслѣдованія Гей-Люссака надъ газами и въ особенности неутомимыя изслѣдованія Берцеліуса, направленные путемъ тщательныхъ и разностороннихъ опытовъ къ отысканію надежныхъ основъ для опредѣленія истинныхъ атомныхъ вѣсовъ.

Дэви и Гей-Люссакъ. Ихъ жизнь и дѣятельность.—Дэви относился сначала скептически къ атомистической теоріи своего соотечественника и полагалъ (1809 г.) даже, что первенство въ приѣмненіи этой

¹⁾ В. Г. Воластонъ родился въ 1766 г. (былъ, слѣдовательно, сверстникомъ Дальтона) и умеръ въ 1828 г. Врачъ по специальности, онъ въ скоромъ времени оставилъ медицину и посвятилъ себя изученію физики и химіи; физику онъ обогатилъ чрезвычайно цѣнными наблюденіями, а въ химіи онъ приобрѣлъ извѣстность главнымъ образомъ, благодаря своимъ работамъ надъ платиновыми металлами. Большинство его работъ опубликованы въ *Philosophical Transactions*, а остальныя въ *Annals of philosophy*.

теоріи принадлежит Higgins'у, который еще въ 1789 г. пользовался атомистической гипотезой для объясненія химическихъ фактовъ (въ его сочиненіи: *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories*). Послѣдній дѣйствительно высказалъ нѣкоторые взгляды, которые при поверхностномъ разсмотрѣніи могли казаться сходными со взглядами Дальтона: онъ предполагалъ, именно, что мельчайшія частицы вещества образуютъ химическія соединенія въ простыхъ числовыхъ отношеніяхъ; но эти заключенія были лишены всякой внутренней связи и не основывались на опытахъ. Дэви впоследствии самъ убѣдился, что Higgins никонь образомъ не можетъ быть признанъ основателемъ химической теоріи атомовъ, и всецѣло призналъ заслуги Дальтона.

Гемфри Дэви родился въ 1778 г. Сынъ бѣдныхъ родителей, онъ сдѣлалъ блестящую карьеру, преждевременно прекратившуюся вслѣдствіе его ранней смерти. Его кончинѣ предшествовала продолжительная болѣзнь, которая на цѣлые годы задерживала его творческую дѣятельность. Уже въ 1813 г., имѣя 35 лѣтъ отъ роду, онъ былъ вынужденъ прервать свои научныя занятія и уѣхать для поправленія здоровья на континентъ, главнымъ образомъ въ Италію. Въ 1820 г. онъ вернулся въ Англію, но снова покинулъ ее въ 1827 г. и уже больше туда не возвращался. такъ какъ умеръ на обратномъ пути, въ Женевѣ (1829 г.).

Благодаря личной энергіи, молодой Дэви въ качествѣ помощника хирурга приобрѣлъ столь основательныя свѣдѣнія въ химіи и естественныхъ наукахъ вообще, что онъ 20-ти лѣтъ оказался въ состояніи занять должность химика въ *Pneumatic Institution* въ Бристолѣ; это учрежденіе имѣло цѣлью испытывать разные искусственно получаемыя газы на ихъ фізіологическія, быть можетъ цѣлебныя дѣйствія. Здѣсь Дэви производилъ свои изслѣдованія надъ закисью азота и открылъ опьяняющее и оглушающее дѣйствіе этого газа; далѣе, онъ изслѣдовалъ вліяніе на организмъ другихъ газовъ, напр. водорода и углекислоты, смѣшанныхъ съ азотомъ. Эти опыты доставили ему славу выдающагося экспериментатора. Уже въ 1801 г. онъ состоялъ профессоромъ въ *Royal Institution* въ Лондонѣ, затѣмъ вступилъ въ члены общества *Royal Society*, президентомъ котораго онъ былъ выбранъ въ 1820 г.

Съ первыми тридцатью годами нашего вѣка совпадаютъ наиболѣе замѣчательныя его работы, совершенно преобразовавшія нѣкоторые отдѣлы химіи. Укажемъ лишь на открытіе щелочныхъ металловъ и элементовъ, содержащихся въ земляхъ и изолируемыхъ помощью гальваническаго тока: благодаря этому открытію были признаны сложными соединеніями такія вещества, которыя до тѣхъ поръ считались неразложимыми. Еще болѣе важнымъ результатомъ наблюденій этого рода явилось обнаруженіе

элементарныхъ свойствъ хлора, считавшагося до того времени сложнымъ соединеніемъ. Это обстоятельство повлекло за собою чрезвычайно важныя послѣдствія, выразившіяся въ коренномъ измѣненіи взглядовъ на строеніе кислотъ. Фактъ существованія кислотъ безъ кислорода вызвалъ необходимость существеннаго видоизмѣненія теоріи Лавуазье. Подобными открытіями неимовѣрной важности ознаменованъ весь тотъ періодъ, къ которому относится плодотворная дѣятельность Дэви. Его важнѣйшія экспериментальныя изслѣдованія будутъ разсмотрѣны частью въ послѣдующемъ изложеніи общей исторіи этого періода, частью же въ специальномъ обзорѣ успѣховъ, достигнутыхъ отдѣльными отраслями химической науки.

Своими популярными лекціями, въ особенности тѣми, которыя онъ читалъ въ Board of Agriculture, Дэви въ первомъ десятилѣтіи настоящаго вѣка значительно содѣйствовалъ подъему всеобщаго интереса къ химіи. Онъ также показалъ, въ какой мѣрѣ послѣдняя можетъ и должна идти на встрѣчу запросамъ техники и практической жизни; достаточно напомнить о предохранительной лампѣ, устроенной имъ для защиты рудокоповъ отъ взрыва рудничныхъ газовъ.

Геніальное умѣніе Дэви толковать химическія явленія особенно ярко выразилось въ его стремленіяхъ отыскать взаимную связь между электричествомъ и химическимъ средствомъ, которыя онъ разсматривалъ какъ слѣдствія одной общей причины. Онъ первый, на основаніи остроумно задуманныхъ и мастерски выполненныхъ опытовъ, установилъ электрохимическую теорію ¹⁾ и намѣтилъ, такимъ образомъ, путь къ новой научной области, которая въ послѣдующемъ десятилѣтіи столь тщательно была разработана Берцелиусомъ.

Куда только Дэви ни обращалъ свой экспериментаторскій геній для разрѣшенія химическихъ проблемъ, — онъ всюду достигалъ великихъ результатовъ. Слѣды его работъ отразились и въ болѣе тѣсныхъ областяхъ спеціальнаго изслѣдованія, напр. въ изслѣдованіи аммоніевой амальгамы, фозгена, эйхлорина, іода, твердаго фосфористаго водорода, равнымъ образомъ въ изученіи явленій горѣнія. Его труды всегда оставляли глубокой слѣдъ въ наукѣ.

Съ 1801 года Дэви публиковалъ свои важнѣйшія работы въ *Philosophical Transactions*, а нѣкоторыя другія онъ помѣщалъ въ *Annales de Chimie* и *Journal de Physique*. Изъ немногихъ капитальныхъ его трудовъ ²⁾ наибольшую извѣстность приобрѣла книга:

¹⁾ Электрохимическая теорія сродства Дэви будетъ изложена въ общихъ чертахъ въ одной изъ слѣдующихъ главъ въ связи съ теоріей Берцелиуса.

²⁾ Не лишено интереса сужденіе Берцелиуса о научно-литературной дѣятельности Дэви, выраженное имъ (1831 г.) въ письмѣ къ Велеру (ср. *Ber.* 15, 3166).

Elements of chemical philosophy (1810—1812 гг.), переведенная на нѣмецкій и французскій языки. Послѣ его смерти братъ его, Джонъ Дэви, издалъ полное собраніе его сочиненій.

Въ связи съ выдающимися научными заслугами Дэви особенно привлекательными являются его личныя качества; симпатичныя стороны его благородной натуры особенно рельефно выступаютъ передъ нами изъ дневника, который онъ велъ во время своихъ продолжительныхъ путешествій по Франціи, Германіи и Италіи, равно какъ изъ его писемъ и «вспоминаній», изданныхъ его братомъ. Открытія, сдѣланныя Дэви для блага человѣчества, еще выше поднимаютъ значеніе этого недюжиннаго изслѣдователя.

Историко-критическое отношеніе Дэви къ атомистической теоріи Дальтона уже было указано выше. Хотя онъ въ концѣ концовъ призналъ заслугу Дальтона какъ основателя этой теоріи, но это не мѣшало ему скептически относиться къ выводамъ самой теоріи ²⁾. Дэви не признавалъ атомныхъ вѣсовъ Дальтона: для него они являлись ничѣмъ инымъ, какъ «пропорціональными числами» элементовъ; для опредѣленія же истинныхъ атомныхъ вѣсовъ, по мнѣнію Дэви, не было никакихъ достовѣрныхъ данныхъ. Подобное же осторожное отношеніе къ смѣлымъ спекуляціямъ Дальтона обнаруживалъ еще до Дэви его соотечественникъ Волластонъ, который уже съ 1808 года высказывалъ тотъ взглядъ, что числовыя данныя Дальтона опредѣляютъ не атомные вѣса, а лишь «химическіе эквиваленты» элементовъ. Атомные вѣса Дальтона отрицалъ и Гей-Люссакъ, работы котораго стали оказывать все болѣе глубокое вліяніе на развитіе науки; онъ признавалъ только, что путемъ аналитическихъ и синтетическихъ изысканій можно опредѣлить лишь «отношеніе» элемента («гарротъ»), напр. отношеніе водорода, азота, іода и т. д. къ кислороду.

Гей-Люссакъ, критическаго отношенія котораго къ атомистической теоріи Дальтона мы только что коснулись, чрезвычайно успѣшно содѣйствовалъ, благодаря его важному открытію закона объемовъ, развитію той же теоріи въ степени даже болѣе высокой, нежели онъ самъ склоненъ былъ думать.

Послѣдній жаловался на обремененіе литературными работами, на что Берцеліусъ отвѣтилъ ему слѣдующее: «Если бы Дэви былъ вынужденъ заниматься литературнымъ трудомъ въ такой же мѣрѣ, въ какой теперь приходится вамъ, то я убѣжденъ, что онъ подвинулъ бы химію на цѣлое столѣтіе впередъ; но онъ остался лишь «блестящимъ осколкомъ» именно потому, что у него съ самаго начала не было необходимости одинаково вникать во всѣ отдѣлы науки какъ въ нѣчто цѣлое».

¹⁾ Ср. его Elements of chemical philosophy.

Жозефъ Луи Гей-Люссакъ родился въ 1778 г. въ С. Леонардѣ (Лимузень). Съ 1809 г. онъ состоялъ профессоромъ химіи въ парижской *Ecole polytechnique* (гдѣ самъ учился до 1800 г.) и одновременно занималъ кафедру физики въ Сорбоннѣ; позднѣе, съ 1832 г., онъ занималъ также кафедру общей химіи въ *Jardin des plantes*. Онъ умеръ въ 1850 г. Уже въ юномъ возрастѣ, лишь только Бертолле ввелъ его въ науку, Гей-Люссакъ обратилъ на себя вниманіе современниковъ физическимъ, имѣвшимъ близкое отношеніе къ химіи, изслѣдованіемъ газовъ. Упомянемъ мимоходомъ о его смѣлыхъ воздушныхъ путешествіяхъ, предпринятыхъ имъ совмѣстно съ Био, а съ 1804 г. отдѣльно, и имѣвшихъ цѣлью важныя физическія наблюденія. Особенно великое значеніе имѣли задуманные имъ въ 1805 г. опыты, направленные къ опредѣленію закономерности въ объемныхъ отношеніяхъ газовъ, наблюдаемой при ихъ химическомъ соединеніи.

Ниже будетъ подробнѣе указано, насколько были важны результаты этихъ опытовъ не только для химіи газовъ, но и для всей химической науки вообще. Съ именемъ Гей-Люссака тѣсно связано также открытіе закономерности въ отношеніяхъ между величиною объема газа и температурой; лишь на основаніи закона Гей-Люссака, представляющаго дополненіе къ закону Бойль-Мариотта, оказались возможными надежные результаты при измѣреніи газовъ.

Гей-Люссакъ является образцовымъ естествоиспытателемъ и въ тѣхъ своихъ изслѣдованіяхъ, которыя касаются специальныхъ областей химіи. Съ точностью наблюденій и умѣніемъ толковать ихъ у него была связана удивительная ясность въ изложеніи и выводѣ заключеній: стоитъ только обратить вниманіе на его работы надъ іодомъ и ціаномъ съ ихъ соединеніями, которыя уже сами по себѣ въ состояніи обезпечить за нимъ почетное мѣсто въ ряду наиболѣе выдающихся химиковъ. Возбужденіе, вызванное этими работами, было чрезвычайно велико. Его трактатъ о ціанѣ является краеугольнымъ камнемъ позднѣе разившейся теоріи радикаловъ, ибо ціанъ былъ отмѣченъ Гей-Люссакомъ какъ первый сложный радикаль. Менѣе важныя работы Гей-Люссака тоже носятъ на себѣ печать классичности; таковы, напр., его изслѣдованія надъ соединеніями сѣры, окислами азота и произведенные имъ сообщенія съ Тенаромъ ¹⁾ опыты надъ щелочными металлами. Результатомъ его

¹⁾ Л. И. Тенаръ (Thénard) родился въ 1777 г., былъ ученикомъ Вокелена и Бертолле. Онъ состоялъ профессоромъ въ политехнической школѣ и *College de France* и чрезвычайно успѣшно содѣйствовалъ подъему естественно-научныхъ знаній во Франціи. Его имя неразрывно связано съ именемъ Гей-Люссака; ихъ совмѣстные труды привели къ уясненію многихъ химическихъ явленій и разработкѣ

совмѣстныхъ работъ съ Либихомъ было изслѣдованіе солей гремучей кислоты. Многія его работы заключали въ себѣ зародыши будущихъ важныхъ открытій; такъ, напр., наблюденное имъ дѣйствіе хлора на воскъ впоследствии послужило основаніемъ для изслѣдованія процессовъ замѣщенія. Въ области техники Гей-Люссакъ стремился къ утилизаціи химико-аналитическихъ методовъ. Онъ основалъ титровальный анализъ и введенные имъ аналитическіе методы, теперь усовершенствованные и всюду примѣняемые, значительно подвинули впередъ химическую индустрію. Мы встрѣтимся съ его работами почти во всѣхъ важныхъ областяхъ химическаго изслѣдованія—аналитическаго, теоретическаго, физическаго и техническаго.

Гей-Люссакъ публиковалъ большинство своихъ экспериментальныхъ изслѣдованій въ *Annales de Chimie* ¹⁾, а нѣкоторыя изъ нихъ—въ *Mémoires de la société d'Arçueil* и въ *Comptes rendus*. Изъ его отдѣльно изданныхъ сочиненій заслуживаютъ упоминанія выработанныя имъ. въ качествѣ члена разныхъ техническихъ учреждений, руководства къ изслѣдованію и испытанію продуктовъ торговли, серебряныхъ рудъ и проч.; кромѣ того,—книга: *Recherches physiques et chimiques*, составленная имъ сообща съ Тенаромъ.

Гипотеза Прюта и ея вліяніе.

Періодъ, ознаменованный превосходными работами Дэви и Гей-Люссака, прежде нежели возсіяла въ полномъ блескѣ звѣзда Берцелиуса, долженъ быть отмѣченъ еще однимъ крупнымъ химико-литературнымъ фактомъ,—установленіемъ гипотезы Прюта, оказавшей очень сильное вліяніе на всѣхъ почти химиковъ того времени. Эта гипотеза должна быть отнесена къ тѣмъ факторамъ, которые немало способствовали дискредитированію атомистическаго ученія въ глазахъ выдающихся изслѣдователей того времени. Въ виду такого отрицательнаго вліянія этой гипотезы на дальнѣйшее развитіе атомистической теоріи, она должна быть здѣсь разсмотрѣна, хотя рѣдко какая-либо идея, служившая источникомъ столь важныхъ теоретическихъ воззрѣній, являлась такъ мало обоснованной, какъ эта именно гипотеза.

важныхъ методовъ изслѣдованія.—Особенною извѣстностью пользовался учебникъ Тенара: *Traité de chimie élémentaire*, который, благодаря чрезвычайно удачному распредѣленію научнаго матеріала, приобрѣлъ необыкновенно широкое распространеніе и былъ переведенъ на другіе языки (первое изданіе этой книги появилось въ 1813—1816 гг.). Тенаръ умеръ въ 1857 г., 80-ти лѣтъ отъ роду.

¹⁾ Съ 1816 г. Гей-Люссакъ издавалъ этотъ журналъ сообща съ Араго подъ названіемъ: *Annales de Chimie et de Physique*.

Въ 1815 г. въ трактатѣ ¹⁾ объ отношеніяхъ между атомными вѣсами тѣлъ и плотностью ихъ паровъ, а еще опредѣленіе въ другомъ трактатѣ (1816) по тому же вопросу ²⁾, анонимный авторъ высказалъ мысль, что атомные вѣса элементовъ, отнесенные къ водороду какъ единицѣ, могутъ быть выражены цѣлыми числами и составляютъ, слѣдовательно, кратныя атомнаго вѣса легчайшаго изъ элементовъ ³⁾. Отсюда вытекала сама гипотеза Прюта, оказавшагося авторомъ двухъ названныхъ трактатовъ, что водородъ можетъ быть разсматриваемъ какъ первоначальная матерія, изъ котораго, путемъ разнаго рода конденсаціи, образуются всѣ другіе элементы. Эта столь легко высказанная мысль, основанная на несовершенныхъ опытахъ другихъ изслѣдователей ⁴⁾, показалась крайне заманчивой даже выдающимся химикамъ не только тогдашнихъ, но и позднѣйшихъ временъ. Еще до обнаруженія двухъ названныхъ трактатовъ другъ Дальтона, Томсонъ, указывалъ, что, согласно опредѣленіямъ его и другихъ изслѣдователей, атомные вѣса нѣкоторыхъ элементовъ представляютъ кратныя числа атомнаго вѣса кислорода. Нѣсколько лѣтъ спустя онъ повторилъ свои утверженія, несмотря на то, что данныя, найденныя тѣмъ временемъ Берцеліусомъ и значительно отличавшіяся отъ полученныхъ Томсономъ, сильно поколебали достовѣрность указаній послѣдняго. Томсонъ сталъ жертвой своего предубѣжденія: онъ зашелъ настолько далеко, что готовъ былъ усматривать въ гипотезѣ Прюта основной законъ химіи.

Хотя Берцеліусъ, а за нимъ Тёрнеръ и другіе доказали несостоятельность гипотезы Прюта, тѣмъ не менѣе нѣкоторые изслѣдователи склонялись въ ея пользу. Л. Гмелинъ въ своемъ учебникѣ химіи (1827) выражалъ атомные вѣса элементовъ цѣлыми числами, на что у него не было никакого основанія, въ виду уже обнаруженныхъ классическихъ изслѣдованій Берцеліуса. Еще позднѣе, въ 1840 г., эту гипотезу склонны были признать Дюма и Стась, опредѣлившіе съ большою точностью атомные вѣса углерода, кислорода, хлора и кальція; равнымъ образомъ за эту гипотезу высказывались Эрдманъ и Маршанъ, производившіе многочисленныя изслѣдованія въ томъ же направленіи. Но въ ско-

¹⁾ Annals of Philos. 6, 321.

²⁾ Ann. of Philos. 7, 111.

³⁾ Этотъ авторъ совершенно произвольно мѣнялъ величины атомныхъ вѣсовъ, такъ что онѣ выходили у него не только цѣлыми числами, но и разность ихъ была постоянная, какъ можно видѣть изъ слѣдующаго примѣра:

кальцій 20,	жѣлѣзо 28,	хлоръ 36,
натрій 24,	цинкъ 32,	калій 40.

⁴⁾ Прютъ былъ впрочемъ и самостоятельно производилъ лишь немногіе, къ тому же не особенно тщательные опыты.

ромъ времени шаткость этой гипотезы была обнаружена тѣмъ же Стасомъ, а также Мариньякомъ. Увлечение многихъ химиковъ подобной идеей, ведущей къ черезчуръ смѣлымъ заключеніямъ, способствовало, какъ уже выше замѣчено, дискредитированію атомистической теоріи въ глазахъ нѣкоторыхъ здравомыслящихъ изслѣдователей. Подобно Дэви и Гей-Люссаку, которые, впрочемъ, не специально занимались изслѣдованіемъ вопроса объ атомныхъ вѣсахъ, Берцеліусъ былъ совершенно свободенъ отъ указанныхъ предразсудковъ. Онъ всецѣло предался этимъ вопросамъ и его взгляды на нихъ пользовались поэтому особеннымъ авторитетомъ. Твердо и непоколебимо, не увлекаясь заманчивой простотой закона Прюта, онъ стремился къ намѣченной цѣли,—правильному, исключительно на опытахъ основанному опредѣленію атомныхъ вѣсовъ и упростила своими мастерскими работами пошатнувшееся было зданіе атомистической теоріи.

Берцеліусъ. Обзоръ его работъ.

Жизнь этого великаго изслѣдователя, который, пожалуй, болѣе кого либо другого разработалъ и обогатилъ химию въ ея важнѣйшихъ частяхъ, представляла собою ровное, безмятежное существованіе истиннаго ученаго. Въ своихъ работахъ онъ руководствовался одной общей, много въ себѣ заключающей идеей, — тщательно изслѣдовать составъ химическихъ соединений и установить тѣ законы, по которымъ они образуются.

Яковъ Берцеліусъ родился 29-го августа 1779 г. въ маленькомъ шведскомъ мѣстечкѣ Вестерлеза, гдѣ отецъ его состоялъ школьнымъ учителемъ. Склонность къ химіи появилась въ немъ очень рано, но его намѣреніе посвятить себя (въ Упсалѣ) изученію этой науки осуществилось лишь съ большими трудностями и послѣ многихъ разочарованій. Его учителя, Афцеліусъ и Экебергъ, ни лекціями, ни руководствомъ не умѣли придать наукѣ тотъ интересъ, который имѣлъ въ виду Берцеліусъ. Такимъ образомъ мы видимъ его изучающимъ медицину, хотя онъ не упускалъ изъ виду и химию, какъ вспомогательную къ ней науку. Его первыя работы, въ особенности изслѣдованія, произведенныя имъ сообща съ Гизингеромъ надъ дѣйствіемъ гальваническаго тока на соли, доставили ему извѣстность въ его маленькомъ отечествѣ, такъ что въ 1802 г. онъ былъ назначенъ въ Стокгольмѣ адъюнктомъ по кафедрѣ медицины, ботаники и фармаціи, а пять лѣтъ спустя—профессоромъ медицины и фармаціи. Въ 1815 г. онъ занялъ кафедру химіи во вновь открытомъ медико-хирургическомъ институтѣ въ Стокгольмѣ. Свои лекціи, носившія, въ силу укоренившихся обычаевъ, исключительно теорети-

ческий характеръ, Берцеліусъ умѣлъ оживлять помощью соотвѣтствующихъ экспериментовъ. Его крайне скудно обставленная лабораторія дала ему однако возможность производить самые точные опыты для прочнаго обоснованія ученія о химическихъ отношеніяхъ. Изъ его маленькой лабораторіи выходили многочисленныя изслѣдованія, производившіяся въ большинствѣ случаевъ имъ однимъ и лишь изрѣдка сообща съ его наиболѣе даровитыми учениками. О результатахъ учебной дѣятельности Берцеліуса свидѣлствуютъ имена его учениковъ, изъ которыхъ заслуживаютъ упоминанія: Генрихъ и Густавъ Розе, Мичерлихъ, Велеръ, Хр. Гмелинъ, Магнусъ, Мозандеръ.

Въ 1818 г. онъ былъ назначенъ постояннымъ секретаремъ Стокгольмской академіи, къ которой принадлежалъ съ 1808 года. Въ 1832 г. Мозандеръ перенялъ его профессуру и Берцеліусъ съ того времени посвятилъ себя научно-литературной дѣятельности. Результаты этой дѣятельности были столь плодотворны, что въ этомъ отношеніи съ Берцеліусомъ едва ли можетъ сравниться кто либо изъ химиковъ до и послѣ него. Онъ умеръ 7-го августа 1848 года. Въ 1818 г. король Карлъ XIV возвелъ Берцеліуса въ дворянское достоинство, а въ 1835 г. наградилъ его баронскимъ титуломъ.

Краткій и вмѣстѣ съ тѣмъ полный обзоръ научныхъ трудовъ Берцеліуса очень труденъ, ибо эти труды при крайнемъ ихъ многообразіи не только касаются всѣхъ главныхъ частей химіи, но и проникаютъ въ ихъ глубь, давъ начало многимъ важнымъ преобразованіямъ. Проявивъ себя въ теченіе первыхъ семи лѣтъ своей дѣятельности въ качествѣ искуснаго наблюдателя въ различныхъ областяхъ науки вообще и химико-физиологической въ частности, Берцеліусъ съ 1807 г. направилъ свою дѣятельность къ болѣе высокой цѣли. Съ тѣхъ поръ онъ посвятилъ всѣ свои силы тщательному изслѣдованію химическихъ отношеній и вмѣстѣ съ тѣмъ разработкѣ атомистическаго ученія. Последнее, впрочемъ, въ то время, когда онъ началъ свои работы надъ количественными отношеніями при соединеніи элементовъ, было ему еще неизвѣстно. Къ первымъ изслѣдованіямъ въ этомъ направленіи его побудили сочиненія І. В. Рихтера, за тѣмъ открытія Дэви, прежде нежели были опубликованы работы Дальтона, приведшія къ установленію атомистической теоріи. Какимъ именно образомъ Берцеліусъ собственными силами, совершенствованіемъ аналитическихъ методовъ, умѣлымъ толкованіемъ своихъ и чужихъ опытовъ, вывелъ ученіе объ отношеніяхъ, какимъ именно путемъ онъ нашелъ правильный способъ точнаго опредѣленія атомныхъ вѣсовъ,—все это будетъ подробно изложено въ слѣдующей главѣ.

Здѣсь мы вкратцѣ укажемъ на то, что онъ обогатилъ аналитиче-

скую химию новыми методами. Последніе представляли необходимое вспомогательное орудіе для достиженія его главной цѣли, такъ какъ исключительно путемъ точнаго анализа могла быть доказана полная законмѣрность отношеній въ химическихъ соединеніяхъ. Но Берцелиусъ обогатилъ не одну эту часть химіи: точный анализъ далъ ему возможность открыть и другія области въ наукѣ. Его первый опытъ изученія состава минеральныхъ тѣлъ на основаніи атомистической теоріи, т. е. при помощи закона кратныхъ отношеній, относится еще къ 1812 г.; установленіемъ химической минеральной системы онъ вызвалъ чрезвычайно сильное движеніе въ научномъ мірѣ. Еще важнѣе были его старанія доказать подчиненность органическихъ соединеній тому же закону кратныхъ отношеній, — что ему вполне удалось: внося существенныя улучшенія въ анализъ органическихъ тѣлъ, онъ уже въ 1814 г. сумѣлъ доказать, что между составными частями органическихъ кислотъ и ихъ солей существуютъ простыя атомистическія отношенія. Такимъ образомъ атомистическое ученіе являлось путеводной звѣздой для Берцелиуса и всей химической науки.

Причину соединенія элементовъ въ опредѣленныхъ отношеніяхъ Берцелиусъ усматривалъ въ электрической полярности, свойственной атомамъ. Его электрохимическая теорія, выработанная на основаніи этого предположенія, равно какъ дуалистическая система, составляющая прямое слѣдствіе этой теоріи, будутъ подробно рассмотрѣны ниже въ связи съ другими подобными же попытками, направленными къ объясненію явленій химическаго срoдства.

Основой для умозрѣній Берцелиуса служили опыты, благодаря которымъ, въ связи съ систематическимъ наблюденіемъ химическихъ свойствъ простыхъ и сложныхъ тѣлъ, онъ прямо изумительнымъ образомъ обогащалъ важнѣйшія области науки.

Изъ его многочисленныхъ изслѣдованій надъ неорганическими тѣлами особенное вниманіе обращаютъ на себя его работы надъ селеномъ какъ классическій образецъ изслѣдованія, не уступающій по своимъ достоинствамъ работѣ Гей-Люссака надъ іодомъ. Не менѣе важны его превосходныя изслѣдованія надъ синеродистыми соединеніями желѣза, сульфосолями, соединеніями фтора и проч. Всѣ его экспериментальныя работы носятъ на себѣ печать оригинальности ихъ изслѣдователя, который хотя и не обладалъ, напр., той открывательской энергіей, каковая присуща была Дэви, тѣмъ не менѣе, благодаря строго методическому способу изслѣдованія и крайне добросовѣстному наблюденію, пришелъ къ самымъ замѣчательнымъ результатамъ.

Работы Берцелиуса въ области органической химіи

уступают выше перечисленнымъ, но стоитъ только вспомнить объ открытіи имъ виноградной кислоты и важномъ выясненіи факта ея изомеріи съ винной, чтобы убѣдиться въ немаловажности результатовъ, достигнутыхъ имъ и въ этой области. Примѣнивъ основные законы атомистической теоріи къ органическимъ тѣламъ, онъ попытался сдѣлать то же самое и относительно своихъ электрохимическихъ и дуалистическихъ возрѣній. Но его стремленія упростить такимъ путемъ запутанныя отношенія не имѣли успѣха: хотя его теорія радикаловъ держалась довольно долго, но въ концѣ концовъ она не могла устоять противъ напора унитарной системы и рухнула.

Работы Берцелиуса въ области минералогической и физиологической химіи были чрезвычайно важны, въ особенности первыя, послужившія исходнымъ пунктомъ для совершенно новыхъ взглядовъ и направлений.

Незаурядное творчество и трудолюбіе Берцелиуса сказывались не въ однихъ только экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ, но и въ его педагогической дѣятельности, выражавшейся какъ въ личномъ общеніи съ учениками, такъ и путемъ печатнаго слова. Въ его мало виѣстительную лабораторію стекались изъ близкихъ и дальнихъ странъ молодые люди, въ большинствѣ случаевъ уже обладавшіе солидными химическими познаніями, и, обогатившись научнымъ опытомъ, распространяли его ученія въ болѣе широкихъ кругахъ. Въ особенно большомъ количествѣ съѣзжались къ нему любознательные ученики изъ Германіи, гдѣ условія того времени еще мало благоприятствовали производству химико-практическихъ работъ. Эти именно лица стали впослѣдствіи самыми горячими послѣдователями его школы и распространителями его идей.

Его научно-литературная дѣятельность особенно яркимъ и блестящимъ образомъ выразилась въ его учебникѣ химіи ¹⁾, выдержавшемъ пять изданій, изъ которыхъ каждое выходило въ совершенно новомъ, переработанномъ видѣ. Въ этой книгѣ соединялась присущая автору глубина мысли съ ясностью изложенія и точностью выраженій. Берцелиусъ не ограничивался однимъ голымъ сообщеніемъ извѣстныхъ фактовъ, а трезво и безпартійно критически обсуждалъ тѣ опыты, которые произво-

¹⁾ Эта книга впервые появилась на шведскомъ языкѣ (1808—1818) въ трехъ томахъ. Второе изданіе вышло въ четырехъ томахъ (1825—1831) и переведено на нѣмецкій языкъ Велеромъ. Слѣдующія изданія той же книги выходили уже только на нѣмецкомъ языкѣ: третье (4 тома, 1833—1835) и четвертое (4 тома, 1835—1841) изданія переведены Велеромъ „съ шведской рукописи автора“, а пятое „оригинальное“ изданіе въ пяти томахъ (1843—1848) издано Берцелиусомъ при сотрудничествѣ Велера.

дѣлись для уясненія этихъ фактовъ. Въ теченіе послѣдующихъ десятилѣтій учебникъ Берцелиуса служилъ недостижимымъ образцомъ для появлявшихся за нимъ руководствъ.

Многосторонность и трудолюбіе Берцелиуса съ особенной яркостью проявлялись въ «Сообщеніяхъ объ успѣхахъ физики и химіи»¹⁾, которыя онъ ежегодно издавалъ на шведскомъ языкѣ, начиная съ 1821 г. вплоть до его смерти (всего было 27 томовъ). Задача этого ежегодника заключалась въ разборѣ всѣхъ обнародованныхъ изслѣдованій въ области двухъ названныхъ наукъ и она выполнялась Берцелиусомъ съ необыкновеннымъ усердіемъ и талантомъ. Къ работамъ, близко граничившимъ съ его областью, онъ относился особенно критически, а по временамъ его сужденія были даже нѣсколько пристрастны. Несмотря на такого рода недостатки, этотъ ежегодникъ Берцелиуса былъ и остается незамѣнимымъ источникомъ для сужденія о періодическихъ теченіяхъ и колебаніяхъ въ химической наукѣ.

Свои экспериментальныя изслѣдованія Берцелиусъ обыкновенно публиковалъ на шведскомъ языкѣ въ Протоколахъ Стокгольмской академіи; большинство изъ нихъ затѣмъ переводилось на нѣмецкій, французскій и англійскій языки и помѣщалось въ *Annales de Gildberta*, *Poggendorff* или *Libicha*, въ *Annales de Chimie*, *Annals of Philosophy* и проч. Касательно изложенія, эти доклады Берцелиуса отличались такими же достоинствами, какъ его учебникъ.

Выдающіяся особенности Берцелиуса какъ образцоваго естествоиспытателя вытекаютъ изъ вышеприведенной характеристики его работъ: основательность и терпѣніе во всѣхъ предпринятыхъ изысканіяхъ, точность въ наблюденіяхъ и умѣніе комбинировать и толковать ихъ, твердая, нерушимая вѣра въ результаты опыта и непоколебимая убѣжденность въ безошибочности принятыхъ заключеній,—таковы были свойства этого великаго изслѣдователя.

Въ немъ было особенно развито стремленіе къ удержанію всего хорошаго, когда-либо сообщеннаго наукѣ. Онъ заходилъ въ своемъ научномъ консерватизмѣ настолько далеко, что въ каждомъ нововведеніи, подвергавшемъ сомнѣнію какіе-либо испытанные и полезные научные взгляды, готовъ былъ усматривать опасность, грозящую правильному ходу развитія науки. Этимъ и объясняется его упорное сопротивленіе нѣкоторымъ новымъ научнымъ взглядамъ, которые онъ въ концѣ концовъ все-таки долженъ былъ признать. Его великія научныя заслуги въ дѣлѣ

¹⁾ Этотъ ежегодникъ издавался въ нѣмецкомъ переводѣ Велеромъ (первые три выпуска—Х. Г. Гмелиномъ).

развитія химіи нисколько не умаляются отъ этой особенности, являющейся слѣдствіемъ ясно выраженнаго въ его характерѣ чувства законности; напротивъ того, осмысленно придерживаясь уже испытанныхъ научныхъ возрѣній, Берцеліусъ устранялъ много путаницъ и заблужденій, къ которымъ вѣроятно вели бы оспаривавшіеся имъ новые взгляды, если бы они были приняты въ наукѣ безъ всякихъ ограниченій.

Онъ ничего не имѣлъ противъ здоровой, правильной реформы науки, но противъ всего насильственнаго, по его понятіямъ революціоннаго, онъ боролся всѣми средствами: онъ не останавливался передъ самой рѣзкой полемикой ¹⁾, если только дѣло касалось такого вопроса, отстаиваніе котораго онъ считалъ необходимымъ. Всестороннюю и прекрасную характеристику Берцеліуса далъ его ученикъ. Генрихъ Розе, въ рѣчи, посвященной его памяти ²⁾. Въ заключеніе этой рѣчи Розе говоритъ (стр. 59): «Что особенно привлекало къ Берцеліусу всякаго, имѣвшего счастье быть съ нимъ продолжительное время въ близкомъ общеніи,—это только отчасти его мощный геній, искры котораго освѣщали всѣ его работы, только отчасти изумительная ясность и полнота идей, безпримѣрная тщательность и необыкновенное трудолюбіе, наложившее на всѣ его работы печать высокаго совершенства; главнымъ же образомъ онъ привлекалъ сердца,—и въ этомъ согласится со мною всякій, знавшій его близко,—готовностью жертвовать собою ради другихъ, благородной дружбой, которую онъ выказывалъ всѣмъ ее заслужившимъ, крайнимъ безкорыстіемъ, высокою добросовѣстностью, справедливостью въ оцѣнкѣ чужихъ заслугъ,—словомъ, всѣми свойствами, присущими честной, благородной натурѣ» ³⁾. Закончимъ настоящую главу слѣдующими словами Генриха Розе, которыми онъ въ краткихъ чертахъ рисуетъ дѣятельность своего учителя: «Если человекъ, одаренный необыкновеннымъ изслѣдовательскимъ талан-

¹⁾ Полемика Берцеліуса противъ Дюма, Лорана, Либиха и др. настолько несправедливо оцѣнена многими, что и вся его научная дѣятельность выставлена въ ложномъ свѣтѣ. Въ особенности младшее химическое поколѣніе, вскорѣ послѣ его смерти, забыло про его великія заслуги передъ наукой. Къ сожалѣнію, даже въ сочиненіяхъ новаго времени, трактующихъ о развитіи химическихъ теорій, попадаются насмѣшливыя замѣчанія о нѣкоторыхъ ошибочныхъ взглядахъ Берцеліуса.

²⁾ Читана въ публичномъ засѣданіи Берлинской академіи 3 іюля 1851 г.

³⁾ Недавно обнародованная переписка между Берцеліусомъ и Либихомъ. обнимающая періодъ 1831—1845 гг., самымъ краснорѣчивымъ образомъ подтверждаетъ характеристику Берцеліуса, данную Генрихомъ Розе. Эта книга, изданная въ 1893 г. внукомъ Либиха, I. Каррьеромъ, является однимъ изъ важнѣйшихъ вкладовъ въ исторію химіи того времени и будетъ оказывать немалыя услуги въ смыслѣ выясненія не однихъ только личностей Берцеліуса и Либиха, но и другихъ выдающихся химиковъ, равно какъ важныхъ научныхъ фактовъ.

томъ, обогащаетъ все отдѣлы науки самыми важными химическими фактами, выказываетъ себя одинаково блестящимъ образомъ какъ въ эмпирической, такъ и въ умозрительной области изслѣдованія, все обнимаетъ философскимъ умомъ, собираетъ въ систему отдѣльные факты, даетъ имъ надлежащее освѣщеніе и представляетъ ихъ міру въ формѣ законченнаго и критически отдѣланнаго научнаго зданія, если, наконецъ, онъ является образцовымъ учителемъ теоріи и практики для широкаго круга любознательныхъ учениковъ.—то такой человѣкъ отвѣчаетъ въ своей наукѣ самымъ широкимъ требованіямъ въ столь высокой степени, что долженъ служить блестящимъ примѣромъ на долгія времена».

Упроченіе ученія о химическихъ отношеніяхъ и разработка атомистической теоріи Берцеліусомъ. Участіе Гей-Люссана, Дюлонга и Пти, Мичерлиха.

Уже въ предыдущей главѣ мы обращали вниманіе на то обстоятельство, что Берцеліусъ считалъ своей жизненной задачей изслѣдованіе химическихъ отношеній и законовъ, которымъ они подчинены. Исходнымъ пунктомъ для его опытовъ и сдѣланныхъ изъ нихъ выводовъ служили соединенія кислорода. Этотъ элементъ вообще являлся центральнымъ пунктомъ, около котораго со временъ Лавуазье сосредоточивалась почти вся химія. Уже своими первыми изслѣдованіями, опубликованными въ 1810 г. на шведскомъ, а съ 1811 г. на нѣмецкомъ языкѣ (Анналы Гильберта, томы 37, 38, 40), Берцеліусъ доставилъ вѣскія доказательства въ пользу того взгляда, что въ кислородныхъ соединеніяхъ элементовъ существуютъ химическія, по преимуществу кратныя отношенія.

Принимая во вниманіе, что Берцеліусъ былъ предоставленъ однѣмъ лишь собственнымъ силамъ при выполненіи этихъ грандіозныхъ работъ и связанныхъ съ ними изслѣдованій, для которыхъ ему приходилось изобрѣтать совершенно новые методы,—мы поймемъ то изумленіе, съ какимъ современники Берцеліуса относились къ его трудамъ ¹⁾. Берцеліусъ,

¹⁾ Многія мѣста въ сочиненіяхъ Берцеліуса свидѣтельствуютъ о томъ, что онъ считалъ прочное обоснованіе ученія о химическихъ отношеніяхъ и связанное съ нимъ опредѣленіе атомныхъ вѣсовъ и конституціи химическихъ соединеній величайшей задачей своей жизни. Приведемъ здѣсь его подлинныя слова, гдѣ онъ разсказываетъ, какъ онъ былъ побужденъ къ этимъ работамъ несовершенствомъ опытовъ, сдѣланныхъ въ томъ же направленіи до него. „Путемъ новыхъ опытовъ я скоро убѣдился, что въ числовыхъ данныхъ Дальтона не было той точности, какая требовалась для практическаго примѣненія его теоріи. Я сознавалъ необходимость точнаго опредѣленія атомныхъ вѣсовъ возможно большаго количества элементовъ, въ особенности наипаче встрѣчающихся, а также отысканія тѣхъ отношеній, въ которыхъ соединяются сложные атомы, напр. въ соляхъ, анализомъ которыхъ я зани-

какъ истинный естествоиспытатель, умѣлъ переходить отъ частнаго къ общему; онъ собиралъ сначала единичные факты, говорившіе въ пользу атомистической теоріи, а затѣмъ сводилъ ихъ въ одну общую систему. Сюда относилось, напр., доказательство, что отношеніе сѣры къ металламъ въ сульфидахъ такое же, какъ въ соответствующихъ сѣрнокислыхъ соляхъ, что въ соляхъ вообще существуютъ простыя отношенія между количествами основанія, кислоты и воды и мн. др.

Въ 1812 — 1816 гг. Берцелиусъ изслѣдовалъ степени окисленія шпиниства извѣстныхъ тогда металловъ и металлоидовъ. Установленіемъ состава онъ неопровержимо доказалъ справедливость закона кратныхъ отношеній. Несмотря на то, что онъ по временамъ исходилъ изъ ошибочныхъ предположеній, думая, напр., что хлоръ и аммиакъ содержатъ кислородъ, онъ умѣлъ однако получать главные результаты своихъ опытовъ свободными отъ всякихъ неточностей и ошибокъ.

Особенную важность для правильнаго развитія атомистической теоріи представляли связанныя съ вышеуказанными работами стремленія Берцелиуса находить относительные атомные вѣса элементовъ и сложныхъ тѣлъ, на основаніи анализа химическихъ соединеній. Крайняя осторожность и тонкое чутье помогли ему найти точку опоры для разрѣшенія столь трудной задачи. Уже въ одной изъ первыхъ его работъ ¹⁾ мы находимъ сообщеніе о «законѣ кислорода», по которому количество кислорода кислоты въ соли находится въ простѣйшемъ числовомъ отношеніи къ количеству кислорода основанія, — это опытный законъ, которымъ Берцелиусъ главнымъ образомъ руководствовался при опредѣленіяхъ вѣкоторыхъ атомныхъ вѣсовъ. Законы, установленные Дальтономъ съ цѣлью нахождения количества атомовъ въ составныхъ частяхъ химическихъ соединеній, Берцелиусъ вполне справедливо назвалъ произвольными; таково, напр., предположеніе Дальтона, будто отношеніе атомовъ двухъ элементовъ, дающихъ соединеніе только одного типа, должно быть 1 : 1. Самъ Берцелиусъ тоже по временамъ бывалъ вынужденъ исходить изъ наиболѣе простыхъ предположеній, но онъ напрягалъ всѣ свои усилія.

мался и раньше. Безъ этой работы заря новой теоріи не могла смѣниться днемъ. Мнѣ предстояла такимъ образомъ одна изъ важнѣйшихъ задачъ химическаго изслѣдованія, къ исполненію которой я приступилъ съ неутомимымъ рвеніемъ. Многие наиболѣе важные атомные вѣса я въ теченіе продолжительныхъ промежутковъ времени подвергалъ тщательной провѣркѣ помощью усовершенствованныхъ методовъ изслѣдованія. Послѣ десятилѣтнихъ работъ, опубликованныхъ въ научныхъ журналахъ, я приобрѣлъ возможность составить въ 1818 г. таблицу, содержащую вычисленные мною атомные вѣса около 2000 простыхъ и сложныхъ тѣлъ». (Учебникъ химіи III, 1161, 5 изд.).

¹⁾ Gilbert's Annalen 39, 161.

чтобы отыскивать имъ подтвержденіе. Таково, напр., его мнѣніе, что одинъ атомъ элемента А способенъ соединяться съ 1, 2, 3, 4 атомами другого элемента В. Менѣ простые отношенія $2 A : 3 B$ или $2 A : 5 B$ были приняты Берцеліусомъ лишь позднѣе, съ 1819 г., а внѣ сомнѣнія они поставлены имъ только въ 1827 году. •

Основываясь на подобныхъ положеніяхъ, включая сюда даже точно выраженный «законъ кислорода», Берцеліусъ на столько же мало подвинулъ бы впередъ вопросъ о количествѣ элементарныхъ атомовъ въ соединеніи, какъ и Дальтонъ съ его непосредственными послѣдователями, если бы онъ не догадался воспользоваться важнымъ открытіемъ Гей-Люссака, — закономъ объемовъ, для разрѣшенія стоявшихъ на очереди вопросовъ. Этотъ законъ далъ ему возможность выяснитъ сущность простѣйшихъ отношеній, въ которыхъ соединяются разные элементы; основываясь на немъ, Берцеліусъ былъ уже въ состояніи довести до конца первый рядъ своихъ экспериментальныхъ работъ. Его «Опытъ теоріи химическихъ отношеній и химическихъ дѣйствій электричества» впервые былъ изданъ на шведскомъ языкѣ, въ 1819 г.—на французскомъ, а въ слѣдующемъ 1820 г. на нѣмецкомъ (въ обработкѣ К. А. Влѣде). Въ этомъ весьма цѣнномъ для исторіи химіи трудѣ Берцеліусъ развивалъ свои взгляды на атомистическую теорію и идеи объ отношеніяхъ между химическимъ сродствомъ и электрической полярностью тѣлъ. Здѣсь весьма ясно выразился его дуалистическій методъ толкованія. Онъ создалъ для своей системы новый языкъ и новую формулировку. Особенно важными, въ смыслѣ систематизаціи результатовъ его изслѣдованій, являлись изданныя имъ таблицы атомныхъ вѣсовъ элементовъ и соединеній, заключавшія въ себѣ данныя почти для 2000 тѣлъ. Чтобы уяснитъ себѣ мотивы, которыми Берцеліусъ руководствовался при выборѣ этихъ данныхъ, мы раньше всего должны ознакомиться съ закономъ объемовъ, ибо послѣдній, какъ уже замѣчено, не только привелъ Берцеліуса къ важнымъ заключеніямъ, но и послужилъ основой для всей его системы атомныхъ вѣсовъ съ самаго начала его работъ.

Вліяніе закона объемовъ на атомистическую теорію.

Къ наиболѣе выдающимся трудамъ Гей-Люссака относится изслѣдованіе, опубликованное имъ въ 1808 г. въ *Memoires de la société d'Arcueil* 2, 207 ¹⁾. Замѣтивъ еще тремя годами раньше сообщая съ

¹⁾ Благодаря изданію В. Оствальда; *Klassiker der exakten Wissenschaften*, знакомство съ этими работами Гей-Люссака и Гумбольдта, равно какъ съ вышерассмотрѣнными изслѣдованіями Дальтона и Дэви, стало доступнымъ болѣе широкимъ кругамъ.

А. л. Гумбольдтомъ тотъ фактъ, что для образованія воды необходимы ровно два объема водорода и одинъ объемъ кислорода, Гей-Люссакъ путемъ разностороннихъ опытовъ доказалъ, что такія же простыя объемныя отношенія наблюдаются во всѣхъ газахъ, вступающихъ въ химическое соединеніе, и что газообразные продукты тоже находятся въ простѣйшихъ объемныхъ отношеніяхъ къ ихъ составляющимъ. Онъ доказалъ это, напр., на образованіи двухъ объемовъ углекислоты изъ двухъ объемовъ окиси углерода и одного объема кислорода, на соединеніи въ равныхъ объемныхъ отношеніяхъ водорода съ хлоромъ и амміака съ хлористымъ водородомъ. Онъ констатировалъ несомнѣнный фактъ, что два объема амміака образуются изъ трехъ объемовъ водорода и одного объема азота, что два объема пара сѣрной кислоты (безводной) состоятъ изъ двухъ объемовъ сѣрнистой кислоты и одного объема кислорода. Нѣкоторыя изъ этихъ закономерностей онъ могъ вывести изъ опытовъ другихъ исследователей, напр. Дальтона, Дэви, Вокелена, которые въ своихъ работахъ надъ газовыми соединеніями довольно точно опредѣляли ихъ объемы, не подозрѣвая однако того закона, который лежалъ въ основѣ этихъ соединеній.

Изъ вышеуказанныхъ опытовъ Гей-Люссакъ, уже раньше склонный, на основаніи одинаковаго отношенія газовъ къ измѣненіямъ давленія и температуры, судить объ одинаковости ихъ молекулярнаго состава, вывелъ слѣдующій важный законъ: вѣса одинаковыхъ объемовъ простыхъ и сложныхъ газовъ, т. е. ихъ плотности, пропорціональны ихъ эмпирически найденнымъ «соединительнымъ вѣсамъ» или рациональнымъ кратнымъ этихъ величинъ. Въ этомъ законѣ впервые нашла себѣ ясное выраженіе та древняя идея, что природа отвела соединеніямъ опредѣленные отношенія въ вѣсѣ и мѣрѣ, *pondere et mensura*.

Гей-Люссакъ раньше самъ имѣлъ въ виду привести найденный имъ объемный законъ въ связь съ атомистической теоріей; онъ даже усматривалъ въ этомъ законѣ цѣнное подспорье для названной теоріи. Но онъ оказался не въ состояніи устранить нѣкоторыя возникшія при этомъ затрудненія, несмотря на всю простоту найденныхъ имъ объемныхъ отношеній; поэтому онъ остался при своей эмпирической точкѣ зрѣнія. Уже Авогадро ¹⁾ въ 1811 г. высказалъ весьма вѣроятное предположеніе,

¹⁾ Journ. de Phys. 73, 58.—В. Оствальдъ издалъ въ *Klassiker der exakten Wissenschaften* также этотъ трактатъ Авогадро (подъ № 8).—Амадео Авогадро родился въ 1776 г.; онъ былъ профессоромъ физики въ Туринѣ, гдѣ и умеръ въ 1856 г.

что въ одинаковыхъ объемахъ разныхъ газовъ содержится одинаковое количество мельчайшихъ частицъ, но эти частицы даже въ простыхъ газахъ не неразложимы, а состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ. Изъ такого предположенія слѣдовало, что массы мельчайшихъ газовыхъ частицъ, т. е. ихъ молекулярныя вѣса, должны быть пропорціональны плотностямъ газовъ. Авогадро назвалъ эти самостоятельныя частицы *molécules intégrantes*, а составляющія ихъ части (по нашему атомы) *molécules élémentaires*. Не смотря на всю важность этихъ идей и легкость, съ которою при ихъ помощи можно было свести объемы газовъ на атомы и обратно, здравый смыслъ этихъ умозрѣній оставался тогда почти незамѣченнымъ. Поводомъ къ такому несправедливому пренебреженію отчасти послужило то обстоятельство, что Авогадро слишкомъ смѣло обобщалъ свою гипотезу и распространялъ ее также на тѣла нелетучія, не приводя никакихъ новыхъ фактовъ для ея подтвержденія.

Хотя слѣдствія, выведенныя Авогадро изъ закона объемовъ Гей-Люссака, прошли тогда незамѣченными, тѣмъ не менѣе плоды этого закона оказались очень важными для атомистической теоріи. Самъ Дальтонъ, впрочемъ, относился къ результатамъ опытовъ Гей-Люссака отрицательно и даже сомнѣвался въ ихъ правдивости; его соотечественники Томсонъ и Дэви тоже не обращали должнаго вниманія на значеніе объемнаго закона для атомистическаго ученія и потому, пользуясь объемными отношеніями газовъ для опредѣленія ихъ состава, они часто приходили къ невѣрнымъ результатамъ; такъ, напр., они заключили, что объемъ водорода содержитъ лишь половину того количества атомовъ, какое содержится въ равномъ ему объемѣ кислорода.

Берцеліусъ усматривалъ въ объемномъ законѣ удачное подтвержденіе атомистической теоріи и руководствовался имъ въ своихъ воззрѣніяхъ на количество атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ и вмѣстѣ съ тѣмъ на величину атомныхъ вѣсовъ. Въ его теоріи объемовъ тѣлъ замѣтна попытка связать этотъ законъ съ атомистической теоріей. Въ двухъ статьяхъ по этому вопросу ¹⁾ онъ опредѣленно и убѣдительно изложилъ атомистическое ученіе въ томъ видѣ, въ какомъ оно сложилось у него подъ влияніемъ объемнаго закона. Онъ исходилъ изъ того предположенія, что во всякомъ простомъ тѣлѣ, переведенномъ въ газообразное состояніе, одинъ объемъ соотвѣтствуетъ одному же атому; онъ назвалъ поэтому такія мельчайшія частицы *объемными атомами*. Тамъ, гдѣ это было возможно, онъ старался измѣрять объемныя величины соединяющихся веществъ и опредѣлялъ изъ этихъ объемовъ количество атомовъ. Анализъ

¹⁾ Ann. of Philos. 2, 359 и 443 (1813 г.).

же тѣхъ соединеній, въ которыхъ ему были извѣстны объемы элементарныхъ составныхъ частей, давалъ ему возможность безошибочно опредѣлять ихъ атомные вѣса. Такъ, напр., благодаря факту образованія воды изъ двухъ объемовъ водорода и одного объема кислорода онъ сумѣлъ найти атомистическій составъ воды, а также относительные атомные вѣса кислорода и водорода; далѣе, на основаніи образованія окиси углерода и углекислоты изъ углерода и кислорода въ легко измѣримыхъ объемныхъ отношеніяхъ онъ опредѣлилъ какъ истинный составъ этихъ соединеній, такъ и атомный вѣсъ углерода и т. д.

Хотя Берцеліусъ и былъ убѣжденъ тогда (1813) въ преимуществѣ такого ученія передъ корпускулярной теоріей, совершенно игнорировавшей объемныя отношенія, тѣмъ не менѣе онъ сознавалъ, что и его объемная теорія можетъ быть принята лишь съ извѣстными ограниченіями. Возможность примѣненія выработавшагося у него представленія о газахъ къ тѣламъ нелетучимъ казалась ему сомнительной и его сомнѣнія въ этомъ отношеніи все больше увеличивались. Какъ легко убѣдиться изъ обнародованнаго имъ нѣсколько лѣтъ спустя сочиненія: „Опытъ теоріи химическихъ отношеній и проч.“. Какъ бы то ни было. Берцеліусъ нашелъ въ объемномъ законѣ Гей-Люссака важное вспомогательное орудіе для нахождения атомистическаго состава многихъ соединеній и опредѣленія атомныхъ вѣсовъ многихъ элементовъ.

Одинъ взглядъ на изданную имъ въ 1818 г. таблицу атомныхъ вѣсовъ убѣждаетъ насъ въ томъ, какъ старательно и точно опредѣленныя имъ числа и насколько они выгодно отличаются отъ найденныхъ другими наблюдателями. Таблица, составленная имъ въ 1827 г., содержитъ еще болѣе замѣтныя улучшенія и еще большее приближеніе къ тѣмъ даннымъ, которыми пользуются въ настоящее время. Тѣмъ не менѣе въ нихъ еще крайне неопредѣленно выражены отношенія нѣкоторыхъ атомныхъ вѣсовъ къ водороду и кислороду. Берцеліусъ обыкновенно относилъ атомные вѣса къ кислороду, какъ наиболѣе важному элементу, при чемъ принималъ кислородъ = 100. Преимущество, отданное имъ кислороду, Берцеліусъ объяснял ¹⁾ тѣмъ, что онъ способенъ давать химическія соединенія почти со всеми элементами. Въ самомъ дѣлѣ, тогда

¹⁾ Въ своемъ учебникѣ (1-ое изд. т. III, стр. 99) Берцеліусъ по этому поводу говоритъ слѣдующее: „Относить атомные вѣса элементовъ къ водороду не только не выгодно, но и прямо затруднительно, потому что водородъ очень легокъ и рѣдко встрѣчается въ неорганическихъ соединеніяхъ. Зато кислородъ соединяетъ въ себѣ всѣ преимущества; онъ является, такъ сказать, центральнымъ пунктомъ, около котораго вращается вся химія“.

пользовались почти исключительно кислородными соединениями элементов для опредѣленія ихъ атомныхъ вѣсовъ.

Если относить найденныя имъ величины къ водороду какъ обычной единицѣ, принятой теперь почти повсюду, то получатся числа, весьма близко подходящія къ теперешнимъ. Для иллюстраціи приведемъ нѣсколько примѣровъ изъ таблицы, составленной Берцеліусомъ въ 1818 г.; числа, принятые въ настоящее время, поставлены рядомъ въ скобкахъ:

Углеродъ	12,12 (12, 0)	Свинецъ	416 (207)	Натрій	93,5 (23)
Кислородъ	16, 0 (15,96)	Ртуть	406 (200)	Калій	157,6 (39)
Сѣра	32, 3 (32, 0)	Мѣдь	129 (63,3)	Серебро	433,7 (108)
		Желѣзо	109,1 (56,0)		

Тутъ возникаетъ вопросъ, на какомъ основаніи Берцеліусъ принималъ удвоенные атомные вѣса для многихъ металлическихъ элементовъ, напр. для желѣза, свинца, ртути, мѣди, также хрома, олова и нѣкоторыхъ другихъ, и учетверенные для калія, натрія и серебра. Причина заключается въ томъ, что онъ предполагалъ возможно простыя отношенія въ соединеніяхъ элементовъ; отношенія вродѣ 2:3, 2:5, 3:4 казались ему слишкомъ сложными; по его мнѣнію, всякій элементъ вступаетъ въ соединеніе только однимъ своимъ атомомъ. Степени окисленія желѣза, напр., количества кислорода которыхъ относятся какъ 2:3 и которыя въ настоящее время формулируются FeO и Fe_2O_3 , обозначались Берцеліусомъ FeO_2 и FeO_3 , откуда для желѣза получался атомный вѣсъ вдвое больше истиннаго. Другіе металлические окислы, существовавшіе закиси и окиси желѣза, обозначались Берцеліусомъ аналогичнымъ образомъ, что также вело къ удвоенію атомныхъ вѣсовъ соответствующихъ элементовъ. Равнымъ образомъ Берцеліусъ ошибочно полагалъ, что кислородъ перекиси калія относится къ кислороду окиси калія какъ 3:2, изъ чего онъ вывелъ ложное заключеніе, будто на одинъ атомъ калія въ окиси калія содержится два атома кислорода, а въ перекиси три; вслѣдствіе этого для калія и другихъ одноатомныхъ элементовъ (натрія, литія, серебра), окиси которыхъ въ дѣйствительности имѣютъ формулу Me_2O , получились атомные вѣса въ четыре раза больше истинныхъ.

Такимъ образомъ мы видимъ, что при всей колоссальности результатовъ, достигнутыхъ Берцеліусомъ, его система атомныхъ вѣсовъ не была свободна отъ нѣкоторыхъ ошибокъ: имъ не были еще найдены достаточно надежныя основанія для опредѣленія истиннаго отношенія этихъ величинъ къ водороду или кислороду. Берцеліусъ самъ признавалъ недостаточность вспомогательныхъ средствъ, имѣвшихся въ его рас-

поряженіи. Впрочемъ, помимо указанныхъ нѣсколько произвольныхъ предположеній, Берцеліусъ уже въ однихъ физическихъ свойствахъ газовъ, въ отношеніяхъ ихъ удѣльныхъ вѣсовъ къ соединительнымъ нашель хорошую точку опоры для разрѣшенія назрѣвшаго вопроса о величинѣ относительныхъ атомныхъ вѣсовъ.

1819 годъ принесъ съ собою два важныхъ открытія физико-химическаго характера, значительно содѣйствовавшія выясненію неопредѣленнаго положенія. Почти одновременно были замѣчены съ одной стороны Дюлонгомъ ¹⁾ и Пти ²⁾ взаимная связь¹ между атомными вѣсами элементовъ и ихъ теплоемкостью, а съ другой стороны Мичерликомъ—зависимость между одинаковой формой кристаллизаціи и аналогическимъ химическимъ строеніемъ тѣлъ. Последнимъ открытіемъ и развившимся изъ него ученіемъ объ изоморфизмѣ Берцеліусъ всецѣло воспользовался для опредѣленія относительныхъ атомныхъ вѣсовъ, закону же Дюлонга и Пти онъ удѣлялъ гораздо меньше вниманія, ибо этотъ законъ еще нуждался въ разработкѣ и подтвержденіи. Эти два вспомогательныя средства оказали впослѣдствіи столь сильное вліяніе на развитіе системы атомныхъ вѣсовъ, что намъ необходимо рассмотретьъ ихъ здѣсь въ общихъ чертахъ (ср. также исторію физической химіи).

Законъ Дюлонга и Пти.

Изъ опытовъ, произведенныхъ частью надъ недостаточно чистыми веществами, частью же по не особенно точнымъ методамъ, эти два изслѣдователя вывели важное заключеніе, что теплоемкости цѣлага ряда твердыхъ элементовъ, въ особенности металловъ, приблизительно обратно пропорціональны ихъ атомнымъ вѣсамъ. Какъ ни смѣлы были эти выводы, выразившіеся въ законахъ: „атомы простыхъ тѣлъ имѣютъ одинаковую теплоемкость“ или: „атомная теплота всѣхъ элементовъ одинакова“, они однако же вполне подтвердились по-

¹⁾ Ш. Л. Дюлонгъ родился въ 1785 г. въ Руанѣ, умеръ въ 1838 г. въ Парижѣ, будучи директоромъ политехнической школы. Его извѣстность основана главнымъ образомъ на его физико-химическихъ изслѣдованіяхъ. Но и его чисто-химическія работы, напр. надъ хлористымъ азотомъ, при открытіи котораго (1811) онъ лишился глаза и нѣсколькихъ пальцевъ, надъ кислородными соединеніями фосфора и азота, равно какъ его плодотворныя умозрѣнія относительно строенія кислотъ, безспорно за нимъ почетное мѣсто въ исторіи естественныхъ наукъ.

²⁾ Т. А. Пти родился въ 1791 г., умеръ уже въ 1820 г., будучи профессоромъ физики въ политехнической школѣ. Въ химіи онъ извѣстенъ только изслѣдованіемъ атомной теплоты элементовъ, произведеннымъ имъ совместно съ Дюлонгомъ (см. выше). Остальныя его работы относятся къ области спеціальной физики.

слѣдующими болѣе точными изслѣдованіями; по крайней мѣрѣ оказалось, что большинство металловъ весьма близко подходитъ къ закону Дюлонга и Пти. Исключенія изъ этого закона, замѣченныя у нѣкоторыхъ металлоидовъ и выражающіяся въ большемъ или меньшемъ пониженіи атомной теплоты, нѣкоторымъ образомъ объяснены лишь въ новѣйшее время сильной измѣнчивостью теплоемкости такихъ элементовъ вообще. Для несложныхъ химическихъ соединеній тоже въ скоромъ времени были найдены извѣстныя отношенія между ихъ теплоемкостью и атомными вѣсами.

Значеніе закона Дюлонга и Пти, лишь только онъ подтвердился, для опредѣленія относительныхъ атомныхъ вѣсовъ было очевидно. Слѣдовало только опредѣлить теплоемкость даннаго элемента, чтобы изъ нея и, принятой за постоянную величину, атомной теплоты, т. е. произведенія атомнаго вѣса на теплоемкость, вычислить требуемый атомный вѣсъ. Дюлонгъ и Пти немедленно же приступили къ примѣненію своего закона для разрѣшенія этой проблемы. Они пришли къ заключенію, признанному впослѣдствіи совершенно правильнымъ, что атомные вѣса, приписанные Берцеліусомъ нѣкоторымъ металлическимъ элементамъ, должны быть уменьшены вдвое.

Берцеліусъ, считавшій результаты своихъ изслѣдованій вполне достовѣрными, не усматривалъ еще въ выводахъ Дюлонга и Пти никакого основанія для измѣненія полученныхъ имъ данныхъ. Онъ готовъ былъ допустить, что результаты, полученные Дюлонгомъ и Пти, весьма важны для теоретической химіи, но не соглашался съ тѣмъ, чтобы замѣченная ими закономерность могла быть обобщена въ видѣ естественнаго закона. Онъ особенно сопротивлялся измѣненію найденныхъ имъ величинъ для атомныхъ вѣсовъ, напирая на то, что въ случаѣ ихъ измѣненія приходилось бы допускать для соединеній нѣкоторыхъ элементовъ невѣроятно сложныя атомистическія отношенія. Такое непріязненное отношеніе къ закону Дюлонга и Пти Берцеліусъ проявлялъ еще довольно долго и измѣнилъ его лишь послѣ того, какъ открыты были новыя данныя, говорившія въ пользу этого закона.

Вліяніе ученія объ изоморфизмѣ на методы опредѣленія атомныхъ вѣсовъ.

Съ упроченіемъ и развитіемъ кристаллографіи благодаря трудамъ Роме де Лилля и Гои, нѣкоторые изслѣдователи замѣтили, что тѣла съ различнымъ химическимъ составомъ часто имѣютъ одинаковую кристаллическую форму. Сюда относятся: наблюденіе Гей-Люссака, что кристаллы калевыхъ квасцовъ, помѣщенный въ растворѣ амміачныхъ, увеличивается

въ объемѣ съ сохраненіемъ первоначальной кристаллической формы; да-
лѣе, наблюденіе Бедана, что мѣдный купоросъ получается въ формахъ
железнаго, если прибавить незначительное количество послѣдняго къ рас-
твору перваго и т. п. Но ни эти наблюденія, ни опредѣленно выражен-
ное ученіе Фукса о «викарирующихъ составныхъ частяхъ», трак-
товавшее о замѣстимости въ минералахъ однихъ веществъ другими, не
привели къ выясненію отношеній между кристаллической формой тѣлъ
и ихъ химическимъ строеніемъ.

Это важное открытіе ¹⁾ суждено было сдѣлать Мичерлиху ²⁾. Онъ
доказалъ, что существованіе изоморфныхъ кристалловъ есть слѣдствіе
однороднаго химическаго строенія. Такъ, напр., изучая фосфорнокислыя
и мышьяковокислыя соли, онъ нашелъ, что лишь тѣ соли являются изо-
морфными, которыя имѣютъ аналогичный составъ и одинаковый эквива-
лентъ кристаллической воды. Его дальнѣйшія изслѣдованія надъ селено-
вокислыми и сѣрнокислыми солями, надъ изоморфизмомъ окисловъ магнія
и цинка, равно какъ солей железа, хрома и алюминія, подтвердили вы-
сказанное имъ мнѣніе о тѣсной связи между кристаллической формой тѣлъ
и ихъ химическимъ составомъ. Въ первое время Мичерлихъ полагалъ,
что изоморфизмъ обуславливается главнымъ образомъ лишь количествомъ
мельчайшихъ элементарныхъ частицъ, но онъ вскорѣ убѣдился, что и ихъ
химическій характеръ играетъ немаловажную роль въ этомъ отношеніи.

¹⁾ См. труды Берлинской академіи по отдѣлу физическихъ наукъ за 1818—
1819 гг. и стр. 426; также *Ann. Chim. Phys.* 14, 172, 19, 350.

²⁾ Эйльгардъ Мичерлихъ родился въ 1794 г. въ Ольденбургѣ, умеръ въ
1863 г. въ Берлинѣ, гдѣ состоялъ при университетѣ въ качествѣ замѣстителя Клап-
рота съ 1821 г. вплоть до своей смерти. Онъ обогатилъ химію многими важными
открытіями и особенно разрабатывалъ ея физическую часть. Сначала онъ посвятилъ
было себя ориенталистическимъ и лингвистическимъ наукамъ, а естествознаніемъ
занимался лишь между дѣломъ. Впослѣдствіи, побуждаемый особыми обстоя-
тельствами, онъ всецѣло предался медицинѣ и ея вспомогательнымъ наукамъ; знаком-
ство же съ Берцеліусомъ, за которымъ онъ въ 1819 г. послѣдовалъ въ Сток-
гольмъ, имѣло рѣшающее вліяніе на его дальнѣйшія занятія. Съ его работами мы
будемъ еще часто встрѣчаться въ спеціальной части; здѣсь же мы ограничимся
указаніемъ на его важныя изслѣдованія надъ марганцовистой и марганцовой кисло-
той, надъ селеновой кислотой, надъ бензоломъ и его производными. Его плодотворные
опыты надъ искусственнымъ полученіемъ минераловъ и разнообразныя геологическія
изслѣдованія свидѣтельствуютъ о многостороннихъ знаніяхъ этого человѣка, самой
важной заслугой котораго было открытіе изоморфизма. Его учебникъ химіи
отличается оригинальностью формы и содержанія (впервые изданъ въ 1829 г.).

[О жизни и дѣятельности Мичерлиха ср. уже цитированный трудъ Hoff-
mann'a: „Chemische Erinnerungen aus der Berliner Vergangenheit“ стр. 30 и слѣд.;
также „Erinnerung an Eilhard Mitscherlich“ Александра Мичерлиха
(Berlin 1894)].

Берцеліусъ, назвавшій открытіе изоморфизма «самымъ важнымъ открытіемъ, сдѣланнымъ со времени возникновенія ученія о химическихъ отношеніяхъ», немедленно воспользовался имъ для опредѣленія атомныхъ вѣсовъ элементовъ при помощи изоморфныхъ соединеній. Последнія, по его мнѣнію, даютъ возможность судить объ аналогичности атомистическаго строенія; достаточно, слѣдовательно, знать составъ одного такого соединенія, чтобы опредѣлить составъ другихъ, съ нимъ изоморфныхъ. Количества элементовъ, замѣщающихъ другъ друга въ изоморфныхъ соединеніяхъ, отнесенныя къ опредѣленной единицѣ, кислороду или водороду, Берцеліусъ разсматривалъ какъ относительные атомные вѣса. Этимъ вспомогательнымъ орудіемъ онъ воспользовался для провѣрки данныхъ по атомнымъ вѣсамъ, найденныхъ имъ раньше.

Система атомныхъ вѣсовъ Берцеліуса 1821—1826 гг.

Берцеліусъ въ первое время (1821) не считалъ нужнымъ измѣнять свои прежнія данныя по атомнымъ вѣсамъ, такъ какъ новые факты повидимому согласовались съ его выводами. Лишь пять лѣтъ спустя, на основаніи нѣкоторыхъ остроумныхъ соображеній, онъ рѣшился внести въ свою систему кое-какія измѣненія, выражавшіяся главнымъ образомъ въ томъ, что онъ уменьшилъ вдвое атомные вѣса многихъ элементовъ. Мотивы, побудившіе его къ такимъ измѣненіямъ, были изложены ¹⁾ имъ весьма обстоятельнымъ образомъ. Прежде всего онъ былъ вынужденъ отказаться отъ своихъ предположеній касательно состава окиси хрома и хромовой кислоты. Онъ нашель, что количество кислорода послѣдней въ среднихъ соляхъ относится къ количеству кислорода основанія какъ 3 : 1, изъ чего слѣдовало заключить, что составъ хромовой кислоты долженъ быть выраженъ формулой CrO_3 ; для окиси же хрома выведено отношеніе $2 \text{Cr} : 3 \text{O}$. Допустивъ послѣднее, онъ долженъ былъ приписать аналогичный составъ Fe_2O_3 и Al_2O_3 кислороднымъ соединеніямъ желѣза и алюминія, изоморфнымъ съ окисью хрома, но въ такомъ случаѣ онъ долженъ былъ уменьшить вдвое свои данныя объ атомныхъ вѣсахъ этихъ металлическихъ элементовъ. Закись желѣза получила упрощенную формулу FeO ; подобный же составъ былъ приписанъ изоморфнымъ съ нею кислороднымъ соединеніямъ магнія, цинка, никкеля, кобальта и др. Незобѣжнымъ результатомъ этихъ соображеній явилось уменьшеніе вдвое атомныхъ вѣсовъ этихъ элементовъ, что вполне соответствовало даннымъ Дюлонга и Пти.

Съ атомными вѣсами натрія, калия и серебра, тоже уменьшенными Берцеліусомъ вдвое, вышелъ довольно своеобразный случай:

¹⁾ Pogg. Ann. 7,397; 8, 1 и 177.

Берцеліусъ полагалъ, что въ основныхъ окислахъ металлъ и кислородъ находятся въ отношеніи 1 : 1; поэтому, принимая такое отношеніе для окисловъ натрія, калия и серебра, онъ нашелъ для этихъ элементовъ атомные вѣса вдвое больше истинныхъ, ибо по теперешнимъ воззрѣніямъ съ однимъ атомомъ кислорода связаны два атома названныхъ элементовъ.

Изъ нижеслѣдующаго сопоставленія чиселъ легко видѣть, насколько атомные вѣса, выведенные Берцеліусомъ и отнесенные къ водороду какъ единицѣ, приближаются къ теперешнимъ даннымъ и насколько нѣкоторые изъ нихъ были исправлены ¹⁾ самимъ Берцеліусомъ въ періодъ 1818—1826 гг. (ср. его первую таблицу).

Углеродъ	12,25 (12,0)	Свинецъ	207,4 (207)
Кислородъ	16 (16)	Ртуть	202,8 (200)
Сѣра	32,24 (32)	Мѣдь	63,4 (63,3)
Азотъ	14,18 (14)	Желѣзо	54,4 (56)
Хлоръ	35,47 (35,4)	Натрій	46,6 (23)
Фосфоръ	31,4 (31)	Калій	78,5 (39)
Мышьякъ	75,3 (75)	Серебро	216,6 (108)

Въ этой таблицѣ, составленной Берцеліусомъ въ 1826 г., мы впервые встрѣчаемъ атомные вѣса азота и хлора какъ элементовъ. Берцеліусъ долѣе всѣхъ химиковъ держался того взгляда, будто они содержатъ кислородъ. Ниже мы приведемъ тѣ основанія, которыя заставили его наконецъ отказаться отъ этого ошибочнаго мнѣнія.

Резюмируя вышележенныя работы Берцеліуса по опредѣленію атомныхъ вѣсовъ элементовъ, мы приходимъ къ заключенію, что при нелетучихъ тѣлахъ онъ руководствовался главнымъ образомъ составомъ кислородныхъ соединений, т. е. отношеніемъ даннаго элемента къ кислороду, а затѣмъ изоморфизмомъ; законъ же Дюлонга и Пти оказывалъ на его работы очень мало вліянія. Въ тѣхъ случаяхъ, когда испытуемые тѣла были извѣстны въ газообразномъ состояніи, онъ пользовался для нахождения ихъ атомныхъ вѣсовъ своей теоріей объемовъ. Берце-

¹⁾ Берцеліусъ, посвятившій всѣ свои силы совершенствованію аналитическихъ методовъ и точному опредѣленію атомныхъ вѣсовъ, впоследствии подвергся крайне жестокому нападку съ стороны тѣхъ химиковъ, которые путемъ дальнѣйшаго совершенствованія анализа достигли еще болѣе точныхъ результатовъ. Изъ его антагонистовъ особенно выдавался Дюма (см. Ann. chem. 38, 141 и слѣд.), который „съ всевозможной тщательностью“ опредѣлялъ эквивалентъ углерода и нашелъ его равнымъ 6. Отступленіе этого числа отъ найденнаго Берцеліусомъ (6,12) подало Дюма поводъ къ выступленію съ жесточайшими упреками по адресу этого творца правильнаго анализа. (Ср. краткій отвѣтъ Берцеліуса въ его учебникѣ химіи т. III, стр. 1165, и замѣчательный протестъ Либиха противъ приемовъ Дюма Ann. chem. 38, 214 и слѣд.).

ліусъ все еще крѣпко держался того мнѣнія, что количества элементовъ, заключающіяся въ одинаковыхъ газовыхъ объемахъ, составляютъ ихъ атомные вѣса. Это мнѣніе въ скоромъ времени было поколеблено замѣчательными результатами одного изслѣдованія, которое должно быть подробно рассмотрѣно нами въ виду важнаго вліянія, оказаннаго имъ на воззрѣнія многихъ химиковъ того времени.

Попытка Дюма измѣнить атомные вѣса.

І. Б. Дюма, молодой химикъ, уже пріобрѣвшій извѣстность своими прежними работами, обнаруживалъ ¹⁾ въ 1827 г. результаты одного своего изслѣдованія, самая главная заслуга котораго заключалась въ выработкѣ прекраснаго метода опредѣленія плотности паровъ. Этимъ вновь выработаннымъ путемъ Дюма удалось опредѣлить удѣльный вѣсъ паровъ нѣкоторыхъ элементовъ. Онъ стоялъ въ данномъ случаѣ на той же точкѣ зрѣнія, что и Берцелиусъ въ его теории объемовъ, т. е. полагалъ, что отношенія этихъ сравнимыхъ между собою величинъ должны выразить собою атомные вѣса. Дюма опредѣлилъ сначала плотность паровъ іода и ртути, а нѣкоторое время спустя—фосфора и сѣры ²⁾. Онъ получилъ результаты, совершенно отличные отъ тѣхъ, которые получилъ Берцелиусъ для атомныхъ вѣсовъ названныхъ элементовъ и которые съ 1826 г. считались несомнѣнными. Принимая атомный вѣсъ водорода равнымъ 1, а кислорода 16, какъ это дѣлалъ и Берцелиусъ, Дюма изъ опредѣленія плотности паровъ вывелъ для іода 123, ртути 101, фосфора 62.8 и, наконецъ, сѣры 96. Мичерлихъ опредѣлялъ (1833) еще плотность паровъ мышьяка и нашелъ отсюда его атомный вѣсъ равнымъ 150. Повсюду замѣчались простыя отношенія между этими числами и атомными вѣсами Берцелиуса: атомный вѣсъ ртути по Берцелиусу былъ вдвое больше (202), фосфора и мышьяка (31 и 75) вдвое меньше, а сѣры (32) даже втрое меньше противъ чиселъ, выведенныхъ Дюма изъ плотности паровъ и считавшихся имъ неопровержимыми. Вслѣдствіе предпринятаго Дюма измѣненія атомныхъ вѣсовъ произошла крайняя путаница въ понятіяхъ: Берцелиусъ, вѣрный своимъ даннымъ, считалъ, напр., окись ртути состоящей изъ равнаго количества атомовъ обѣихъ составныхъ частей, между тѣмъ какъ Дюма полагалъ, что въ этомъ соединеніи на одинъ атомъ кислорода идетъ два атома ртути, т. е. онъ приписывалъ окиси ртути составъ закиси, которая по Берцелиусу отмѣчалась формулой Hg_2O . Въ фосфористомъ водородѣ, въ которомъ Берцелиусъ, по

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 33, 337 и слѣд.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 49, 210; 50, 170.

аналогіи съ амміакомъ, совершенно правильно предположилъ три атома водорода на одинъ атомъ фосфора, Дюма полагалъ удвоенное количество водородныхъ атомовъ и обозначалъ это соединеніе формулой PH_6 .

При этихъ измѣненіяхъ Дюма дѣйствовалъ безъ всякой послѣдовательности, чѣмъ еще больше запутывалъ дѣло. Хотя онъ и дѣлалъ теоретическое различіе между мельчайшими физическими и химическими частицами, ссылаясь на умозрѣнія Авогадро, но эта попытка отличать молекулу отъ атома не только осталась безплодной, но имѣла своимъ послѣдствіемъ еще большую путаницу. Выраженія Дюма, вродѣ «половина атома кислорода» или «хлористый водородъ состоитъ изъ половины атома водорода и хлора», неизбѣжно должны были вести къ недоразумѣніямъ ¹⁾ и были таки подвергнуты Берцеліусомъ безпощадной критикѣ. Сравненіе атомныхъ вѣсовъ Берцеліуса и Дюма съ теперешними краснорѣчиво доказываетъ, насколько первый былъ правъ, не желая отказаться отъ своихъ данныхъ, добытыхъ путемъ самыхъ тщательныхъ соображеній: числа Берцеліуса оказались болѣе достовѣрными. Но какъ бы то ни было, новые опыты все-таки заставили Берцеліуса быть болѣе осторожнымъ въ примѣненіи своей объемной теории и съ тѣхъ поръ онъ пользовался закономъ пропорціональности атомныхъ вѣсовъ элементовъ и плотности ихъ паровъ только по отношенію къ такъ называемымъ «постояннымъ» газамъ, не поддающимся сгущенію.

Насильственная реформа, которую Дюма пытался ввести въ этой части теоретической химіи, осталась безуспѣшной. Бросаемые ему упреки въ томъ, что онъ внесъ лишь безпорядокъ и путаницу въ систему атомныхъ вѣсовъ Берцеліуса, вполне основательны. Въ угоду какому-то недоказанному закону, онъ запутывалъ самыя ясныя заключенія и пренебрегалъ наиболѣе очевидными аналогіями, напр. между амміакомъ и фосфористымъ водородомъ. Своими возраженіями противъ атомныхъ вѣсовъ Берцеліуса онъ подорвалъ довѣріе тогдашнихъ химиковъ къ этимъ даннымъ, а многіе даже наиболѣе выдающіеся изслѣдователи, какъ Гей-Люссакъ, Либихъ и др., стали сомнѣваться въ томъ, возможно ли вообще съ достовѣрностью опредѣлить относительные вѣса атомовъ. Они уже думали было ограничиваться опредѣленіемъ однихъ лишь эквивалентовъ, а атомные вѣса оставить въ сторонѣ. Эта реакція противъ системы атомныхъ вѣсовъ Берцеліуса была особенно сильна въ концѣ тридцатыхъ и въ началѣ сороковыхъ годовъ. Особенно усердно ратовалъ за простѣйшіе «соединительные вѣса» Л. Гмелинъ въ Германіи, но и для опредѣленія истинныхъ эквивалентовъ элементар-

¹⁾ Если бы Дюма хорошо усвоилъ себѣ идеи Авогадро, онъ могъ бы устранить подобныя противорѣчія и выразаться болѣе яснымъ образомъ.

ныхъ тѣлъ не было достаточно достовѣрныхъ данныхъ, несмотря на то, что электролитическій законъ, открытый Фарадеемъ въ 1834 г., давалъ, казалось, довольно прочную точку опоры для такихъ попытокъ.

Фарадэй ¹⁾ сдѣлалъ замѣчательное наблюдение, что одинъ и тотъ же гальваническій токъ, проходя черезъ разные электролиты, напр. воду, хлористый водородъ, хлористыя соединенія металловъ, разлагаетъ ихъ такимъ образомъ, что на отрицательномъ полюсѣ батареи выдѣляются эквивалентныя количества водорода или металла, а на положительномъ—соотвѣтствующія количества кислорода или хлора ²⁾. Всѣ факты подобнаго рода систематизированы Фарадеемъ въ формѣ закона постоянства электролитическихъ дѣйствій. Въ опредѣленіи электрохимическихъ эквивалентовъ онъ усматривалъ надежное средство для установленія химическихъ атомныхъ вѣсовъ въ сомнительныхъ случаяхъ. Берцелиусъ и тутъ не счелъ нужнымъ отказаться отъ своихъ данныхъ и оспаривалъ, очевидно по недоразумѣнію, достовѣрность чиселъ, полученныхъ электролитическимъ путемъ.

Время точнаго установленія и разграниченія понятій эквивалентъ, атомъ, молекула еще не наступило. Берцелиусъ поэтому былъ совершенно правъ, оставаясь при своихъ относительныхъ атомныхъ вѣсахъ, и послѣдующія событія доказали это наилучшимъ образомъ. Свою объемную теорію онъ во всякомъ случаѣ, какъ уже выше замѣчено, приѣ-

¹⁾ Михаилъ Фарадэй родился въ Лондонѣ въ 1794 г. Будучи бѣднаго происхожденія и не получивъ, до своего знакомства съ Дэви, никакой правильной научной подготовки, онъ выдвинулся исключительно благодаря необыкновеннымъ способностямъ къ естественнымъ наукамъ и великому таланту къ экспериментальнымъ изслѣдованіямъ. Дэви немедленно распозналъ выдающіяся дарованія юноши и привлекъ его къ своимъ работамъ. Важнѣйшія открытія Фарадея относятся къ области физики (индуктивныя токи, электромагнетизмъ, диамагнетизмъ). Его электролитическій законъ, оказавшій весьма важное вліяніе на развитие электрохимическихъ возрѣвій, упомянуть выше. Въ химическомъ мірѣ онъ приобрѣлъ особенную завѣстность благодаря своимъ прекраснымъ опытамъ надъ сгущеніемъ газовъ, надъ углеводородами, получаемыми изъ масляроднаго газа (при чемъ онъ указалъ на изомерию бутилена съ этиленомъ) и надъ хлоруглеродами. Онъ былъ однимъ изъ первыхъ двигателей физико-химическаго направленія, которое, послѣ изслѣдованія Дюлонга и Штй надъ теплоемкостью и Мичерлиха надъ изоморфизмомъ, сдѣлало значительный шагъ впередъ благодаря именно его работамъ. Большинство его трудовъ были опубликованы въ *Philosophical Transactions*, въ анналахъ Поггендорффа и другихъ научныхъ изданіяхъ. Самая значительная часть его жизни протекла въ занятіяхъ при *Royal Institution*, гдѣ онъ завѣдывалъ лабораторіей съ 1828 года вплоть до кончины, постигшей его въ 1867 г. О жизни Фарадея ср. интересную статью Thorpe въ его *Essays*, стр. 142 и слѣд. (разборъ книги Vence Jones: *Life and letters of Faraday*).

²⁾ Poggendorff's *Annalen* 33, 301.

нялъ съ большими ограниченіями, въ виду результатовъ, полученныхъ Дюма и Мичерлихомъ. При изслѣдованіи паровъ онъ предвидѣлъ возможность измѣчивости въ отношеніяхъ между ихъ объемомъ и атомнымъ вѣсомъ (1835).

Ниже будетъ указано, какимъ образомъ въ теченіе послѣдующихъ десятилѣтій соединительные вѣса Гмелина постепенно вытѣснялись атомными вѣсами, которые въ настоящее время признаны достовѣрными и большинство которыхъ было найдено уже Берцеліусомъ. Въ слѣдующей главѣ мы рассмотримъ преимущественно умозрительную дѣятельность Берцеліуса въ той мѣрѣ, въ какой она выразилась въ установленіи дуалистической системы. Эта система составляетъ плодъ его электрохимической теоріи, которая будетъ разобрана здѣсь въ краткихъ чертахъ въ связи съ теоріей Дэви.

Электрoхимическія теоріи Дэви и Берцеліуса.

Сознаніе близости отношеній между электрической силой и химическими явленіями быстро созрѣвало въ умахъ изслѣдователей къ началу нашего столѣтія послѣ того, какъ Никольсонъ и Карлиль замѣтили разложеніе воды электрическимъ токомъ на ея составныя части, а Берцеліусъ и Гизингеръ — разложеніе солей тѣмъ же токомъ на основаніе и кислоту (1803). Первымъ плодомъ многостороннихъ наблюденій надъ дѣйствіемъ гальваническаго тока на химическія соединенія и появленіемъ электрическаго напряженія при химическихъ процессахъ явилась электрохимическая теорія Дэви ¹⁾, которую ея авторъ считалъ прочно обоснованной, какъ результатъ остроумно задуманныхъ опытовъ, производившихся имъ съ 1800 года. Исходнымъ пунктомъ для Дэви служилъ наблюденный имъ фактъ, что разнородныя, способныя къ химическому соединенію тѣла, напр. сѣра и мѣдь, будучи изолированы, заряжаются противоположными электричествами отъ взаимнаго соприкосновенія; притокъ теплоты повышаетъ электрическое напряженіе до тѣхъ поръ, пока оно не исчезаетъ совершенно вслѣдствіе химическаго соединенія веществъ. Это соединеніе, заключилъ Дэви, равносильно уравненію электрической разности. Чѣмъ больше эта разность до соединенія, тѣмъ больше было химическое сродство между данными тѣлами. Дѣйствуя электрическимъ токомъ на соединенія, мы надѣляемъ составныя

¹⁾ Philos. Transact. 1807, стр. 1; ср. также его сочиненіе: Elements of chem. philos. В. Оствальдъ издалъ электрохимическую теорію Дэви въ „Klassiker der exakten Wissenschaften“ съ примчаніями. §

части послѣднихъ той электрической полярностью, которою они обладали до ихъ взаимнаго соединенія: положительныя составныя части идутъ къ отрицательному полюсу, а отрицательныя—къ положительному.

Дэви былъ склоненъ допустить, что явленія электричества и химическаго сродства имѣютъ одинъ общій источникъ. Характернымъ для его электрохимической теоріи является ея основное положеніе, что мельчайшія частицы, обладающія взаимнымъ сродствомъ, становятся электрическими лишь при соприкосновеніи. Этотъ принципъ при позднѣйшихъ изысканіяхъ, произведенныхъ Берцеліусомъ, былъ отвергнутъ, но помимо этого въ теоріи Берцеліуса сохранились нѣкоторыя возрѣнія, заимствованныя у Дэви.

Берцеліусъ обнаружилъ основную идею своей электрохимической теоріи въ 1812 г. ¹⁾ Уже до этого онъ неоднократно высказывался о нераздѣльности химическихъ и электрическихъ явленій, о горѣніи какъ электрохимическомъ процессѣ, о предполагаемой полярности мельчайшихъ частицъ и проч. Въ окончательной формѣ, съ приложеніемъ всѣхъ проистекавшихъ изъ нея выводовъ, электрохимическая теорія Берцеліуса была помѣщена въ уже упомянутой книгѣ его: „Опытъ теоріи химическихъ отношеній“. Здѣсь ясно видно, какъ авторъ умѣло пользовался фактами для обоснованія своей теоріи, долгое время игравшей немаловажную роль въ наукѣ. Ученіе Берцеліуса, выработавшееся изъ его электрохимическихъ возрѣній, господствовало въ научномъ мірѣ въ продолженіе двадцати лѣтъ, пока не стушеввалось подъ напоромъ новыхъ, непредвидѣнныхъ и несогласовавшихся съ нимъ фактовъ.

Берцеліусъ исходилъ изъ того предположенія, что атомы тѣлъ сами по себѣ обладаютъ электрической энергіей; основное свойство мельчайшихъ частицъ есть, такимъ образомъ, электрическая полярность, при чемъ каждая частица имѣетъ по меньшей мѣрѣ два полюса съ разными количествами противоположнаго электричества, такъ что преобладающимъ является одно изъ нихъ. Смотря по тому, какой родъ электричества преобладаетъ, вещества раздѣляются на положительныя и отрицательныя; электрическій характеръ даннаго вещества обнаруживается въ томъ, что оно при электролизѣ выдѣляется на отрицательномъ полюсѣ батареи, если оно само положительное, и наоборотъ ²⁾. Въ соединеніяхъ Берцеліусъ тоже предполагалъ полярность, какъ и въ элементахъ, но считалъ ее болѣе слабой, въ виду уже совершившагося

¹⁾ Schweigger's Journal 6, 119.

²⁾ Сначала Берцеліусъ обозначалъ тѣла одинаково съ тѣми полюсами, на которыхъ они выдѣляются, такъ что напр. металлы онъ считалъ отрицательными, а металлоиды положительными.

уравновѣшиванія противоположныхъ электричествъ при образованіи сложнаго тѣла. Напряженіе полярности онъ считалъ равносильнымъ излишку того или другого рода электричества. Неодинаковое полярное напряжение мельчайшихъ тѣлесныхъ частицъ онъ разсматривалъ какъ причину различнаго дѣйствія ихъ химическаго сродства. Подобно тому, какъ сила сродства оказывается зависимою отъ температуры, такъ и полярность, по его мнѣнію, должна быть разсматриваема какъ функція отъ теплоты.

Химическое взаимодействіе элементовъ или сложныхъ тѣлъ, напр. кислотъ и оснований, по теоріи Берцелиуса заключается во взаимномъ притяженіи разноименныхъ полюсовъ мельчайшихъ частицъ и слѣдующемъ за тѣмъ уравненіи противоположныхъ электричествъ. Если въ первоначальныхъ тѣлахъ преобладаетъ положительное электричество, то образующееся изъ нихъ соединеніе электроположительно, въ противномъ случаѣ—оно электроотрицательно. Если противоположныя электричества взаимно уравновѣшиваются, то получается соединеніе индифферентное. Кислородъ, какъ наиболѣе отрицательный элементъ, служилъ Берцелиусу, какъ при установленіи атомныхъ вѣсовъ, масштабомъ для опредѣленія степени и рода полярности другихъ элементовъ. Элементы, дающіе съ кислородомъ основныя соединенія хотя бы и въ самыхъ низкихъ степеняхъ окисленія, относились имъ къ электроположительнымъ, элементы же, дающіе кислотные окислы,—къ электроотрицательнымъ. Соотвѣственно этому основному положенію Берцелиусъ расположилъ элементы въ рядъ съ кислородомъ въ качествѣ перваго члена, за нимъ слѣдовали всѣ металлоиды, затѣмъ былъ поставленъ водородъ, какъ переходная ступень къ металламъ, а рядъ металловъ заканчивался натріемъ и калиемъ, какъ наиболѣе электроположительными. — Берцелиусъ часто обращалъ вниманіе на то обстоятельство, что многіе элементы являются по отношенію къ однимъ положительными, а по отношенію къ другимъ отрицательными; такъ, напр., сѣра положительна относительно кислорода, но отрицательна противъ металловъ и водорода и т. п. Одинъ лишь кислородъ Берцелиусъ разсматривалъ какъ абсолютно-отрицательный элементъ, ибо онъ никогда не обнаруживалъ положительныхъ свойствъ относительно какихъ либо другихъ элементовъ.

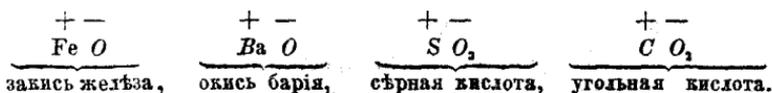
Съ помощью такихъ воззрѣній, составлявшихъ сущность его электрохимической теоріи, Берцелиусъ умѣлъ удовлетворительнымъ образомъ объяснять всѣ факты, считавшіеся въ то время особенно важными. Электролитическіе процессы, т. е. выдѣленіе положительныхъ и отрицательныхъ составныхъ частей соединеній на отрицательномъ и положительномъ полюсахъ батареи, находили простое объясненіе въ томъ предположеніи, что гальваническій токъ сообщаетъ мельчайшимъ частицамъ

сложныхъ тѣлъ ихъ первоначальную полярность. Всѣ столь разнообразно проявляющіяся дѣйствія сродства могли такимъ образомъ быть сводимы къ одной общей причинѣ.

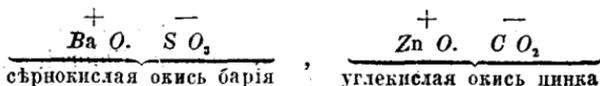
Исходя изъ одной этой гипотезы о свойственной атомамъ тѣлъ полярности, Берцеліусъ уже могъ внести нѣкоторый свѣтъ и порядокъ въ область неорганической химіи, на которую къ тому времени (1819) и обращалось почти исключительное вниманіе. Электрохимическая теорія привела его прежде всего къ вполне опредѣленному воззрѣнію на „конституцію или рациональное строеніе“ химическихъ соединений, а затѣмъ и къ выработавшемуся изъ этого воззрѣнія методу обозначенія веществъ съ ихъ соотвѣтствующей формулировкой. Его усилія въ этомъ направленіи увѣнчались полнымъ успѣхомъ. Введенный Берцеліусомъ химическій языкъ до сихъ поръ сохранилъ свою силу и значеніе, тогда какъ, съ другой стороны, его дуалистическія воззрѣнія на составъ химическихъ соединений продержались недолго. Онъ первый строго различалъ между эмпирическимъ и рациональнымъ составомъ химическихъ соединений; конституція послѣднихъ опредѣлялась, по его мнѣнію, изслѣдованіемъ ихъ ближайшихъ составныхъ частей. Точное установленіе этой конституціи Берцеліусъ считалъ одной изъ важнѣйшихъ задачъ химика. Онъ самъ посвятилъ всѣ свои силы разрѣшенію этой задачи и средствомъ для достиженія намѣченной имъ высокой цѣли ему служила электрохимическая теорія.

Дуалистическая система Берцеліуса.

Необходимымъ слѣдствіемъ электрохимической теоріи было то предположеніе, что всякое сложное тѣло состоитъ изъ двухъ электрически разныхъ частей; безъ такой противоположности химическое соединеніе не могло бы образоваться. Конституція такого соединенія могла считаться установленной, когда доказаны его ближайшія составныя части. положительная и отрицательная. Эта дуалистическая система была разработана Берцеліусомъ опять-таки при помощи кислородныхъ соединений.—кислотъ, основаній и солей. Элементы, связанные съ кислородомъ, являются по отношенію къ послѣднему положительными составными частями; таковы въ окислахъ—металлы, въ кислотахъ—металлоиды. Электрохимическую противоположность Берцеліусъ въ р а ж а л ъ слѣдующими формулами:



Въ соляхъ положительными составными частями являются безводныя основанія, а отрицательными—кислоты, въ которыхъ отрицательная полярность преобладаетъ. Берцелиусъ формулировалъ это слѣдующимъ образомъ:



Самымъ важнымъ доказательствомъ въ пользу этихъ воззрѣній Берцелиусъ считалъ электролитическое разложеніе сложныхъ тѣлъ, въ особенности солей, при чемъ предполагаемыя составныя части выдѣляются на полюсахъ, противоположныхъ содержанию ими электричеству. Берцелиусъ пытался объяснять съ дуалистической точки зрѣнія и составъ двойныхъ солей; такъ, напр., въ квасцахъ онъ обозначалъ сѣрниокислый кали какъ ихъ положительную, а сѣрниокислый глиноземъ какъ ихъ отрицательную составную часть.

Въ 1819 году, когда Берцелиусъ изложилъ свою электрохимическую теорію во всѣхъ деталяхъ, онъ былъ еще убѣжденъ въ томъ, что всѣ безъ исключенія кислоты содержатъ кислородъ. Вода, по его мнѣнію, въ кислотныхъ гидратахъ играетъ роль слабой электроположительной, а въ гидроксияхъ металловъ—слабой электроотрицательной составной части. Гидратъ сѣрной кислоты и гидроксидъ мѣди онъ формулировалъ такъ:



Въ слѣдующей главѣ будетъ выяснено, какимъ путемъ Берцелиусъ дошелъ до отрицанія односторонней теоріи Лавуазье о кислородныхъ кислотахъ. Принципъ двойственности, примѣненный Лавуазье къ кислотамъ и основаніямъ, а еще раньше Руэллемъ къ солямъ, нашелъ въ электрохимической теоріи Берцелиуса самую прочную опору и широкое развитіе.

Попытки Берцелиуса ввести рациональный общепримѣнимый методъ обозначенія химическихъ соединений должны быть отнесены еще къ 1811 году ¹⁾. Этотъ методъ находится въ тѣсной связи съ номенклатурой Лавуазье, Морво и Бертолле, которую Берцелиусъ значительно расширилъ и обобщилъ. Его труды въ этомъ направленіи изложены въ уже цитированной нами книгѣ его: «Опытъ теоріи химическихъ отношеній». Дѣленіе элементовъ на металлы и металлоиды, соотвѣтственно ихъ электрохимическому характеру, дѣленіе положительныхъ кислородныхъ соединений на закиси, окиси и пе-

¹⁾ Journ. de Phys. 73, 257.

рекиси и соотвѣтственное же дѣленіе кислотъ, различно обозначаемыхъ. смотря по степени окисленія, оказались на столько цѣлесообразными, что потребовали съ теченіемъ времени лишь очень незначительныхъ измѣненій. Такъ, напр., хлористыя соединенія, соотвѣтствующія различнымъ степенямъ окисленія, Берцеліусъ обозначалъ путемъ разныхъ конечныхъ или начальныхъ приставокъ (по-нѣмецки: Chlorür, Chlorid, Superchlorid): кислородныя соли обозначалъ соотвѣтственно ихъ ближайшимъ составнымъ частямъ и такимъ именно образомъ, что кислота предшествовала основанію (напр. сѣрнокислая окись мѣди).

Берцеліусъ пытался подобнымъ же образомъ обозначать органическія соединенія, химическое строеніе которыхъ было установлено въ томъ смыслѣ, въ какомъ онъ его понималъ; но для этихъ тѣлъ тогда во всякомъ случаѣ не наступило еще время рациональной формулировки.

Въ тѣснѣйшей связи съ химической номенклатурой Берцеліуса, въ которой его электрохимическія воззрѣнія на составъ тѣлъ нашли самое опредѣленное выраженіе, находится созданный имъ же языкъ химическихъ знаковъ¹⁾, предназначенный для достиженія той же цѣли болѣе короткимъ путемъ. Установленіе этихъ знаковъ составляетъ весьма важную заслугу Берцеліуса: при ихъ помощи оказалось возможнымъ не только обозначать химическія соединенія и ихъ реакціи, но и кратко и вмѣстѣ съ тѣмъ удобопонятно формулировать сложные химическіе процессы. Сущность этого «химического языка» Берцеліуса заключается въ слѣдующемъ: каждому элементу соотвѣтствуетъ извѣстный знакъ, именно первая (иногда съ присоединеніемъ другой) буква латинскаго (рѣже—греческаго) названія этого элемента; такъ, напр., знакъ *H* означаетъ водородъ (Hydrogenium), *S*—сѣру (Sulphur), *O*—кислородъ (Oxygenium), *C*—углеродъ (Carbon), *Ag*—серебро (Argentum), *Hg*—ртуть (Hydrargyrum) и т. д. Эти знаки вмѣстѣ съ тѣмъ обозначаютъ и атомный вѣсъ даннаго элемента, отнесенный къ опредѣленной единицѣ. Химическія соединенія обозначаются расположеніемъ указанныхъ знаковъ рядомъ, съ прибавленіемъ цифры, показывающей количество атомовъ²⁾; если оно больше 1; наприм.: *H*₂—вода, *S* O₂—сѣрнистая кислота, *C* O₂—угольная кислота, *Na*₂ O. *CO*₂—углекислый натръ и т. д.

Отсюда легко усмотрѣть, какой значительный шагъ впередъ достигнуть въ этомъ отношеніи Берцеліусомъ сравнительно съ попытками

¹⁾ См. „Опытъ теоріи химическихъ отношеній“ стр. 116 и слѣд.

²⁾ Раньше Берцеліусъ обозначалъ количество кислородныхъ атомовъ точками, а сѣрныхъ—запятыми; напр. окись кальція *Ca*, двусѣрнистое + желѣзо *Fe* и т. д. Такого рода формулировка долѣе всего практиковалась ухимиковъ-минералоговъ.

Дальтона, стремившагося къ той же цѣли и фигуры котораго были примѣнны лишь къ простѣйшимъ соединеніямъ. Эти фигуры Дальтона были скоро позабыты и вообще никѣмъ не были приняты, тогда какъ знаки Берцеліуса приобрѣли всеобщее значеніе какъ незамѣнимый международный языкъ химіи и сохраняютъ это значеніе по сю пору.

Берцеліусъ придавалъ особый смыслъ и значеніе перечеркнутымъ знакамъ, которыми онъ пользовался для того, чтобы выразить, что данный элементъ входитъ въ соединеніе въ качествѣ двойного атома, или, какъ онъ выражается ¹⁾, «въ связанномъ состояніи». Такъ, напр., онъ обозначалъ воду HO , безводную хлорную кислоту ClO_7 , окись желѣза FeO_2 и т. д. Поводомъ къ такому способу обозначенія, имѣвшему весьма неудобныя послѣдствія, служило то обстоятельство, что Берцеліусъ исходилъ изъ кислорода какъ единицы, желая пользоваться имъ какъ масштабомъ для опредѣленія степени насыщенности другихъ элементовъ ²⁾. Такимъ образомъ онъ дошелъ до предположенія двойныхъ атомовъ, образующихъ одну химическую единицу, и это предположеніе выражалъ въ перечеркнутыхъ знакахъ, которыми, впрочемъ, онъ пересталъ пользоваться впослѣдствіи, когда снова перешелъ къ истиннымъ атомнымъ вѣсамъ.

Взглядъ, временно поддерживавшійся Берцеліусомъ, будто атомы нѣкоторыхъ элементовъ вступаютъ въ соединеніе только попарно, многими химиками не признавался; они допускали вмѣсто двойныхъ атомовъ простые, а въ случаѣ необходимости принимали эквиваленты вмѣсто атомовъ. Бломстрандъ, который въ своемъ сочиненіи: *Die Chemie der Jetztzeit* доказалъ внутреннюю связь между взглядами Берцеліуса и возрѣніями настоящаго времени, слѣдующимъ образомъ характеризуетъ результаты только что указаннаго метода обозначенія Берцеліуса и его идей о «двойныхъ атомахъ»: «Это ошибочное представленіе безъ сомнѣнія является единственной причиной, вслѣдствіе которой теорія атомовъ Берцеліуса встрѣтила такъ мало сочувствія съ самаго начала своего возникновенія; оно, подобно оковамъ, тормозило свободное развитіе этой теоріи и повлекло за собою смѣшеніе основныхъ химическихъ понятій до такой степени, что мало-по-малу было утеряно различіе между атомнымъ вѣсомъ и эквивалентомъ, а въ концѣ концовъ и атомные вѣса, и теорія атомовъ Берцеліуса во всей ея совокупности были преданы забвенію большинствомъ химиковъ его школы».

Какъ всякое нововведеніе, химическіе знаки Берцеліуса встрѣ-

¹⁾ См. его учебникъ химіи (5-ое изд.) т. I, стр. 121.

²⁾ Берцеліусъ рассматривалъ кислородъ какъ мѣру „относительнаго вѣсового количества, въ которомъ элементы преимущественно вступаютъ въ соединеніе“.

тили сильный отпоръ со стороны многихъ химиковъ, особенно въ Англии; тамъ заговорили объ *abominable symbols*, которые были болѣе способны затемнить дѣло, нежели упростить его.

Въ 1820 г. дуалистическая система, имѣвшая исходной точкой электрохимическую теорію, находилась уже во всеоружіи фактовъ и въ скоромъ времени была принята большинствомъ химиковъ какъ руководство при наблюденіи все болѣе накоплявшихся химическихъ явленій. Берцеліусъ, какъ уже выше замѣчено, пытался также перенести дуалистическія возрѣнія на почву органической химіи, которая все больше обращала на себя вниманіе изслѣдователей, начиная съ третьяго десятилѣтія настоящаго вѣка. Въ одной изъ слѣдующихъ главъ будетъ указано, какимъ образомъ дуалистическая система Берцеліуса все чаще наталкивалась на серьезныя противорѣчія, пока, наконецъ, не пала въ борьбѣ съ унитарными возрѣніями.

Теченія противъ дуализма.

Теорія водородныхъ и многоосновныхъ кислотъ.

Положеніе, высказанное Лавуазье и усердно поддерживавшееся Берцеліусомъ, будто характеръ кислотъ обуславливается содержаніемъ въ нихъ кислорода и что послѣдній, слѣдовательно, является необходимой составной частью всѣхъ солей,—эта теорія кислородныхъ кислотъ была поколеблена еще въ концѣ перваго десятилѣтія нашего вѣка, а во второмъ десятилѣтіи она уже совершенно отрицалась большинствомъ химиковъ, въ силу все большаго накопленія фактовъ, ей противорѣчившихъ. Наконецъ и самъ Берцеліусъ, долгие всѣхъ другихъ вѣрившій въ эту теорію, убѣдился въ существованіи кислотъ безъ кислорода. Постепенная реформа химической системы, явившаяся слѣдствіемъ устраненія догмата о необходимомъ содержаніи кислорода въ кислотахъ, была глубоко коренная; она нанесла тяжелый ударъ неподвижному дуализму и ускорила его паденіе.

Чтобы лучше выяснитъ происшедшую перемѣну во взглядахъ, мы раньше всего должны освѣтитъ тѣ факты, которые къ ней привели. Изъ нихъ на первомъ планѣ слѣдуетъ отмѣтить открытіе щелочныхъ металловъ (Дэви) и связанныя съ нимъ изслѣдованія надъ природой хлора. Прежде нежели Дэви помощью гальваническаго тока, который онъ считалъ самымъ могучимъ средствомъ для разложенія химическихъ соединеній, изолировалъ ¹⁾ калий и натрій изъ щелочей, эти

¹⁾ Philos. Transact. 1808, стр. 1.

послѣднія разсматривались какъ неразложимыя тѣла, хотя уже со времени Лавуазье (и даже раньше, при Шееле) существовало предположеніе, что онѣ составлены аналогично окисламъ металловъ и, слѣдовательно, содержатъ кислородъ. Опыты, произведенные Дэви надъ растворами щелочей, увѣнчались успѣхомъ лишь тогда, когда онъ подвергъ эти слабо смоченныя тѣла дѣйствию сильнаго тока. Его вполнѣ правильное предположеніе, что металлы, выдѣлившіеся на отрицательномъ полюсѣ, представляютъ собою настоящіе элементы, не такъ скоро однако было принято за истину; даже самъ Дэви нѣкоторое время сомнѣвался, не содержатъ ли они водородъ, тѣмъ болѣе, что присутствіе водорода въ щелочахъ было доказано Гей-Люссакомъ и Тенаромъ, которые своими экспериментальными изслѣдованіями ¹⁾ тоже принимали весьма дѣятельное участіе въ рѣшеніи текущихъ вопросовъ. Мысль о томъ, что щелочные металлы представляютъ собою водородныя соединенія, зародилась въ умахъ изслѣдователей на основаніи сужденія объ аналогіи между щелочами и амміакомъ; въ послѣднемъ тогда предполагали присутствіе кислорода, который будто бы выдѣлялся при образованіи аммоніевой амальгамы. Ложное заключеніе о присутствіи водорода въ щелочныхъ металахъ, явившееся результатомъ неправильнаго толкованія явленій, было устранено впослѣдствіи самими же Гей-Люссакомъ и Тенаромъ. Такимъ образомъ калий и натрій съ 1811 г. были признаны элементами.

Въ той же мѣрѣ, какъ постепенно выяснялись взгляды на названные металлы, близился къ разрѣшенію и вопросъ о томъ, составляетъ ли хлоръ сложное тѣло, или элементъ. По мнѣнію Бертолле и Лавуазье, соляная кислота должна была содержать кислородъ, который будто бы соединенъ въ ней съ нѣкоторымъ radical muriatique; хлоръ, выдѣленный изъ нея при окисленіи, разсматривался какъ окисленная соляная кислота и такъ именно и назывался. Въ то время, когда Дэви ²⁾ и Гей-Люссакъ съ Тенаромъ ³⁾ предприняли свои замѣчательныя работы, въ хлористоводородномъ газѣ подозрѣвали присутствіе химически связанной воды. Но названные изслѣдователи, несмотря на самыя сильныя средства, употребленныя ими, не могли доказать присутствіе кислорода ни въ хлорѣ, ни въ хлористомъ водородѣ, послѣ тщательной просушки этихъ газовъ, такъ что уже на этомъ основаніи они склонны были думать, что хлоръ элементъ, а соляная кислота его водородистое соединеніе. Но представленіе

¹⁾ Ann. de Chimie 56, 205. 65, 325.

²⁾ Philos. Transact. 1810, стр. 231.

³⁾ Mémoires de la Société d'Arcueil 2, 339.

о необходимости присутствія кислорода во всёхъ кислотахъ было еще такъ прочно укоренено, что для устранения подобнаго предрасудка понадобилось множество новыхъ опытовъ. Результаты этихъ опытовъ были слѣдующіе: водородъ и хлоръ соединяются въ безводную соляную кислоту; послѣдняя разлагается натріемъ, выдѣляя свой половинный объемъ водорода и образуя хлористый натрій; хлористый натрій образуется также при непосредственномъ соединеніи натрія съ хлоромъ.

Руководствуясь этими простыми фактами, Дэви первый опредѣленнымъ образомъ высказался въ томъ смыслѣ, что хлоръ—элементъ и предложилъ назвать его хлориномъ ¹⁾. Гей-Люссакъ и Тенаръ еще не рѣшались тогда присоединиться къ его мнѣнію, опасаясь нарушить этимъ единство химической системы. Лишь послѣ того, какъ Гей-Люссакъ закончилъ свое превосходное изслѣдованіе надъ іодомъ, онъ, равно какъ Тенаръ и другіе французскіе химики, былъ вынужденъ согласиться съ взглядами Дэви. Іодъ и фторъ были поставлены тогда рядомъ съ аналогичнымъ имъ хлоромъ.

Берцелиусъ не такъ скоро далъ убѣдить себя въ необходимости этого кореннаго нововведенія, повлекшаго за собою отрицаніе теоріи о кислородныхъ кислотахъ. Единство химической теоріи было для него выше всего; въ намѣченной реформѣ онъ усматривалъ стремленіе къ потрясенію тѣхъ основъ, на которыхъ зиждилась старая химическая система. Высказавъ свое мнѣніе по этому поводу въ письмахъ къ Марсе, Гильберту, Томсону и др., онъ собралъ впоследствии всё свои доводы въ пользу старыхъ воззрѣній и опубликовалъ ихъ въ отдѣльной статьѣ, озаглавленной: «*Versuch einer Vergleichung der älteren und der neueren Meinungen über die Natur der oxydierten Salzsäure, zur Beurteilung des Vorzuges der einen vor den anderen*» ²⁾. Свою точку зрѣнія онъ выяснилъ въ слѣдующихъ словахъ: «Я не заявлю себя сторонникомъ новаго ученія до тѣхъ поръ, пока это ученіе не будетъ исполнѣ послѣдовательно и согласовано съ новой теоретической наукой, которую хотять построить на развалинахъ низвергаемой химической теоріи. Отъ всякаго химическаго закона я неукоснительно требую, чтобы онъ согласовался съ остальной химической теоріей и могъ бы съ нею сплотиться; въ противномъ случаѣ я вынужденъ отрицать его, хотя бы его неотразимая логика и вызвала революцію въ несогласной съ нимъ теоріи».

Въ одномъ пунктѣ, однако, Берцелиусъ скоро измѣнилъ свое мнѣ-

¹⁾ Philos. Transact. 1811, стр. 1.

²⁾ Gilbert's Annalen 50,356.

ніе о необходимости присутствія кислорода во всякой кислотѣ, признавъ сѣрнистый и теллуристый водородъ водородными кислотами; послѣдній терминъ (Hydracides) впервые былъ примѣненъ Гей-Люссаккомъ. Хлоръ, іодъ и фторъ Берцеліусъ считалъ кислородосодержащими даже послѣ того, когда замѣчательными изслѣдованіями Гей-Люссака надъ солями ціанистоводородной кислоты было доказано совершенное отсутствіе въ нихъ кислорода. Онъ рѣшился признать хлоръ и іодъ элементами лишь тогда, когда былъ вынужденъ къ этому собственными опытами надъ ціанистыми соединеніями желѣза и сѣры, ибо результаты этихъ опытовъ могли быть согласованы лишь при условіи существованія кислотъ безъ кислорода. Къ тому же времени (1820) онъ отрекся отъ своего мнѣнія, будто азотъ и амміакъ содержатъ кислородъ. Послѣдніе слѣды своихъ устарѣлыхъ возрѣній онъ уничтожилъ лишь въ 1825 году, причисливъ ¹⁾ фторъ, хлоръ и іодъ къ солероднымъ элементамъ или галогенамъ. Соли, образованныя отъ соединенія этихъ элементовъ съ металлами, онъ назвалъ галойдными въ отличіе отъ амфидныхъ солей, содержащихъ кислородъ.

Теорія водородныхъ кислотъ.

Еще задолго передъ тѣмъ, какъ Берцеліусъ отказался отъ теоріи кислородныхъ кислотъ, Дэви ²⁾ и, почти одновременно съ нимъ, Дюлонгъ пытались перекинуть мостъ надъ образовавшеюся пропастью между кислородными и водородными кислотами установленіемъ общей теоріи ихъ строенія. Въ этихъ попыткахъ названныхъ изслѣдователей замѣтны начала теоріи водородныхъ кислотъ, достигшей высокаго значенія лишь нѣсколько десятилѣтій спустя. Дэви замѣтилъ, что ангидридъ іодной кислоты самъ по себѣ не обладаетъ кислотными свойствами, но приобретаетъ таковыя при соединеніи съ водою. Отсюда онъ заключилъ, что носителемъ принципа кислотности въ данномъ случаѣ является не кислородъ, а водородъ; послѣдній, по мнѣнію Дэви, и есть характерная составная часть всѣхъ кислотъ. Предположеніе о присутствіи воды въ кислотныхъ гидратахъ и окисловъ металловъ или кислотныхъ ангидридовъ въ соляхъ онъ считалъ недоказаннымъ и ненужнымъ. Дюлонгъ, изслѣдовавъ шавелевую кислоту и ея соли, высказался въ подобномъ же смыслѣ: шавелевую кислоту онъ рассматривалъ какъ соединеніе водорода съ углекислою, а въ ея соляхъ онъ предполагалъ аналогичное соединеніе металловъ съ элементами угольной кислоты. Въ этихъ толко-

¹⁾ См. его Jahresberichte 6, 185 и учебникъ химіи.

²⁾ Philos. Transact. 1815, стр. 203.

ваніяхъ все еще замѣтенъ дуалистическій взглядъ на кислоты и соли, ибо въ нихъ водородъ и металлы противопоставляются солеобразующимъ радикаламъ; но почва для унитарныхъ воззрѣній на кислоты и соли уже была подготовлена.

Берцеліусъ замѣтно благоволилъ къ попыткамъ выясненія конституціи важныхъ классовъ тѣлъ, но онъ тѣмъ не менѣе оставался при своихъ дуалистическихъ воззрѣніяхъ на этотъ вопросъ, ибо особенно дорожилъ возможностью полученія ближайшихъ составныхъ частей въ свободномъ видѣ; радикалы же, предполагаемые теоріей водородныхъ кислотъ, могли быть изолированы лишь въ рѣдкихъ случаяхъ.

Одновременно съ тѣмъ, какъ электрохимическая теорія Берцеліуса пріобрѣтала все больше послѣдователей, взгляды Дэви и Дюлонга все дальше отодвигались на задній планъ; лишь въ тридцатыхъ годахъ, подтвержденные новыми фактами, они снова выплыли наружу и постепенно пріобрѣтали все большее значеніе. Важный аргументъ въ ихъ пользу былъ доставленъ наблюденіемъ Даніеля надъ электролизомъ солей. Даніель замѣтилъ именно тотъ фактъ, что гальваническій токъ, проходя чрезъ нѣсколько электролитовъ, напр. подкисленную воду, расплавленный хлористый свинецъ и растворъ сѣрноокислаго кали, отлагаетъ на отрицательномъ полюсѣ количества водорода, свинца и кали, пропорціональныя ихъ эквивалентнымъ числамъ. Этотъ фактъ согласуется съ закономъ Фарадѣя о постоянныхъ дѣйствіяхъ тока. Но при разложеніи сѣрноокислаго кали, одновременно съ основаніемъ, на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется и одинъ эквивалентъ водорода; токъ, слѣдовательно, въ противность названному закону, производитъ здѣсь будто бы двойное дѣйствіе, ибо при предположеніи, что ближайшія составныя части эквивалента данной соли составляютъ кали и сѣрная кислота, долженъ былъ бы получиться, въ качествѣ электроположительной части, лишь эквивалентъ кали безъ всякаго сопровожденія эквивалента водорода. Это кажущееся противорѣчіе исчезаетъ, когда мы, соотвѣтственно взгляду Дэви и Дюлонга, примемъ въ данномъ случаѣ за положительную часть калий (металлическій), а за отрицательную—радикалъ SO_4 , оксисульфіонъ. Каждый эквивалентъ, кали и водородъ, является тогда вторичнымъ продуктомъ разложенія одного эквивалента воды при посредствѣ металлическаго калия, первоначально выдѣлившагося на отрицательномъ полюсѣ. Выводъ о конституціи солей, сдѣланный на основаніи такого наблюденія, долженъ былъ быть распространенъ и на кислоты, въ которыхъ, слѣдовательно, водородъ принимался какъ одна, а радикалъ (кислородный или безкислородный) какъ другая составная часть.

Болѣ глубокой смыслъ и болѣ обширное значеніе придало этой теоріи водородныхъ кислотъ установленное Либихомъ

ученіе о многоосновныхъ кислотахъ ¹⁾.

Это ученіе должно быть рассмотрѣно именно здѣсь, уже въ виду его близкой связи съ вышеприведенными взглядами Дэви и Дюлонга. Многие химики, въ особенности Гей-Люссакъ и Гмелинъ, тогда склонны были думать, что всякій металлическій окисель содержитъ по одному атому кислорода на каждый атомъ металла и соединяется съ однимъ атомомъ кислоты въ нейтральную соль. Берцелиусъ съ 1826 г. былъ того же мнѣнія, что такое отношеніе въ количествахъ соединеній является правиломъ, и придерживался его дольше всѣхъ другихъ. Такая простота въ возрѣніяхъ, по которымъ почти всѣ кислоты должны были считаться одноосновными, не могла больше имѣть мѣсто послѣ опубликованія прекрасныхъ изслѣдованій ²⁾ Грэема ³⁾ о фосфорныхъ кислотахъ. Грээмъ доказалъ, что въ каждой изъ трехъ фосфорныхъ кислотъ, орто-, пиро- и мета-, на одинъ атомъ P_2O_5 содержатся различныя количества «основной воды», именно 3, 2 и 1 атомъ, которые способны замѣщаться эквивалентными количествами металлическихъ окисловъ. Такимъ образомъ была установлена различная степень насыщенности этихъ кислотъ, которая приведена въ зависимость отъ «основной воды», входящей въ ихъ составъ.

Пробираясь далѣе по пути, проложенному Грээмомъ, и основываясь на цѣломъ рядѣ тщательныхъ изслѣдованій множества кислотъ, Либихъ оказался въ состояніи построить и прочно обосновать свою теорію многоосновныхъ кислотъ. Своими опытами надъ кислотами лимонной, винной, ціануровой, коеновой и меконовой онъ убѣдилъ большинство химиковъ

¹⁾ Ann. Chem. 26, 113 и слѣд.

²⁾ Ann. Chem. 12, 1.

³⁾ Томасъ Грээмъ (Graham) родился въ 1805 г. въ Глазговѣ, состоялъ профессоромъ химіи сначала въ своемъ родномъ городѣ, а съ 1837 года при University College въ Лондонѣ, гдѣ и умеръ въ 1869 г. Въ 1855 г. онъ оставилъ профессорскую каведру, будучи назначенъ директоромъ по монетному дѣлу. Его замѣчательный учебникъ Elements of chemistry извѣстенъ не только въ Англій: онъ былъ переработанъ и изданъ на нѣмецкомъ языкѣ I. Отто и Г. Кольбе.—Въ своихъ цѣнныхъ физико-химическихъ изслѣдованіяхъ надъ диффузіей газовъ, осмосомъ и проч. Грээмъ выказалъ себя какъ оригинальный изслѣдователь и открыватель новыхъ путей. Онъ обогатилъ науку и чисто химическими работами, особенно въ области неорганической химіи. Его научные труды изданы въ объемистомъ томѣ подъ заглавіемъ: „Chemical and physical Researches“ (Эдинбургъ 1876). О его жизни и многосторонней дѣятельности ср. обстоятельную статью Thorpe въ его Essays, стр. 160 и слѣд.

въ томъ, что эти кислоты, въ смыслѣ ихъ основности, сходны съ фосфорной. Онъ самымъ опредѣленнымъ образомъ высказался противъ того произвольнаго положенія, будто атомы всѣхъ кислотъ эквивалентны между собою; въ качествѣ критерія для многоосновныхъ кислотъ онъ указалъ ихъ способность давать двойныя соли съ разными окислами металловъ. Либихъ первый провелъ границу между одно-, дву- и трех-основными кислотами.

Въ качествѣ способа выраженія фактовъ Либихъ все еще употреблялъ дуалистическій методъ опредѣленія кислотъ, по которому онѣ разсматривались какъ соединенія одного кислотнаго ангидрида съ однимъ, двумя или тремя атомами воды. Но онъ вмѣстѣ съ тѣмъ считалъ такой способъ выраженія неудовлетворительнымъ, въ виду невозможности давать при его помощи систематическій обзоръ кислотъ и солей. Онъ весьма остроумнымъ образомъ раскрылъ всѣ тѣ противорѣчія, въ которыя легко попасть при указанномъ методѣ толкованія. Его критическое отношеніе къ этому вопросу выражено въ слѣдующихъ словахъ: «Для объясненія одного и того же явленія мы вынуждены прибѣгать къ двумъ формамъ выраженія; намъ приходится приписывать водѣ самыя разнообразныя свойства: мы имѣемъ воду основную, гидратную, кристаллическую; мы видимъ, что она вступаетъ въ соединенія, гдѣ не имѣетъ ни одной изъ этихъ формъ, и все это изъ-за того, что мы провели рѣзкую границу между галоидными и кислородными солями,—границу, въ дѣйствительности не замѣчаемую, ибо эти соединенія сходны между собою по свойствамъ во всѣхъ отношеніяхъ».

Подобныя соображенія побудили Либиха вернуться къ теоріи водородныхъ кислотъ. Положенія, высказанныя въ этой теоріи, столь ясно и мѣтко выражаютъ точку зрѣнія Либиха, что должны быть здѣсь приведены:

«Кислоты представляютъ собою такія водородистыя соединенія, въ которыхъ водородъ можетъ быть замѣщенъ металлами».

«Нейтральныя соли—это тѣ соединенія того же класса, въ которыхъ водородъ замѣщенъ эквивалентомъ металла. Тѣла, называемыя теперь безводными кислотами, приобретаютъ способность давать соли съ металлическими окислами, большей частью лишь по присоединенію воды; они еще могутъ быть опредѣляемы какъ соединенія, разлагающія окислы при высокихъ температурахъ».

Въ этихъ положеніяхъ ясно обнаружено вліяніе, оказанное на Либиха многочисленными наблюденіями надъ замѣщеніемъ водорода другими элементами. Эта склонность Либиха къ унитарной системѣ толко-

ванія болѣзненно отзывалась въ душѣ Берцеліуса ¹⁾, который до конца своей жизни смотрѣлъ на теорію многоосновныхъ кислотъ какъ на «вносившую путаницу въ понятія и мѣшавшую болѣе правильному толкованію». Такое мнѣніе Берцеліуса о столь важной теоріи, главнымъ образомъ способствовавшей выясненію смутнаго понятія объ эквивалентахъ, почти никѣмъ кромѣ него не раздѣлялось.

Развитіе дуалистическихъ воззрѣній въ области органической химіи.

Первая теорія радикаловъ.

Въ теченіе второго и третьяго десятилѣтій нашего вѣка скромныя начала органической химіи все болѣе развивались, а къ концу четвертаго десятилѣтія эта область химіи уже играла выдающуюся роль въ наукѣ. Въ ней выработались важныя воззрѣнія и связанныя съ ними теоріи, дѣйствовавшія оплодотворяющимъ образомъ и на ея старшую сестру, химію неорганическую. Въ первое время своего развитія органическая химія находилась въ одинаковыхъ условіяхъ съ неорганической въ силу того обстоятельства, что дуалистическая система, казавшаяся столь пригодной для неорганической химіи, стала примѣняться и къ органическимъ соединеніямъ. Берцеліусъ и тутъ являлся энергичнымъ реформаторомъ и долгое время управлялъ судьбами этой отрасли науки. Взглядъ на ея прежнее состояніе покажетъ намъ, насколько несовершенны были свѣдѣнія объ органическихъ соединеніяхъ до второго десятилѣтія нашего вѣка.

РАЗВИТІЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДО 1811 г.

Уже около конца XVII вѣка отличали вещества минеральныя отъ растительныхъ и животныхъ и эти три рода веществъ обсуждались въ учебникахъ химіи особо, какъ напр. въ общеупотребительномъ въ то время руководствѣ Лемери. Такое дѣленіе соответствовало облюбованной тогда классификаціи тѣлъ по тремъ «царствамъ природы». Эта эмпирическая точка зрѣнія была оставлена химіей органическихъ соединеній съ тѣхъ поръ, какъ Лавуазье помощью качественного анализа доказалъ, что главныя части этихъ соединеній составляютъ углеродъ, водородъ и кислородъ, по временамъ также азотъ и рѣже фосфоръ и сѣра. Въ исторіи аналитической химіи будетъ указано, какимъ путемъ

¹⁾ Выше цитированная переписка между Берцеліусомъ и Либихомъ даетъ весьма поучительныя и интересныя въ психологическомъ отношеніи данныя какъ о возникновеніи Либиховской теоріи и сужденіяхъ о ней современниковъ, такъ и о постепенномъ отчужденіи, наступившемъ между Либихомъ и Берцеліусомъ (Ср. стр. 154, 159 и слѣд., также стр. 166 этой переписки).

Лавуазье дошел до метода органического анализа для количественного определения названных составных частей. Как бы то ни было, имъ было положено основное начало органической химии, такъ какъ раньше, чѣмъ приступить къ научному изслѣдованію органическихъ тѣлъ, необходимо было знать ихъ истинный составъ. Свѣдѣнія о химическомъ строеніи этихъ тѣлъ были, конечно, еще очень ничтожны; тѣмъ не менѣе Лавуазье въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ пытался создавать себѣ извѣстное представленіе объ этомъ предметѣ. Особеннаго вниманія заслуживаетъ его долго продержавшійся взглядъ, что органическія кислоты представляютъ собою окислы сложныхъ радикаловъ, тогда какъ въ большинствѣ минеральныхъ кислотъ кислородъ связанъ съ элементомъ; въ этомъ мнѣніи заключается замѣтное созвучіе съ позднѣе развившимися воззрѣніями теоріи радикаловъ.

Въ то время какъ Лавуазье, а за нимъ и другіе изслѣдователи придерживались еще старой системы классификаціи тѣлъ, Бергманъ уже въ 1780 году отличалъ тѣла органическія отъ неорганическихъ. Несмотря на такое удобное по своей простотѣ дѣленіе, граница, проведенная между веществами растительнаго и животнаго происхожденія, все еще сохранялась и стала исчезать постепенно лишь въ той мѣрѣ, какъ обнаруживалось присутствіе однихъ и тѣхъ же химическихъ соединений какъ въ растительномъ, такъ и въ животномъ организмѣ; таковы, напр., нѣкоторые жиры, муравьиная и бензойная кислоты и нѣк. др. Въ общемъ твердо держались того мнѣнія, что необходимо строго различать между органическими и неорганическими тѣлами; всѣ были непоколебимо убѣждены въ томъ, что искусственное полученіе органическихъ соединений изъ ихъ элементовъ невозможно. Но сознаніе, что и эта разграничительная стѣна современемъ должна рухнуть и что оба класса тѣлъ должны быть рассмотрѣны съ общихъ точекъ зрѣнія, недолго заставило себя ждать.

ОТНОШЕНІЕ БЕРЦЕЛИУСА КЪ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

Въ началѣ настоящаго столѣтія многіе выдающіеся изслѣдователи, какъ Дальтонъ, Соссюръ, Пру и въ особенности Гей-Люссакъ съ Тенаромъ, усердно старались выработать какой-нибудь надежный методъ опредѣленія количественнаго состава органическихъ соединений; но результаты ихъ опытовъ въ этомъ направленіи лишь отчасти близились къ истинѣ. До Берцелиуса (1811) никто не пытался выяснитъ тотъ вопросъ, подчиняется ли составъ органическихъ соединений закону кратныхъ отношеній, подобно составу неорганическихъ, и могутъ ли, слѣдовательно, органическія тѣла разсматриваться какъ химическія

соединенія въ смыслѣ атомистической теоріи. Берцеліусъ собственными силами настолько выработалъ методъ анализа солей органическихъ кислотъ, что могъ на основаніи своихъ опытовъ съ нѣкоторою достовѣрностью констатировать фактъ существованія простыхъ химическихъ отношеній между элементарными составными частями кислоты и кислородомъ основанія ¹⁾). За этой успешной попыткой Берцеліуса провести аналогію между атомистическимъ составомъ органическихъ и неорганическихъ тѣлъ послѣдовали въ 1813 и 1814 гг. новые опыты ²⁾, произведенные при помощи болѣе усовершенствованныхъ средствъ и укрѣпившіе его въ убѣжденіи, что законъ кратныхъ отношеній въ полной мѣрѣ примѣнимъ и къ тѣламъ органическимъ. Для опредѣленія атомныхъ вѣсовъ такихъ тѣлъ онъ рекомендовалъ въ качествѣ общаго руководящаго принципа, примѣнимаго къ большинству случаевъ, — брать соединенія органическихъ веществъ съ неорганическими.

Хотя эти важныя изслѣдованія и обнаружили аналогію между обоими классами тѣлъ, тѣмъ не менѣе Берцеліусъ еще не такъ скоро рѣшился предположить въ органическихъ соединеніяхъ такое же расчлененіе на ближайшія составныя части, какъ въ веществахъ неорганическихъ. Онъ, напротивъ того, счелъ нужнымъ отличать неорганическія соединенія, какъ двойственныя, отъ тройственныхъ и четверныхъ органическихъ соединеній, содержащихъ больше двухъ элементовъ (это было высказано въ 1813 г.).

Соотвѣтственно такому взгляду, къ неорганическимъ были отнесены такія соединенія, какъ болотный газъ, ціанъ, гипотетическій ангидридъ щавелевой кислоты и т. п., каковое распредѣленіе сохранялось и впослѣдствіи для удобства и особенно отставалось Гмелиномъ. Это эмпирическое дѣленіе оказалось однако совершенно несостоятельнымъ въ виду того факта, что въ нѣкоторыхъ маслахъ были найдены двойственные соединенія изъ углерода и водорода сложнаго состава.

Берцеліусъ самъ уже пытался ³⁾ уничтожить пропасть между органическими и неорганическими соединеніями тѣмъ предположеніемъ, что и органическія соединенія имѣютъ двойственный составъ, но они вмѣсто элементовъ содержатъ сложные радикалы. Возрожденію этой идеи, уже раньше высказанной Лавуазье, безъ сомнѣнія сильно способствовали прекрасныя работы Гей-Люссака надъ ціаномъ, приведшія къ весьма важному заключенію, что ціанъ, въ качествѣ сложнаго радикала, обладаетъ способностью играть роль элемента въ полномъ смыслѣ слова.

¹⁾ Gilberts Annalen 40, 247.

²⁾ Ann. of Philos. томы 4 и 5.

³⁾ См. его сочиненіе: „Опытъ теоріи химическихъ отношеній“.

Самъ Гей-Люссакъ высказался относительно алкоголя въ томъ смыслѣ, что онъ состоитъ изъ этилена и воды, а именно, какъ показывала плотность паровъ, изъ равныхъ объемовъ обоихъ тѣлъ; въ сахарѣ онъ въ качествѣ ближайшихъ составныхъ частей принималъ углеродъ и воду. Солянокислый эфиръ разсматривался Робике какъ соединеніе этилена съ соляной кислотою, безводная щавелевая кислота—Дёберейнеромъ какъ соединеніе углекислоты съ окисью углерода.

Эти стремленія принимать радикалы какъ ближайшія составныя части органическихъ тѣлъ могутъ быть отмѣчены какъ предварительная ступень къ теоріи радикаловъ. Методы толкованія вышеназванныхъ изслѣдователей Берцеліусомъ не одобрялись. Онъ поднималъ противъ нихъ свой предостерегающій голосъ, считая ихъ несомвѣстными съ электрохимическими воззрѣніями. Соотвѣтственно этимъ воззрѣніямъ, электроотрицательный кислородъ противопоставлялся сложному радикалу какъ положительной составной части соединенія. Въ то время, слѣдовательно, Берцеліусъ былъ далекъ отъ предположенія кислородосодержащихъ радикаловъ; онъ вмѣстѣ съ тѣмъ допускалъ и измѣнчивость радикаловъ, которую впоследствии отвергъ, благодаря чему теорія радикаловъ вступила на путь правильнаго развитія.

Время для надлежащей выработки этого ученія еще не наступило, но предположеніе ближайшихъ составныхъ частей въ органическихъ соединеніяхъ оказало на изученіе этихъ соединеній самое плодотворное вліяніе. Къ первой задачѣ,—опредѣленію эмпирическаго состава органическихъ тѣлъ, присоединилась другая, несравненно высшая,—изслѣдованіе ихъ химическаго строенія путемъ точнаго установленія ихъ ближайшихъ составныхъ частей въ томъ именно смыслѣ, какъ это понималъ Берцеліусъ. Могучій толчокъ къ оцѣнкѣ и надлежащему усвоенію этой грандіозной задачи былъ данъ въ третьемъ десятилѣтніи настоящаго вѣка первыми наблюденіями надъ изомеріями. Въ самомъ дѣлѣ, если стать на точку зрѣнія химиковъ того времени, то въ виду поразительныхъ фактовъ, что тѣла съ одинаковымъ химическимъ составомъ совершенно различны по свойствамъ, волей-неволей приходишь къ убѣжденію, что причину такого явленія, названнаго изомеріей, слѣдуетъ искать въ неоднородности ближайшихъ составныхъ частей данныхъ соединеній. Въ этомъ фактѣ крылся могучій, все съ новой силой дѣйствовавшій двигатель къ розыскиванію различныхъ радикаловъ органическихъ тѣлъ.

ИЗОМЕРІИ И ИХЪ ВЛІЯНІЕ НА РАЗВИТІЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

До 1820 г. въ химіи преобладало мнѣніе, что тѣла съ одинаковымъ качественнымъ и количественнымъ составомъ должны имѣть и одинаковыя

свойства. Хотя и тогда уже были извѣстны случаи, которые, казалось, противорѣчили столь естественному предположенію (различныя модификаціи окиси хрома, кремневой кислоты и, въ особенности, доказанное Берцеліусомъ существованіе двухъ родовъ окиси олова), тѣмъ не менѣе на эти единичные факты не обращали особеннаго вниманія; ихъ считали исключительными и полагали, что различіе простирается лишь на физическія свойства данныхъ тѣлъ, какъ это часто и наблюдалось на открытыхъ въ то время диморфныхъ веществахъ.

Химики того времени были настолько мало подготовлены къ факту существованія тѣлъ съ одинаковымъ составомъ, но различными химическими и физическими свойствами, что въ открытіи перваго случая изомеріи въ области органической химіи большинство изъ нихъ усматривало ошибку. Либихъ, сравнивъ въ 1823 г. произведенный имъ анализъ гремучекислаго серебра съ анализомъ ціановокислой соли того же металла, изслѣдованной годомъ раньше Велеромъ, нашель результаты анализа обѣихъ солей одинаковыми ¹⁾. Будучи убѣжденъ въ точности своихъ данныхъ, онъ склоненъ былъ усматривать ошибку въ работѣ Велера, но, повторивъ работу послѣдняго, Либихъ убѣдился въ ея правильности. Такимъ образомъ за двумя тѣлами, совершенно отличными другъ отъ друга въ химическомъ отношеніи, былъ признанъ одинаковый составъ.

Берцеліусъ хотя и сознавалъ всю важность такого факта, но не такъ скоро съ нимъ соглашался ²⁾, выжидая его обобщенія; Гей-Люссакъ же нисколько не сомнѣвался въ правильности сдѣланнаго открытія и объяснялъ разницу между обѣими солями тѣмъ, что элементы связаны въ нихъ различнымъ образомъ. Когда Фарадэй ³⁾ въ 1825 г. открылъ въ маслородномъ газѣ углеводородъ, одинаковый съ этиленомъ по составу, но совершенно отличный отъ него по свойствамъ, а Велеръ въ 1828 г. получилъ мочевины какъ продуктъ превращенія одинаковаго съ нею по составу ціановокислаго аммонія, — химическій міръ все болѣе довѣрчиво сталъ относиться къ факту существованія изомерныхъ тѣлъ. Берцеліусъ, признававшій факты лишь съ крайнею медлительностью, въ концѣ концовъ собственными опытами убѣдился въ справедливости ученія объ изомеріи. Онъ твердо установилъ, что виноградная кислота имѣеть одинаковый составъ съ винной ⁴⁾:

¹⁾ Ann. chim. Phys. 24, 264.

²⁾ Сначала Берцеліусъ не прочь былъ предположить ошибку у одной изъ сторонъ (ср. Jahresbericht 4, 110 и 5, 85).

³⁾ Ann. of Philos. 11, 44 и 95.

⁴⁾ Jahresbericht Берцеліуса 11, 44 (1832).

отъ него, именно. исходить обозначеніе такихъ тѣлъ, одинаковыхъ по составу, но различныхъ по свойствамъ, изомерными. Общее названіе «изомерія» съ тѣхъ поръ и сохранилось. Въ скоромъ времени Берцеліусъ нашелъ необходимымъ точнѣе опредѣлить понятіе, связанное съ этимъ терминомъ¹⁾: онъ отличалъ полимерію и метамерію, какъ частные случаи изомеріи, въ томъ же смыслѣ, какъ это понимается и въ настоящее время²⁾.

Тутъ блестящимъ образомъ обнаружилось умѣніе Берцеліуса подводить скудные факты подъ одну общую систему. Нѣкоторыя высказанныя имъ мнѣнія даютъ намъ возможность уяснить себѣ его взглядъ на вѣроятную причину изомеріи органическихъ соединений: для него изомерными тѣлами являются такія, въ которыхъ атомы элементовъ неодинаковымъ образомъ сгруппированы въ радикалы. «Изомерный характеръ такихъ соединений, говоритъ онъ, самъ по себѣ уже требуетъ, чтобы расположеніе атомовъ въ нихъ было различно». Вывести изъ этого положенія, что Берцеліусъ считалъ возможнымъ разрѣшеніе вопроса о пространственномъ расположеніи атомовъ, было бы мало основательно; онъ вѣроятно имѣлъ въ виду лишь опредѣленіе взаимнаго положенія атомовъ въ ихъ соединеніяхъ, въ особенности же установленіе того факта, какъ именно атомы сгруппированы въ ближайшія составныя части или сложные радикалы. Вопросъ о химической конституціи тѣлъ въ сказанномъ смыслѣ быстро назрѣвалъ, въ виду все накоплявшихся случаевъ изомеріи, и близился къ опытному разрѣшенію; къ этому стремились путемъ систематизации цѣлаго ряда органическихъ соединений, въ основу чего была вложена гипотеза объ опредѣленныхъ радикалахъ, общихъ этимъ соединеніямъ. Результатомъ такихъ опытовъ явилась теорія радикаловъ, въ установленіи которой самое дѣятельное участіе принимали Берцеліусъ и Либихъ. Въ отличіе отъ подобныхъ же возрѣвнй, возродившихся позднѣе, эта теорія названа старѣйшей.

СТАРѢЙШАЯ ТЕОРІЯ РАДИКАЛОВЪ.

Какъ уже выше упомянуто. до 1830 года не было недостатка въ попыткахъ объяснять конституцію нѣкоторыхъ соединений предположеніемъ въ нихъ сложныхъ радикаловъ. Самымъ главнымъ побужденіемъ къ попыткамъ такого рода служило доказательство факта, что ціанъ

¹⁾ Тамъ же 12. 63 (1833).

²⁾ Какъ особый случай изомеріи Берцеліусъ рассматривалъ различныя модификаціи элемента рыхъ тѣлъ; употребляемый для этихъ случаевъ терминъ аллотропія возникъ лишь въ 1841 году.

въ своихъ многочисленныхъ соединеніяхъ функционируетъ въ качествѣ элемента и извѣстенъ даже въ свободномъ видѣ. Наблюденіе факта легкой превратимости алкоголя въ эфиръ и въ этиленъ вѣроятно подало поводъ къ тому, чтобы считать этиленъ ближайшей составной частью двухъ первыхъ тѣлъ.

Эта уже упомянутая идея, возлелѣнная Гей-Люссакомъ, временно возродилась благодаря попыткѣ Дюма и Буллея ¹⁾ распространить ее на производныя спирта и эфира. Въ соединеніяхъ, получившихъ въ послѣдствіи названіе этильныхъ, они предположили радикалъ этеринъ C_2H_4 ²⁾, который сравнивали съ неорганическимъ соединеніемъ, амміакомъ. Подобно послѣднему, утверждали они, этеринъ представляетъ собою основаніе, способное давать съ водою гидраты, а съ кислотами—солеобразные эфиры. Нижеслѣдующая таблица наглядно иллюстрируетъ ихъ стремленіе возстановить аналогію между органическими и неорганическими соединеніями, при чемъ изъ послѣднихъ не всѣ, конечно, могли быть изолированы:

Этеринъ	C_2H_4	Амміакъ	H_2N
Алкоголь	$C_2H_5 + H_2O$		
Эфиръ	$2C_2H_5 + H_2O$		
Солянокислый эфиръ	$C_2H_5 + HCl$	Нашатырь	$H_2N + HCl$
Уксуснокислый эфиръ	$2C_2H_5 + C_2H_3O_2 + H_2O$	Уксуснокислый амміакъ	$2H_2N + C_2H_3O_2 + H_2O$ ³⁾ .

Этотъ опытъ, извѣстный подъ названіемъ теоріи этерина, является предшественникомъ теоріи радикаловъ въ томъ смыслѣ, что онъ основанъ на сопоставленіи органическихъ и неорганическихъ тѣлъ. Берцеліусъ, разбирая этотъ опытъ, вполне основательно замѣтилъ, что схематическое сопоставленіе вышеприведенныхъ соединеній пожалуй допустимо, но указанная конституція ихъ въ высшей степени сомнительна.

Возрѣніе на радикалы какъ на причину своеобразности органическихъ соединеній получило обильную пищу и главный толчокъ къ цвѣтущему развитію благодаря замѣчательному, поистинѣ классическому изслѣдованію Либиха и Велера: «о радикалѣ бензойной кислоты» ⁴⁾. Они неопровержимымъ образомъ доказали, что при разнообраз-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 37,15 (1828).

²⁾ Такое названіе для этого радикала было предложено Берцеліусомъ.

³⁾ Атомные вѣса по Дюма: при H=1, C=6, O=16.

⁴⁾ Ann. Chim. 3,249 (1832). Переписка между Либихомъ и Велеромъ (издана въ 1888 г. А. В. Гофманомъ и Э. Велеромъ) даетъ нѣкоторыя свѣдѣнія о возникновеніи этой фундаментальной работы, являющейся вмѣстѣ съ тѣмъ прекраснымъ памятникомъ дружескихъ отношеній, существовавшихъ между этими двумя изслѣдователями.

ныхъ превращеніяхъ горькоминдального масла и получаемыхъ изъ него соединеній, содержащихъ хлоръ и бромъ, одинъ радикалъ формулы $C_{11}H_{10}O_2$, ¹⁾ остается неизмѣннымъ; они предложили назвать его бензоиломъ. Путемъ многихъ тщательныхъ опытовъ они доказали, что этотъ радикалъ содержится въ бензойной кислотѣ, въ хлористомъ и бромистомъ бензоилѣ, бензамидѣ, эфирѣ, бензойной кислотѣ, сѣрнистомъ бензоилѣ и проч. и играетъ въ этихъ соединеніяхъ роль элемента. Эта работа имѣла весьма важное значеніе не только въ смыслѣ обоснованія теоріи радикаловъ, но она была въ высшей степени важна и для развитія спеціальной части органической химіи, ибо сообщенные ею новые методы полученія отдѣльныхъ тѣлъ оказались руководящими для цѣлыхъ классовъ такихъ соединеній. Авторы этой работы особенно напирали на присутствіе «сложнаго элемента бензоила въ цѣломъ рядѣ органическихъ соединеній».

Берцеліусъ былъ столь глубоко убѣжденъ въ достовѣрности этихъ поразительныхъ по своей ясности результатовъ, что съ восторгомъ призналъ предположенный радикалъ бензоиль ²⁾. Факты столь убѣдительно говорили въ пользу послѣдняго, что Берцеліусъ нашель себя вынужденнымъ отречься отъ своего основного положенія, будто кислородъ не можетъ входить въ составъ радикала, но это отреченіе было только временное, ибо онъ скоро вновь пришелъ къ заключенію, что существованіе кислородосодержащихъ радикаловъ никоимъ образомъ не совмѣстимо съ его электрохимической системой.

Большинство химиковъ того времени склонялось къ мнѣнію, что радикалы, доказанные въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ, должны быть разсматриваемы какъ самостоятельныя атомныя группы и потому должны быть получаемы въ свободномъ видѣ. Хотя бензоиль и не былъ изолированъ, тѣмъ не менѣе въ его существованіи сомнѣвались столь же мало, какъ напр. въ существованіи еще не изолированнаго тогда кальція или неизвѣстнаго въ то время ангидрида азотной кислоты. Ислѣдованіе Либиха и Вѣлера естественно вызвало цѣлый рядъ попытокъ къ отысканію общихъ характеристичныхъ атомныхъ группъ въ тѣхъ соединеніяхъ, которыя обнаруживали взаимное сходство въ химическихъ свойствахъ и способахъ образованія.

Результатомъ такихъ стремленій явилось возникновеніе старѣйшей

¹⁾ Атомные вѣса по Берцеліусу: Н=1, С=12, О=16.

²⁾ Въ своемъ письмѣ къ Либиху и Вѣлеру (Ann. Chem. 3, 282) Берцеліусъ предлагалъ называть этотъ радикалъ проиномъ или ортриномъ (по гречески—утренняя заря), ибо съ названнымъ ислѣдованіемъ взошла новая заря для органической химіи.

теоріи радикаловъ, въ установленіи которой на первыхъ порахъ участвовали главнымъ образомъ Берцеліусъ и Либихъ. Наиболее подходящимъ объектомъ для умозрительныхъ спекуляцій такого рода былъ тотъ рядъ органическихъ соединеній, который находился въ близкихъ отношеніяхъ къ алкоголю: этотъ рядъ тѣлъ уже и въ то время принадлежалъ къ наиболее основательно изслѣдованнымъ соединеніямъ въ органической химіи. Въ 1833 г. Берцеліусъ указалъ ¹⁾ на необходимость предположить во всѣхъ органическихъ соединеніяхъ такую же двойственную расчленяемость, какъ въ соединеніяхъ неорганическихъ; въ то же время онъ отрицалъ возможность существованія кислородосодержащихъ радикаловъ. Бензоиль онъ разсматривалъ какъ окисель группы $C_{12}H_{10}$, перекисью которой является безводная бензойная кислота; эфиръ онъ считалъ закисью этила и формулировалъ его $(C_2H_5)_2O$; по его мнѣнію, этотъ эфиръ соответствуетъ неорганическимъ основаніямъ и даетъ съ кислотами сложные эфиры, подобно тому, какъ окислы металловъ даютъ съ ними соли. Алкоголь же, столь близко стоящій къ эфиру, разсматривался Берцеліусомъ какъ окисель радикала C_2H_5 , въ силу чего связь между этими двумя соединеніями совершенно порвалась ²⁾. Подозрѣвая ошибочность такого взгляда Берцеліуса, Либихъ ³⁾ въ слѣдующемъ году высказалъ мнѣніе, что эфиръ и его производныя представляютъ собою соединенія одного и того же радикала этила, которому, однако, онъ приписывалъ двойную формулу C_4H_{10} вмѣсто данной Берцеліусомъ C_2H_5 . Его взглядъ выясняется изъ слѣдующаго сопоставленія:

Эфиръ.	$C_4 H_{10} O$.
Алкоголь.	$C_4 H_{10} O. H_2 O$.
Хлористый этиль.	$C_4 H_{10} Cl_2$.
Іодистый этиль.	$C_4 H_{10} J_2$.
Азотнокислый эфиръ.	$C_4 H_{10} O. N_2 O_3$.
Бензойнокислый эфиръ.	$C_4 H_{10} O. C_{14} H_{10} O_2$.

Соотвѣтственно такому взгляду, Либихъ назвалъ эфиръ окисью этила, а алкоголь—гидрокисью этила и сравнивалъ первый съ

¹⁾ Jahresbericht 13,190 и слѣд. О возникновеніи этихъ возрѣній даетъ нѣкоторыя свѣдѣнія переписка между Либихомъ и Берцеліусомъ (стр. 55 и слѣд., 67).

²⁾ Берцеліусъ былъ побужденъ въ такому взгляду на атомистическій составъ спирта и эфира плотностью паровъ этихъ тѣлъ, изъ которой онъ и вывелъ ихъ истинныя молекулярныя формулы; при этомъ однако ему не удалось съ такой же правильностью опредѣлить конституцію спирта, какъ это было достигнуто имъ для эфира (ср. его учебникъ химіи, 4-ое изд. 3,193).

³⁾ Ann.Chem. 9,1 и сл.: „Ueber die Constitution des Aethers und seiner Verbindungen“.

окисью, а второй съ гидрокисью калия. Но несмотря на его правильный выводъ, что оба названныхъ тѣла имѣютъ общій радикаль, Либихъ допустилъ ошибку, которой у Берцелиуса не было, именно,—онъ приписывалъ алкоголю и аналогичнымъ съ нимъ соединеніямъ атомный вѣсъ вдвое больше истиннаго. При всемъ томъ, несмотря на нѣкоторую ошибочность предположеній какъ Берцелиуса, такъ и Либиха, преимущества ихъ этильной теоріи были очевидны: она открыла широкій просторъ тому взгляду, что органическія соединенія по своей конституціи аналогичны съ неорганическими; этиль во многихъ тѣлахъ играетъ ту же роль, что калий, аммоній ¹⁾ и т. п. въ ихъ соединеніяхъ. Впослѣдствіи Либихъ приписывалъ такую же аналогію сѣрнистому этилу и меркаптану, открытому къ тому времени.—Своимъ всеобщимъ признаніемъ и широкимъ распространеніемъ теорія радикаловъ обязана главнымъ образомъ отстанванію принципа такъ называемыхъ «сложныхъ элементовъ» ²⁾.

Каждый изъ вліятельныхъ химиковъ того времени имѣлъ свои особые взгляды на радикалы и твердо ихъ придерживался: Дюма утверждалъ, что радикаломъ алкоголя и проч. является этеринъ; Берцелиусъ полагалъ, что спиртъ и эфиръ имѣютъ различную конституцію, хотя онъ и не отрицалъ возможности обобщенія теоріи этила; Либихъ оставался вѣрнымъ послѣдней теоріи. Онъ разошелся съ Берцелиусомъ во взглядахъ главнымъ образомъ относительно вопроса о радикалахъ, содержащихъ кислородъ, допущеніе которыхъ Либихъ считалъ необходимымъ; такъ, напр., онъ нисколько не сомнѣвался въ томъ, что окись углерода есть ближайшая составная часть какъ угольной, такъ и щавелевой кислоты. Но оба названныхъ изслѣдователя были согласны въ томъ, что сложные радикалы находятся въ соединеніяхъ какъ совершенно особыя составныя части.

Что касается сущности радикаловъ, то взгляды Либиха на этотъ счетъ были шире взглядовъ Берцелиуса: послѣдній все болѣе склонялся къ мнѣнію, что радикалы неизмѣнны; Либихъ же часто

¹⁾ Вмѣсто предположенія, будто въ соляхъ амміака послѣдній самъ связанъ съ кислотою, къ тому же именно времени былъ выработанъ новый взглядъ, высказанный еще Амперомъ (1816) и впослѣдствіи поддержанный авторитетомъ Берцелиуса, что въ названныхъ соляхъ аммоній NH_4 функционируетъ аналогично металлу.

²⁾ Здѣсь уместно будетъ отмѣтить, что Кэне, независимо отъ Берцелиуса и Либиха, высказалъ предположеніе о существованіи радикала „Aethereum“ (т. е. этиль), общаго алкоголю, эфиру и проч., и указалъ на аналогію этого радикала съ гипотетическимъ аммоніемъ; но его статья по этому вопросу прошла незамѣченной. (Она была напечатана въ 1833 г. въ *The Dublin Journal of chemical and medical Science* 2, 348).

высказывался въ томъ смыслѣ, что группированіе элементовъ въ радикалы имѣеть только цѣлью лучшее уясненіе процессовъ образованія и разложенія тѣлъ. Такое представленіе о радикалахъ выработалось у Либиха кажется подъ вліяніемъ результатовъ изслѣдованія ¹⁾ Реньо ²⁾, произведеннаго по его иниціативѣ. Разложеніемъ хлористаго этилена помощью спиртоваго раствора ѣдкаго кали Реньо получилъ новое тѣло $C_4H_6Cl_2$, которое онъ назвалъ хлоральдегидомъ. Либихъ вывелъ ³⁾ отсюда, что радикалъ C_4H_6 является ближайшей составной частью какъ этого хлористаго, такъ и многихъ другихъ соединений; онъ назвалъ его «ацетиломъ» и сопоставилъ съ гипотетическимъ амидомъ, а водородистыя соединенія этого радикала.—этиленъ и этиль.—съ амміакомъ и аммоніемъ:

C_4H_6 ацетиль	соотвѣтствуетъ	амиду	N_2H_4
C_4H_8 этиленъ	»	амміаку	N_2H_6
C_4H_{10} этиль	»	аммонію	N_2H_8

Главное вниманіе Либиха было обращено на то, чтобы найти выраженіе для альдегида и уксусной кислоты; онъ разсматривалъ эти соединенія какъ гидрозакись и гидрокись радикала «ацетила» и обозначалъ ихъ соотвѣтственно формулами $C_4H_6O \cdot H_2O$ и $C_4H_6O_2 \cdot H_2O$. Такой взглядъ на этотъ вопросъ являлся подготовительной почвой для объясненія перехода отъ спирта къ альдегиду и уксусной кислотѣ и для возбужденія сомнѣнія въ неизмѣняемости радикаловъ.

Въ 1837 г. старѣйшая теорія радикаловъ достигла высшей точки своего развитія и, несмотря на нѣкоторыя препятствія, стоявшія на ея пути, считалась неотразимой. Либихъ и Дюма, убѣдившіеся къ тому времени въ несостоятельности теоріи этерина, соединились для совмѣстныхъ работъ и изслѣдованій надъ органическими соединеніями въ духъ теоріи радикаловъ. Дюма въ статьѣ, подписанной и Либихомъ ⁴⁾, изло-

¹⁾ Ann. Chem. 15, 60.

²⁾ Г. В. Реньо (Regnault) родился въ 1810 г. въ Аахенѣ и умеръ въ 1878 г. въ Отейлѣ, близъ Парижа. Ученикъ Либиха, онъ до 1840 г. работалъ въ области органической химіи, которую обогатилъ многими цѣнными данными, а затѣмъ посвятилъ себя физико-химическимъ изслѣдованіямъ, обезнечившимъ за нимъ почетное мѣсто въ исторіи обѣихъ наукъ. Разносторонность его познаній особенно обнаружилась въ опытахъ надъ дыханіемъ животныхъ, произведенныхъ имъ совмѣстно съ Reiset.—Его учебникъ Cours élémentaire de chimie (1847—1849), благодаря переводамъ и переработкамъ, приобрѣлъ извѣстность и широкое распространеніе въ другихъ странахъ.

³⁾ Ann. Chem. 30, 229.

⁴⁾ Compt. rend. 5, 567. Въ, временно связанншіхъ этихъ двухъ изслѣдователей, очень скоро порвались, что вполне естественно, если принять во вниманіе неодина-

жилъ свои измѣнившіеся взгляды и указалъ тѣ задачи, которыя они оба намѣревались разрѣшить. Они смотрѣли на органическую химию какъ на химию сложныхъ радикаловъ и въ такомъ именно смыслѣ ее и опредѣляли ¹⁾. Радикалы они сопоставляли съ элементами: этилъ, метиль (присутствіе котораго въ древесномъ спиртѣ было доказано замѣчательнымъ изслѣдованіемъ Дюма и Пелиго) и амиль ²⁾ сравнивались съ металлами, ацетиль—съ сѣрой, а соединенія радикаловъ—съ соотвѣтствующими неорганическими тѣлами ³⁾.

Но [химики того времени не ограничивались однимъ сравненіемъ органическихъ тѣлъ съ неорганическими; они, кромѣ того, при изслѣдованіи органическихъ соединеній весьма удачнымъ образомъ пользовались данными неорганической [химіи, руководствуясь основнымъ положеніемъ Берцеліуса, высказаннымъ еще въ 1817 г., что «примѣненіе всего того, что извѣстно и что станетъ извѣстнымъ относительно соединенія элементовъ въ неорганическомъ мірѣ, представляетъ собою руководящую нить для сужденія о соединеніи этихъ элементовъ въ мірѣ органическомъ, благодаря чему мы можемъ надѣяться на полученіе истиннаго представленія о составѣ органическихъ тѣлъ».

По мѣрѣ того, какъ предположеніе объ атомныхъ группахъ въ органическихъ соединеніяхъ пріобрѣтало все больше послѣдователей, точнѣе обрисовалось и само понятіе о радикалѣ. Либихъ въ 1838 г. установилъ даже три характеристичныхъ признака, которыми долженъ отличаться сложный радикалъ. При изложеніи своего взгляда на этотъ вопросъ, онъ для примѣра воспользовался ціаномъ, высказавшись слѣ-

вой образъ мыслей ихъ обоихъ. Переписка между Либихомъ и Берцеліусомъ, содержащая въ себѣ ихъ мнѣніе о Дюма, показываетъ, что этотъ разрывъ былъ неизбѣженъ. Особенно характернымъ и краснорѣчивымъ является сужденіе объ этомъ фактѣ, выраженное Гей-Люссакомъ въ его письмѣ къ Либиху. Это письмо начинается слѣдующими словами: „Maintenant, mon cher Liebig, je vous felicite, d'être sorti de la galère, où vous étiez entré. Je ne concevais pas votre mariage“ и т. д. (Ср. переписку Берцеліуса и Либиха, стр. 176).

¹⁾ Ср. „Handbuch der org. Chemie“ Либиха, стр. 1.

²⁾ Ср. изслѣдованіе Кагура о сивушномъ маслѣ: *Ann. Chem.* **30**, 283.

³⁾ Слѣдующее выраженіе, заимствованное изъ вышеупомянутой статьи въ *Comptes rendus* 5, наглядно иллюстрируетъ тогдашнюю точку зрѣнія Дюма и Либиха: „Органическая химія имѣетъ свои собственные элементы, которые играютъ роль то хлора или кислорода, то металла. Ціанъ, амидъ, бензоиль, радикалы амміака, жировъ, алкоголя и его производныхъ являются настоящими элементами органическаго происхожденія, тогда какъ простѣйшія составныя части, углеродъ, водородъ, кислородъ и азотъ могутъ быть обнаружены лишь путемъ разрушенія органической матеріи“.

дующимъ образомъ ¹⁾: «Мы называемъ ціанъ радикаломъ потому, во-первыхъ, что онъ является неизмѣняемой составной частью цѣлаго ряда соединеній; во-вторыхъ, онъ въ этихъ соединеніяхъ можетъ быть замѣщенъ другими простыми тѣлами; въ-третьихъ, въ своихъ соединеніяхъ съ простымъ тѣломъ онъ можетъ выдѣлить послѣднее и замѣнить его эквивалентами другихъ простыхъ тѣлъ». Изъ этихъ трехъ условій должны быть удовлетворены по крайней мѣрѣ два для того, чтобы данная атомная группа могла быть названа радикаломъ. Установить же эти условія можно было лишь путемъ тщательнаго изслѣдованія химическихъ свойствъ органическихъ тѣлъ, другими словами,—характеръ радикаловъ, предполагаемыхъ въ такихъ тѣлахъ, могъ быть опредѣленъ лишь путемъ изученія продуктовъ ихъ превращенія и разложенія. Толчокъ къ такому изученію былъ данъ именно теоріей радикаловъ и уже въ одномъ этомъ заключается неоцѣнимая заслуга этой теоріи, хотя она и не была свободна отъ ошибокъ. Особенно цѣнные плоды такихъ стремленій были доставлены наукѣ цѣлымъ рядомъ начатыхъ въ 1839 г. прекрасныхъ изслѣдованій ²⁾ Роберта Бунзена ³⁾ надъ соединеніями какодила. Опыты Бунзена доказали, что въ такъ называемомъ алкарзинѣ, продуктѣ перегонки укуснокислорода кали съ мышьяковистой кислотой, находится окисель мышьяковистаго радикала $As_2C_4H_{12}$ ($H = 1$, $C = 12$, $As = 75$); этотъ радикалъ остается неизмѣннымъ въ цѣломъ рядѣ продуктовъ превращенія названнаго окисла и даже можетъ быть изолированъ. Такимъ образомъ,

¹⁾ Ann. Chem. 25, 3.

²⁾ Ann. Chem. 31, 175; 37, 1; 42, 14; 46, 1.

³⁾ Робертъ Вильгельмъ Бунзенъ родился 31-го марта 1811 г. въ Геттингенѣ, былъ тамъ приватъ-доцентомъ, а затѣмъ замѣстителемъ Вѣлера въ Касселѣ. Съ 1838 г. онъ состоялъ профессоромъ въ Марбургѣ, потомъ короткое время въ Бреславлѣ, а въ 1851 г. переселился въ Гейдельбергъ, гдѣ до послѣднихъ лѣтъ составлялъ гордость мѣстнаго университета. Химія обязана ему необыкновенно важными изслѣдованіями, послужившими къ обогащенію самыхъ разнообразныхъ ея областей; мы поэтому очень часто будемъ встрѣчаться съ его именемъ въ спеціальной исторіи отдѣльныхъ отраслей нашей науки. Начавъ съ работъ въ области неорганической химіи, онъ вскорѣ обратилъ свое вниманіе на органическія соединенія мышьяка, изслѣдованіемъ которыхъ онъ положилъ прочную основу теоріи радикаловъ. Работы надъ газообразными тѣлами привели его къ открытію новыхъ методовъ, провѣркой, улучшеніемъ и комбинированіемъ которыхъ онъ вызвалъ къ жизни анализъ газовъ. Открытый имъ, совмѣстно съ Кирхгофомъ, спектральный анализъ, одно изъ грандіознѣйшихъ и плодотворнѣйшихъ приобретеній послѣдняго полулѣтя, еще у всѣхъ въ памяти. Дѣятельность Бунзена въ другихъ частяхъ физической, аналитической, неорганической и минералогической химіи будетъ указана особо въ исторіи этихъ отраслей науки; повсюду онъ проявлялъ себя какъ оригинальный, прокладывающій новые пути изслѣдователь. Его учебная дѣятельность, обнимавшая болѣе полулѣтя, дала самые блестящіе результаты.

этотъ «сложный элементъ», содержащій въ сущности чуждый органическимъ тѣламъ мышьякъ, былъ опредѣленъ какъ настоящій радикаль.

Результаты изслѣдованія Бунзена вполне справедливо были сопоставлены съ вышерассмотрѣнными работами Гей-Люссака надъ цианомъ и Либиха и Вёлера надъ соединеніями бензоила; эти работы, соответственно ихъ значенію, были отмѣчены какъ три основныя опоры теоріи радикаловъ: результаты этихъ экспериментальныхъ изслѣдованій придали столь много вѣроятности предположенію о радикалахъ, что гипотеза, лежавшая въ основѣ этой теоріи, стала считаться вполне обоснованной. Какъ бы то ни было, старѣйшая теорія радикаловъ была важнымъ и даже прямо необходимымъ звеномъ въ цѣпи теоретическихъ возрѣній и представляла собою необыкновенный шагъ впередъ, сравнительно съ прежними разрозненными взглядами. Хотя она недолго оставалась въ силѣ, ибо вскорѣ по ея упроченію возникли новыя сильныя теченія съ противоположнымъ направленіемъ, тѣмъ не менѣе она оказывалась въ высокой степени способной къ дальнѣйшему развитію. Это доказывается тѣмъ фактомъ, что въ скоромъ времени послѣ постигшей ее катастрофы она освободилась отъ нѣкоторыхъ своихъ ошибочныхъ положеній и въ обновленномъ видѣ возродилась къ новой жизни.

Прежде нежели заняться обсужденіемъ научныхъ взглядовъ, направленныхъ противъ старѣйшей теоріи радикаловъ, считаемъ целесообразнымъ дать краткій очеркъ жизни и дѣятельности трехъ наиболѣе выдающихся изслѣдователей, которые своими работами въ теченіе третьяго и четвертаго десятилѣтій нашего вѣка дали химіи совершенно новое направление и еще далеко послѣ этого имѣли руководящее вліяніе на развитіе химической науки.

Либихъ. Вёлерь. Дюма. Обзоръ ихъ важнѣйшихъ работъ.

Либихъ и Вёлерь, родственные по духу ихъ научныхъ стремленій и связанные при жизни тѣсной дружбой, являются неразлучными и въ исторіи химической науки: образъ одного изъ нихъ будетъ недостаточно ярко обрисованъ, если не дополнить его характеристичными чертами другого. Плоды ихъ совмѣстныхъ работъ принадлежатъ къ наиболѣе цѣннымъ въ области химическаго изслѣдованія. Извлеченіе изъ ихъ переписки, обнародованное (1888) А. В. Гофманномъ (при сотрудничествѣ Э. Вёлера) и обнимающее періодъ 1829-—1873 гг., является прекраснымъ памятникомъ дружбы, связывавшей обоихъ ученыхъ, и представляетъ собою весьма цѣнный матеріалъ для исторіи химіи.

Юстусъ Либихъ ¹⁾, вліяніе котораго на органическую химію вообще и теорію радикаловъ въ частности уже было выяснено выше, своими научными работами обезпечилъ за собою право на одно изъ первыхъ мѣстъ въ ряду наиболѣе выдающихся изслѣдователей нашего вѣка.

Его юношескіе годы, проведенные въ Дармштадтѣ, гдѣ онъ родился 12 мая 1803 г., давали мало повода предвидѣть въ немъ великаго изслѣдователя, хотя уже съ самыхъ раннихъ лѣтъ онъ чувствовалъ непреодолимое влеченіе къ химіи. Самъ Либихъ въ своихъ автобиографическихъ замѣткахъ съ необыкновеннымъ воодушевленіемъ рассказываетъ, какъ онъ впервые познакомился съ химическими фактами и явленіями, какъ онъ уже въ самомъ раннемъ возрастѣ, ко всеобщему изумленію его учителей и товарищей, твердо рѣшилъ быть химикомъ. Онъ въ чрезвычайной увлекательной формѣ передаетъ, какимъ именно путемъ въ немъ выработались «тѣ данныя, которыя свойственны химикамъ болѣе, нежели другимъ натуралистамъ,—способность мыслить въ явленіяхъ». Благодаря этой способности, онъ «съ одинаковой фотографической точностью запечатлѣвалъ въ своей памяти все, преднамѣренно или случайно имъ видѣнное».

Сначала Либихъ посвятилъ было себя фармацевтической дѣятельности, которая одна и давала въ то время возможность практически заниматься химіей, но онъ ее скоро оставилъ и предался академическимъ занятіямъ. Желая создать себѣ самостоятельное положеніе въ наукѣ, онъ на свой рискъ и страхъ предпринялъ рядъ опытовъ надъ гремучимъ серебромъ. Но этотъ юноша, при всей своей кажущейся самостоятельности, не могъ устоять противъ господствовавшего въ то время натурфилософскаго направленія. Впослѣдствіи Либихъ съ горечью вспоминалъ о двухъ потерянныхъ годахъ, проведенныхъ имъ въ Эрлангенѣ, подъ сѣнью Шеллинга ²⁾.

¹⁾ Ср. воспоминанія Г. Кольбе, Journ. pr. Chem. (2) 8, 428; А. В. Гофманна, Ber. 6, 465, въ особенности Ber. 23, 796; далѣе, А. В. Гофманнъ: J. v. Liebig, F. Wöhler (двѣ рѣчи, посвященныя ихъ памяти, съ приложеніемъ отрывка изъ автобіографіи Либиха). Кроме того, ср. уже цитированную переписку Либиха съ Велеромъ и Берцелиусомъ.

²⁾ Въ своей статьѣ: „Ueber das Studium der Naturwissenschaften“, появившейся въ 1840 г., Либихъ выразился по этому поводу слѣдующимъ образомъ: „Я самъ провелъ часть своей студенческой жизни при одномъ университетѣ, гдѣ величайшіи философъ и метафизикъ нашего вѣка увлекалъ учащуюся молодежь, которая предъ нимъ преклонялась и ему подражала. Кто могъ тогда предохранить себя отъ заразы? И я переживалъ этотъ періодъ, столь обильный словами и идеями, но столь же бѣдный истиннымъ знаніемъ и точными научными работами. Онъ стоилъ мнѣ два цѣнныхъ года жизни“.

Впрочемъ, онъ сумѣлъ наверстать потерянное время, постаравшись отыскать науку тамъ, гдѣ она дѣйствительно процвѣтала, именно въ Парижѣ, гдѣ развивали свою дѣятельность такія выдающіяся лица, какъ Гей-Люссакъ, Тенаръ, Дюлонгъ, Шеврель, Вокеленъ и проч. Въ этой атмосферѣ, по его собственному выраженію, онъ исцѣлился. По рекомендаціи Александра Гумбольдта онъ вступилъ въ близкія сношенія съ Гей-Люссакомъ, результатомъ чего явилось его изслѣдованіе о фульминатахъ. Эта работа проложила ему дорогу: въ 1824 г. онъ былъ приглашенъ въ Гиссенъ и занималъ тамъ въ продолженіе 28 лѣтъ профессорскую кафедру, которую вначалѣ ему пришлось отвоевать съ большими трудностями ¹⁾. Въ 1852 г. онъ переселился въ Мюнхенъ, рѣшивъ отказаться отъ изнурительной работы лабораторнаго наставника и всецѣло предаться научнымъ изслѣдованіямъ. Смерть прекратила его блестящую дѣятельность 18 апрѣля 1873 г., но духъ его, охватившій цѣлый періодъ, живетъ и понынѣ. Въ нижеслѣдующихъ строкахъ мы постараемся указать, насколько велики были заслуги Либиха какъ на учебномъ поприщѣ, такъ и въ дѣлѣ реформы цѣлыхъ научныхъ областей путемъ устраненія взглядовъ, найденныхъ имъ ложными.

Какъ учитель Либихъ почти не имѣетъ себѣ подобныхъ. Берцеліусъ, этотъ виртуозъ научно-учебнаго дѣла, окружалъ себя такими учениками, которые уже обладали предварительной научной подготовкой, и его педагогическая дѣятельность вообще ограничивалась лишь очень узкимъ кругомъ лицъ; Либихъ же сумѣлъ создать настоящую химическую школу въ самомъ широкомъ смыслѣ слова, предавшись съ беззавѣтной любовью и неутомимымъ усердіемъ дѣлу подготовки каждаго ученика въ отдѣльности, съ самаго начала его научныхъ занятій.

Либихъ является творцомъ систематическаго химическаго преподаванія: до него вовсе не существовало такихъ лабораторій, которыя бы исключительно преслѣдовали этого рода цѣли. Онъ первый позналъ необходимость учрежденія химическихъ институтовъ, которые служили бы на пользу не только одной химіи, но и тѣмъ отраслямъ знанія, для которыхъ химія является необходимымъ атрибутомъ. Его лабораторія стала образцомъ, по типу котораго въ теченіе послѣдующихъ лѣтъ сначала медленно, а затѣмъ съ все возрастающей быстротою создались новые разсадники химическаго знанія. Въ силу крайней обаятельности своей личности, Либихъ умѣлъ воодушевлять и возбуждать

¹⁾ Г. Вейрихъ въ своей брошюрѣ: „Beiträge zur Geschichte des chemischen Unterrichts an der Universität Giessen“ (1891) весьма обстоятельнымъ образомъ описываетъ плодотворную академическую дѣятельность Либиха и даетъ, между прочимъ, характеристику его отношеній къ университету.

своихъ учениковъ къ живой дѣятельности, особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда удавалось разрѣшать какой-либо научный вопросъ. Его особенности какъ учителя охарактеризованы Кольбе ¹⁾ въ слѣдующихъ замѣчательныхъ словахъ: «Либихъ не былъ учителемъ въ обыденномъ смыслѣ слова. Обладая необыкновенно богатымъ запасомъ химическихъ мыслей, онъ дѣлился ими съ своими болѣе зрѣлыми учениками, побуждалъ послѣднихъ къ провѣркѣ его идей путемъ опыта, постепенно возбуждалъ въ нихъ стремленіе къ самостоятельному мышленію и указывалъ имъ пути и методы для экспериментальнаго разрѣшенія химическихъ вопросовъ и проблемъ».

Блестящая дѣятельность Либиха выражалась не только въ лабораторномъ преподаваніи, но и въ экспериментальныхъ лекціяхъ, которыя онъ тоже преобразовалъ на новый строй и ладъ, такъ что его влияние и въ этомъ отношеніи оказалось руководящимъ. Имя его ученикамъ легионъ. Многіе изъ нихъ развивали теорію и практику учителя въ своей дѣятельности при университетахъ, политехникумахъ, промышленныхъ школахъ и проч. Изъ такихъ учениковъ заслуживаютъ упоминанія слѣдующіе: А. В. Гофманнъ, Штрекеръ, Фрезениусъ, Вилль, Г. Буффъ, Фелингъ, Геннебергъ, Шлоссбергеръ, Рохледеръ, Шлиперъ, Шереръ, Редтенбахеръ, Бибра, Варентраппъ, Т. Полекъ, Плейфэръ, Муспраттъ, Стенгузъ. Броуди, Жераръ, Вилліамсонъ, Вюртцъ, Франкландъ, Фольгардъ и мн. др.

Геній Либиха выразился яркимъ образомъ и въ его научно-литературныхъ трудахъ, охватывающихъ самыя разнообразныя области знанія. Во всѣхъ его работахъ виденъ талантъ истиннаго натуралиста, умѣніе точно и наглядно излагать мысли, замѣчать малѣйшую связь между самыми разнообразными процессами и выводить самыя глубокомысленныя заключенія. Эти преимущества придають сочиненіямъ Либиха высокой, захватывающей интересъ. Свои многочисленныя изслѣдованія, равно и тѣ изъ нихъ, которыя онъ производилъ сообща съ Велеромъ, Либихъ болѣею частью публиковалъ въ издававшихся имъ съ 1832 г. *Анналахъ* ²⁾.—Съ 1837 г. онъ занялся химико-физиологическими изслѣдованіями и кругъ его работъ въ этой области все болѣе расширялся. Результатомъ этихъ изслѣдованій явились его извѣстныя сочиненія ³⁾ по

¹⁾ Journ. pr. Chemie (2) 8.412.

²⁾ До 1840 г. они назывались „Annalen der Pharmacie“, а затѣмъ „Annalen der Chemie und Pharmacie“ (они издавались Либихомъ сообща съ Велеромъ).

³⁾ „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“, (1840); „Die Thierchemie oder organische Chemie in ihrer Anwendung

примѣненію химіи къ агрикультурѣ, физиологіи и патологіи. Въ этихъ сочиненіяхъ Либихъ, основываясь на точныхъ опытахъ, оспаривалъ тогдашнія ученія о питаніи растений и животныхъ. Несмотря на сильное движеніе, вызванное этими сочиненіями въ научномъ мірѣ, Либихъ нашелъ еще необходимымъ издать свои «химическія письма» (1844), показывающія нагляднымъ образомъ, какъ можно излагать химию въ популярной и вмѣстѣ съ тѣмъ научной формѣ.

Трудно себѣ представить, какъ при такой массѣ занятій у Либиха еще хватало времени для участія въ издававшемся имъ сообща съ Вёлеромъ и Поггендорфомъ «Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie», а съ 1848 г., послѣ смерти Берцелиуса, и для изданія «Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie». Упомянемъ еще мимоходомъ о многочисленныхъ такъ называемыхъ «случайныхъ» статьяхъ ¹⁾ Либиха, изъ которыхъ многія имѣли весьма важныя послѣдствія; таковы, въ особенности, двѣ его статьи о состояніи химіи въ Австріи и Пруссіи. Въ этихъ, какъ и въ другихъ трудахъ, посвященныхъ химико-теоретическимъ вопросамъ, напр. въ полемическихъ трактатахъ, направленныхъ противъ Дюма, Лорана и Жерара, проглядываетъ кипучая критическая жилка этого гениальнаго человѣка, который, благодаря своей прямотѣ и любви къ истинѣ, не могъ щадить все то, что онъ считалъ ошибочнымъ или прямо недобросовѣстнымъ. По временамъ Либихъ въ своихъ критическихъ замѣчаніяхъ относительно нѣкоторыхъ личностей заходилъ даже слишкомъ далеко, но въ основѣ такого рѣзкаго обращенія всегда лежала безграничная любовь къ наукѣ и непоколебимое чувство законности.

Въ качествѣ изслѣдователя Либихъ въ своихъ экспериментальныхъ работахъ предстаётъ передъ нами во всей своей оригинальности. Съ самаго начала своей дѣятельности онъ удѣлялъ наиболѣе полное вниманіе органической химіи, не игнорируя, однако, и важныхъ отдѣловъ химіи неорганической. Уже его первыя работы надъ солями гремучей кислоты привели къ весьма важнымъ результатамъ: съ одной стороны онъ дока-

auf Physiologie und Pathologie (1842); „Der chemische Process der Ernährung der Vegetabilien und die Naturgesetze des Feldbaues“ (1862). Изъ письма Либиха къ Берцелиусу (стр. 210 ихъ „переписки“) мы узнаемъ, какъ и почему Либихъ перешелъ къ занятіямъ прикладной химіей: имъ овладѣло „непреодолимое отвращеніе къ приемамъ, практиковавшимся въ чистой химіи“, онъ былъ „возмущенъ полемикой о теоріи замѣщенія“ и т. д. Въ томъ же письмѣ онъ излагаетъ программу своихъ агрикультурно-химическихъ работъ въ общихъ чертахъ.

¹⁾ Онѣ изданы въ 1874 г. М. Каррьеромъ подъ заглавіемъ: „Reden und Abhandlungen von Justus von Liebig“.—Уже въ 1845 г. великій герцогъ Гессенскій наградилъ Либиха баронскимъ титуломъ.

зали изомерность гремучей кислоты съ ціановой, чѣмъ открыта была новая область для изслѣдованія; съ другой же стороны плодомъ затруднительнаго изслѣдованія столь легко разлагающихся тѣлъ явилось совершенствованіе органическаго анализа, которому Либихъ придалъ новую форму, сохранившуюся и понынѣ. При помощи улучшенныхъ аналитическихъ методовъ Либихъ съ достовѣрностью опредѣлялъ составъ многочисленныхъ органическихъ соединений, главнымъ образомъ кислотъ. Изученіе послѣднихъ привело его къ точному установленію понятія объ основности; онъ построилъ на немъ вышеразсмотрѣнное ученіе о многоосновныхъ кислотахъ и способствовалъ выясненію частью неопредѣленныхъ, частью неправильныхъ взглядовъ на этотъ вопросъ больше кого либо изъ другихъ изслѣдователей до него. Своими вышеразобранными изслѣдованіями надъ тѣлами, близкими къ алкоголю и уксусной кислотѣ (этилсѣрная кислота, альдегидъ, ацеталь, хлораль и проч.) онъ содѣйствовалъ оживленію и развитію теоріи радикаловъ. Его работы надъ сѣрнистымъ синеродомъ и продуктами разложенія сѣрносинеродистаго аммонія обнаружили его блестящій экспериментаторскій талантъ во всей его разносторонности.

Но самыми великолѣпными работами Либиха остаются тѣ, которыя были произведены имъ совмѣстно съ Велеромъ и которыя, будучи озарены живучимъ духомъ ихъ обоихъ, еще долго будутъ вызывать изумленіе въ подроставшемъ поколѣннн химиковъ. Работы Велера надъ ціановою кислотою и Либиха надъ гремучекислыми солями привели этихъ двухъ изслѣдователей во взаимное соприкосновеніе; завязавшіяся между ними дружескія отношенія самымъ лучшимъ образомъ выразились въ ихъ совмѣстныхъ экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ, при которыхъ, воодушевляя другъ друга, каждый старался дѣлать все, что было въ его силахъ ¹⁾. И какъ они изумительно дополняли другъ друга! Либихъ, горячій, идущій на проломъ, своимъ богатымъ опытомъ въ полученіи и анализѣ органическихъ тѣлъ умѣвшій преодолевать самыя трудныя препятствія; Велеръ же спокойный, трезвый, но не менѣе настойчивый въ стремленіи къ намѣченной цѣли, умѣлъ терпѣливо изслѣдовать тѣ темныя мѣста, которыя недостаточно были выяснены его товарищемъ. Ихъ замѣчательная работа о радикалѣ бензойной кислоты уже разсмотрѣна выше. Ихъ изслѣдованія надъ амигдалиномъ выяснили крайне запутанный процессъ образованія горькоминдальнаго масла, а обнародованное ими въ томъ же году (1837) изслѣдованіе надъ мочевою кислотою обогатило органическую химию цѣлымъ рядомъ самыхъ замѣ-

¹⁾ Ср. ихъ письма, сообщенныя А. В. Гофманномъ въ некрологѣ Велера (Вег. 15,2127 и слѣд.), равно какъ выше цитированную переписку.

чательныхъ соединеній, которыя еще по сю пору приковываютъ къ себѣ вниманіе химиковъ. Мы, право, не впадемъ въ ошибку, утверждая, что нынѣшняя органическая химія зиждется главнымъ образомъ какъ на работахъ одного Либиха, такъ и на совмѣстныхъ изслѣдованіяхъ Либиха и Вёлера.

Неорганическую химію Либихъ не только не игнорировалъ, но и обогатилъ ее цѣнными наблюденіями самаго разнообразнаго свойства; достаточно указать на его работы надъ соединениями глинозема, сурьмы, кремневой кислоты; равнымъ образомъ достойны вниманія нѣкоторые вновь выработанные имъ аналитическіе методы, какъ, напр., отдѣленіе кобальта отъ никкеля. Опытъ, добытый имъ въ лабораторіи, весьма часто оказывался пригоднымъ и въ технику; такъ, напр., получили примѣненіе способъ приготовления щанистаго калия—въ гальванопластикѣ, возстановленіе серебрянаго раствора помощью альдегида—для фабрикаціи зеркаль и т. д.

Участіе Либиха въ разработкѣ органической химіи вообще и развивавшихся въ ней къ тому времени возрѣній въ частности замѣтно ослабѣло въ концѣ тридцатыхъ годовъ, когда онъ посвятилъ всѣ свои силы разрѣшенію грандіозной задачи, имѣвшей къ органической химіи лишь косвенное отношеніе. Питаніе животныхъ и растений, обмѣнъ веществъ въ органической природѣ,—вотъ тѣ великія задачи, къ рѣшенію которыхъ онъ стремился путемъ тщательныхъ экспериментальныхъ изысканій. Вліяніе, оказанное этими изслѣдованіями,—исправленіе ложныхъ взглядовъ, болѣе осмысленное толкованіе природныхъ процессовъ, возбужденіе, вызванное этими работами и послѣдствія, съ ними связанныя,—все это не можетъ быть разобрано здѣсь подробно; важнѣйшіе результаты этихъ изслѣдованій будутъ изложены въ исторіи фізіологической химіи. Своими изслѣдованіями надъ процессомъ питанія животныхъ Либихъ выяснилъ разницу между питательными и вкусовыми веществами. Определеніе различной степени важности этихъ веществъ дало ему средства и пути къ улучшенію питанія и предохраненію здоровья отъ вредныхъ вліяній; достаточно вспомнить о полученіи имъ мясного экстракта и «дѣтской пищи». Эти заслуги даютъ Либиху право считаться однимъ изъ благодѣтелей человѣчества.

Въ заключеніе этого краткаго очерка научной дѣятельности Либиха приведемъ слѣдующія посвященныя ему знаменательныя слова А. В. Гофмана¹⁾: «Если принять во вниманіе все то, что сдѣлано Либихомъ для блага человѣчества въ области промышленности, земледѣлія и гигиены,

¹⁾ Ber. 6.470.

то можно смѣло утверждать, что ни одинъ ученый не оставилъ міру болѣе прочнаго и цѣннаго наслѣдія».

Фридрихъ Вёлеръ ¹⁾, дѣятельность котораго столь удачнымъ образомъ была связана съ дѣятельностью Либиха, выказалъ себя и въ собственныхъ работахъ какъ образцовый научный изслѣдователь. Большинство его трудовъ сосредоточивалось главнымъ образомъ въ области неорганической химіи, которую онъ обогатилъ чрезвычайно важными данными. Жизнь Вёлера можетъ быть очерчена немногими штрихами. Родившійся 31 іюля 1800 г. въ деревнѣ Эшерсгеймъ, близъ Франкфурта-на-Майнѣ, онъ воспитывался въ названномъ городѣ подъ руководствомъ столь даровитыхъ учителей, какъ Карлъ Риттеръ, Гротендъ и Ф. К. Шлоссеръ; тамъ же онъ пришелъ въ первое соприкосновеніе съ химіей, которой, благодаря влиянію Л. Гмелина, остался вѣренъ до конца, несмотря на то, что онъ изучалъ медицину въ Марбургѣ и Гейделбергѣ. Гмелинъ откомендовалъ молодого доктора медицины Берцеліусу, который принялъ его чрезвычайно охотно. Пробывъ годъ въ Стокгольмѣ и запасшись тамъ, несмотря на кратковременность пребыванія, богатымъ опытомъ и неизгладимыми впечатлѣніями ²⁾, Вёлеръ осенью 1824 г. вернулся въ Германію, гдѣ въ скоромъ времени занялъ мѣсто учителя въ Берлинѣ, при городской ремесленной школѣ. Тамъ онъ пришелъ въ близкое соприкосновеніе съ кружкомъ Мичерлиха, братьевъ Розе, Поггендорфа и Магнуса. Въ 1831 г. онъ покинулъ Берлинъ и переселился въ Кассель, гдѣ былъ назначенъ профессоромъ въ открывшейся тамъ высшей промышленной школѣ. Въ 1836 г. его пригласили въ Геттингенъ на мѣсто Штромайера, гдѣ онъ до конца своей жизни (23 сентября 1882 г.) составлялъ украшеніе тамошняго университета.

Дѣятельность Вёлера какъ учителя стала особенно плодотворной со времени его переселенія въ Геттингенъ. Подобно своему другу Либиху, Вёлеръ обращалъ самое главное вниманіе на тщательную подготовку своихъ учениковъ въ элементарныхъ основахъ химіи. Польза, извлеченная имъ изъ его аналитическихъ работъ подъ руководствомъ Берцеліуса, сообщалась и его ученикамъ. Изъ цѣлаго ряда послѣднихъ заслуживаютъ особаго упоминанія тѣ, которые впоследствии сами работали на преподавательскомъ поприщѣ, а именно: Т. Шереръ, Г. Кольбе, Геннебергъ, Кнопъ, Штэделеръ, Гейтнеръ.

¹⁾ Ср. некрологъ Вёлера, написанный А. В. Гофманномъ (Вег. 5, 3127 и слѣд.), равно какъ торжественную рѣчь того же Гофманна (Вег. 23, 833).

²⁾ Вёлеръ впоследствии самъ изложилъ эти впечатлѣнія въ очень живой формѣ: Вег. 8, 838 и слѣд.

Лимприхтъ, Фиттигъ, Бейльштейнъ, Гюбнеръ, Целлеръ. Въ научно-литературномъ отношеніи Веллеръ былъ особенно дѣятельнъ въ молодые годы, какъ о томъ свидѣлствуютъ его участіе въ химическомъ словарѣ и переводы учебника и ежегодниковъ Берцелиуса. Изданіе его книги «Grundriss der anorganischen Chemie» относится еще ко времени его пребыванія въ Касселѣ; вторая часть этого труда, содержащая органическую химию, впервые была издана въ 1840 г. Обѣ части этой книги выдержали множество изданій ¹⁾. Его изслѣдованія надъ минералами были опубликованы имъ въ прекрасномъ трудѣ: «Die Mineralanalyse in Beispielen» ²⁾. Его экспериментальныя работы, публиковавшіяся въ «Анналахъ химіи», а раньше въ анналахъ Поггендорфа и также Гильберта, обнимаютъ собою почти всю неорганическую химию, а нѣкоторыя изъ нихъ послужили къ открытію новыхъ областей и въ химіи органической; таковы въ особенности его изслѣдованія надъ циановой кислотою и ея солями, открытіе мочевины и, равнымъ образомъ, работы, произведенныя имъ совмѣстно съ Либихомъ. Все эти и позднѣйшія изслѣдованія обличаютъ въ немъ необыкновеннаго наблюдателя. Мы не имѣемъ возможности подробно останавливаться здѣсь на его трудахъ по аналитической химіи, обогащенной имъ превосходными методами, равно какъ на его работахъ въ области неорганической химіи; имъ будетъ отведено надлежащее мѣсто въ спеціальной исторіи этихъ отдѣловъ науки. Здѣсь мы укажемъ лишь на его изслѣдованія надъ аллюминіемъ, боромъ, кремніемъ, титаномъ и надъ въ высшей степени замѣчательными соединеніями этихъ элементовъ; эти работы Веллера впервые пролили свѣтъ на сходство кремнія и титана съ углеродомъ.

Статьи, въ которыхъ Веллеръ сообщалъ результаты своихъ опытовъ, отличались ясностью, серьезностью и простотою изложенія; но онѣ привлекаютъ читателя не одними этими достоинствами, столь рѣдкими въ настоящее время, а главнымъ образомъ глубиною содержания. Что онъ не лишень былъ и юмористическаго таланта, о томъ свидѣлствуютъ какъ его письма къ Либиху, такъ и прекрасная сатира ³⁾, написанная имъ по поводу того, что Дюма черезчуръ далеко зашелъ въ своихъ выводахъ по теоріи замѣщенія. Веллеръ, въ силу своей спокойной, миролюбивой натуры никогда самолично не вступалъ въ полемику по важнымъ химико-теоретическимъ вопросамъ; въ этомъ тоже замѣтна разница

¹⁾ Онѣ были прекрасно обработаны Р. Фиттигомъ.

²⁾ Второе изданіе этой книги появилось въ 1861 г.

³⁾ Ann. Chem. 33.309. Ср. также переписку Либиха съ Берцелиусомъ, стр. 211, примѣч.

между нимъ и реформаторски-воинственнымъ Либихомъ, считавшимъ возбужденіе такихъ вопросовъ своей прямою обязанностью.

Уже выше было указано, что эти два изслѣдователя неразлучны въ исторіи химіи; самъ Либихъ въ одномъ изъ своихъ послѣднихъ писемъ къ Велеру высказывается объ этомъ слѣдующимъ образомъ: «Узы, связывавшія насъ при жизни, не будутъ расторгнуты и послѣ нашей смерти; мы оба будемъ сохраняться въ памяти людей какъ рѣдкій примѣръ двухъ лицъ, безъ зависти и недоброжелательства боровавшихся на одномъ и томъ же поприщѣ и до конца связанныхъ тѣсными дружескими отношеніями».

І. Б. А. Дюма ¹⁾ родился 15-го іюля 1800 г. въ Алэ и умеръ въ 1884 г. въ Каннѣ. Онъ оказалъ наукѣ чрезвычайно важныя услуги, память о которыхъ будетъ храниться на долгія времена. Живя въ Женевѣ въ качествѣ молодого фармацевта, онъ пришелъ съ соприкосновеніемъ съ такими выдающимися лицами, какъ Пикте, Декандолъ, Деларивъ и др., и сталъ заниматься научными опытами, обратившими на него вниманіе названныхъ ученыхъ. Особенную извѣстность онъ приобрѣлъ благодаря своему участию въ химико-физиологическихъ изслѣдованіяхъ Прево. Вскорѣ за тѣмъ онъ съ свойственной ему разносторонностью сталъ заниматься изслѣдованіемъ специальныхъ вопросовъ какъ органической, такъ и физической химіи. Слѣдуя совѣту А. Гумбольдта, Дюма въ 1823 г. направился въ Парижъ, гдѣ ему былъ оказанъ самый радушный пріемъ со стороны наиболѣе выдающихся химиковъ. Тутъ онъ провелъ всю свою жизнь, занимая различныя посты и кафедры. Онъ читалъ лекціи въ Athenäum'ѣ, въ Ecole centrale des arts et manufactures, въ Сорбоннѣ, въ политехнической и медицинской школахъ и всюду вносилъ чрезвычайное оживленіе.

Не имѣя въ своемъ распоряженіи лабораторіи, онъ устроилъ таковую (1832) на собственные средства. Съ 1848 г. онъ призывался къ общественной дѣятельности, состоялъ одно время министромъ и занималъ также другіе посты, такъ что его научная дѣятельность подвергалась частымъ перерывамъ. Его необычайный интересъ къ общественнымъ нуждамъ проявлялся въ очень многихъ случаяхъ, напр. въ вопросѣ о снабженіи Парижа хорошей водою, въ изысканіи средствъ къ борьбѣ съ болѣзью шелковичнаго червя, съ филексерой и проч. Съ 1868 г. къ его обычнымъ занятіямъ прибавилось новое: онъ былъ выбранъ въ постоянные секретари академіи, членомъ которой состоялъ уже давно.

Въ дополненіе къ этому краткому очерку учебной и общественной дѣятельности Дюма приведемъ перечень его важнѣйшихъ научно-лите-

¹⁾ Ср. его некрологъ, написанный А. В. Гофманномъ, Ber. 17, 629 и слѣд.

ратурныхъ работъ. Первымъ выдающимся сочиненіемъ Дюма, доставившимъ ему извѣстность, былъ его учебникъ: «*Traité de chimie appliquée aux arts*» (1828); методъ обсужденія и, въ особенности, распределенія научнаго матеріала, примѣненный Дюма въ этой книгѣ, остался руководящимъ для многихъ позднѣйшихъ учебниковъ технологии. Всѣ особенности этого даровитаго человѣка ярко выступаютъ передъ нами въ другомъ его сочиненіи: «*Leçons sur la philosophie chimique*»¹⁾, изданномъ въ 1837 г.; въ этомъ трудѣ съ чрезвычайной ясностью и рѣдкой картинностью изложенъ ходъ развитія химическихъ теорій, хотя, впрочемъ, на значеніе строго-исторической работы эта книга претендовать не можетъ.

Многочисленныя поминальныя рѣчи, произнесенныя Дюма, всѣ до одной являются тщательно обработанными художественными произведеніями; изъ нихъ заслуживаютъ особаго упоминанія рѣчи, посвященныя памяти Пеллуза, Балара, Реньо, Фарадэя и др.

Особенную извѣстность и широкое распространеніе приобрѣло сочиненіе Дюма и Буссенго: «*Essai de statique chimique des êtres organisés*» (1841), въ которомъ освѣщены съ химической точки зрѣнія жизнь животныхъ и растений вообще и процессъ обмѣна веществъ въ частности. Мысли, высказанныя въ этомъ сочиненіи, были отчасти навѣяны знаменитыми работами Либиха, влияние котораго однако не въ должной мѣрѣ было признано авторами, такъ что Либихъ счелъ нужнымъ въ весьма определенной формѣ выступить съ предъявленіемъ своихъ правъ²⁾ Большая заслуга Дюма заключается также въ изящномъ изданіи сочиненій Лавуазье.

Свои многочисленныя экспериментальныя изслѣдованія Дюма публиковалъ большей частью въ *Annales de Chimie et de Physique*, въ числѣ издателей которыхъ онъ состоялъ съ 1840 г. Самыя важныя и

¹⁾ Эта книга была издана Бино по лекціямъ Дюма.

²⁾ *Ann. Chem.* 41,351. Здѣсь, какъ и въ другихъ случаяхъ, Дюма, къ сожалѣнію, выказалъ себя въ очень невыгодномъ для него свѣтѣ. Историкъ химіи долженъ отмѣтить такіе факты, и они не могутъ быть вычеркнуты изъ научной характеристики столь выдающагося изслѣдователя. Либихъ особенно рѣзко осудилъ подобныя свойства Дюма (ср. *Ann. Chem.* 9,47 и 129 и мнѣніе Кольбе о правѣ первенства, высказанное имъ въ *Journ. für pr. Chemie* (2) 16,30). Такиѣ случаи, говоря словами Либиха, представляютъ собою „черныя страницы въ исторіи химіи; черныя потому, что онѣ поглощаютъ свѣтовые лучи, сами не становясь отъ этого свѣтящими“. Дюма оказался не въ состояніи опровергнуть или, по крайней мѣрѣ, ослабить тѣ тяжкія обвиненія, которыя были брошены ему Либихомъ. Сужденіе о Дюма, высказанное въ письмахъ Либиха къ Берцелиусу пояснитъ уничтожающаго свойства (ср. ихъ „переписку“ стр. 6, 7, 11, 34, 43, 45, 171, 238 и др.).

наиболѣе цѣнныя заслуги его заключаются въ выработкѣ нѣкоторыхъ общихъ методовъ: польза его способа опредѣленія плотности пара, а также количественнаго опредѣленія азота всѣмъ извѣстна и всѣми же надлежащимъ образомъ оцѣнена.—Органическую химию онъ обогатилъ множествомъ превосходныхъ изслѣдованій, пролившихъ яркій свѣтъ на цѣлыя области и долгое время имѣвшихъ руководящее вліяніе на работы многихъ химиковъ; достаточно указать на изслѣдованія, произведенныя имъ сообща съ Пелиго ¹⁾, надъ древеснымъ спиртомъ, надъ эталомъ, получаемымъ изъ китоваго жира: этими изслѣдованіями была достоверно доказана аналогія между названными тѣлами и алкоголемъ; кромѣ того напомнимъ объ открытіи и изслѣдованіи имъ трихлоруксусной кислоты, долженствовавшей служить вѣнцомъ теоріи замѣщенія.

Общій характеръ работъ Дюма естественно привелъ его къ дѣятельному участию въ разработкѣ химико-теоретическихъ проблемъ. Менѣе удачны были его попытки къ разрѣшенію вопроса о величинахъ атомныхъ вѣсовъ, на что уже было указано выше. Произведенные имъ, отчасти при сотрудничествѣ Стаса, опыты опредѣленія атомныхъ вѣсовъ углерода, кислорода и другихъ элементовъ заслуживаютъ высокаго вниманія по той крайней тщательности и осторожности, которыми они были обставлены. Оставляя въ сторонѣ тѣневыя свойства научной жизни Дюма, мы должны признать въ немъ мощный геній, справедливо вызывавшій изумленіе въ современникахъ и въ потомствѣ. Его могучее вліяніе на развитіе органической химіи, выразившееся главнымъ образомъ въ разработкѣ общихъ воззрѣній, направленныхъ противъ дуализма, станетъ особенно яснымъ изъ данныхъ слѣдующей главы.

Развитіе унитарныхъ воззрѣній въ органической химіи. Теорія замѣщенія

Въ то время, когда Дюма въ качествѣ основы для теоретическихъ соображеній пользовался какъ своими, такъ и прежними наблюденіями надъ замѣщеніемъ водорода хлоромъ и другими элементами, электрохимическая теорія Берцеліуса и связанное съ нею ученіе о радикалахъ пользовались большимъ вліяніемъ. Заключение, выведенное изъ множества фактовъ, что электроположительные элементы, какъ водородъ, способны замѣщаться электроотрицательными, какъ хлоръ, кислородъ и проч.,

¹⁾ Э. М. Пелиго родился въ 1811 г., состоялъ долгое время профессоромъ химіи при Conservatoire des arts et métiers и умеръ въ 1890 г. Онъ приобрѣлъ извѣстность благодаря прекраснымъ работамъ въ областяхъ неорганической, органической и технической химіи (по свеклосахарному производству. *Ср. Moniteur scientifique*. 1890, стр. 885).

являлось камнемъ преткновенія для дуалистической системы, которая, въ силу своей крайней односторонности, не могла дольше держаться на прежней высотѣ. Разные ниже разсмотрѣнные опыты, направленные къ толкованію явленій замѣщенія съ общихъ точекъ зрѣнія, представляли вмѣстѣ съ тѣмъ и проблески возникавшаго унитаризма, въ противовѣсъ дуалистической системѣ толкованія.

По тогдашнему состоянію дуалистическаго ученія Берцелиуса радикалы разсматривались какъ неизмѣняемые атомные комплексы. Слѣдствіемъ такого односторонняго электрохимическаго возрѣнія было то предположеніе, что отрицательные элементы, какъ хлоръ, бромъ и кислородъ, не могутъ входить въ составъ радикала. Что такое предположеніе оказалось въ полномъ противорѣчій съ наблюдаемымъ фактомъ замѣщенія водородныхъ атомовъ органическихъ соединенийъ атомами названныхъ элементовъ,—понятно само собою.

ПРАВИЛА ЗАМѢЩЕНІЯ ДЮМА.

Въ то время, когда Дюма обратилъ свое вниманіе на замѣстимость различныхъ элементовъ, нѣкоторые единичные факты подобнаго рода были уже извѣстны. Такъ, напр., Гей-Люссакъ установилъ фактъ образованія хлористаго ціана изъ ціанистаго водорода, Фарадэй — полуторнаго хлоруглерода изъ хлористаго этилена, а Вёлеръ доказалъ превратимость горькоминдальнаго масла въ хлористый бензоиль. Этими изслѣдователямъ было безъизвѣстно, что изъ названныхъ соединений, подвергнутыхъ дѣйствію хлора, выдѣляется количество водорода, эквивалентное вступающему хлору; было даже высказано мнѣніе, что хлоръ занимаетъ мѣсто водорода.

Дюма ¹⁾ изслѣдовавъ взаимодѣйствіе хлора и терпентиннаго масла, въ особенности же изучивъ образованіе хлорала изъ алкоголя, подвелъ въ 1834 г. всѣ факты замѣщенія, для котораго онъ предложилъ терминъ металеписія (отъ μεταλήψις). подъ два общихъ эмпирическихъ правила. Эти правила не заключали въ себѣ теоріи замѣщенія, а являлись лишь выраженіемъ соответствующихъ фактовъ. Они гласили:

«Если тѣло, содержащее кислородъ, подвергается дегидрогенизаціонному дѣйствію хлора, брома или іода, то оно вмѣсто каждаго потеряннаго атома водорода приобрѣтаетъ равный ему объемъ хлора, брома и т. д.».

«Если тѣло содержитъ воду, то оно теряетъ соответствующій ей водородъ безъ замѣщенія».

Второе правило было выведено на основаніи перехода спирта въ

¹⁾ См. Ann. Chim. Phys. (3) 56, 113 и 140.

хлораль; оно, слѣдовательно, должноствовало объяснить процессъ образованія послѣдняго и вмѣстѣ съ тѣмъ подтвердить взглядъ Дюма на конституцію алкоголя, такъ какъ, по вышесказанному, онъ разсматривалъ алкоголь какъ соединеніе этилена съ водою.

Весьма важно было обобщеніе, сдѣланное Дюма, что при многихъ химическихъ процессахъ вообще происходитъ замѣна эквивалентовъ одного элемента эквивалентами другихъ. Съ этой именно точки зрѣнія онъ разсматривалъ процессы окисленія спирта въ уксусную кислоту, горькоминдальнаго масла въ бензойную кислоту и т. д. Онъ напиралъ при этомъ на то обстоятельство, что каждый атомъ водорода замѣщается половиной атома кислорода; но къ этой столь опредѣленно выраженной мысли часто примѣшивались неясности, вносящія путаницу во взгляды на конституцію данныхъ соединеній; такъ, напр., муравьиная кислота разсматривалась какъ «металептический продуктъ алкоголя», хотя подобное отношеніе между этими двумя тѣлами вовсе не могло быть доказано.

ТЕОРІЯ ЗАМѢЩЕНІЯ ИЛИ ТЕОРІЯ ЯДЕРЪ ЛОРАНА.

Подводя извѣстные ему факты (1835) подъ два вышеприведенныхъ правила, Дюма этимъ и ограничился. Его соотечественникъ Лоранъ пошелъ дальше въ томъ же направленіи, занявшись изслѣдованіемъ характера продуктовъ замѣщенія въ сравненіи съ характеромъ первоначальныхъ тѣлъ. Такимъ путемъ Лоранъ пришелъ къ тому положенію ¹⁾, что строеніе и химическій характеръ органическихъ соединеній, по вступленіи хлора и выдѣленіи водорода, по существу не измѣняются. Это положеніе въ связи съ мыслью, что хлоръ перенялъ роль вытѣсненнаго водорода, составляетъ основу настоящей теоріи замѣщенія, творцомъ которой долженъ быть признанъ Лоранъ, ибо Дюма въ то время какъ разъ отрицалъ аналогію между замѣщенными производными и первоначальными тѣлами, а когда Берцелиусъ вздумалъ обвинять его въ подобномъ предположеніи, онъ взвалилъ всю отвѣтственность на Лорана ²⁾. Послѣдній попытался также построить цѣлое научное зданіе на фундаментѣ вышеприведеннаго положенія; результатомъ его стремленій была такъ называемая теорія ядеръ ³⁾, которую мы приведемъ здѣсь въ краткихъ чертахъ, хотя она никогда и не пользовалась замѣтнымъ влия-

¹⁾ Лоранъ высказывать эту мысль неоднократно: см. *Ann. Chim. Phys.* (2) 60, 223; 61, 125; 66, 326.

²⁾ *Compt. rend.* 6, 647 и 695. Лоранъ отстаивалъ свои взгляды въ *Ann. Chim. Phys.* (2) 67, 303.

³⁾ См. *Ann. Chim. Phys.* (2) 61, 125.

ніемъ ¹⁾). По мнѣнію Лорана, органическія соединенія заключаютъ въ себѣ ядра, radicaux, раздѣляемые на коренныя, содержащія углеродъ и водородъ въ простыхъ атомныхъ отношеніяхъ, и производныя, образующіяся изъ коренныхъ или путемъ замѣщенія водорода другими элементами, или же путемъ прямого присоединенія новыхъ атомовъ. Въмѣсто элементовъ въ качествѣ замѣстителей могутъ входить и сложные радикалы, напр. амидъ, нитрилъ и проч.

Въ этомъ опытѣ классификаціи органическихъ соединеній, названномъ теоріей ядеръ, ясно замѣтно нѣкоторое сходство съ теоріей радикаловъ, но въ немъ отсутствуетъ положеніе послѣдней о неизмѣняемости радикаловъ. Съ одной стороны въ такомъ коренномъ измѣненіи взглядовъ заключался нѣкоторый шагъ впередъ, съ другой же стороны уничтоженіе взаимной связи между органическими и неорганическими соединеніями составляло несомнѣнный недостатокъ новой теоріи, ибо оно устраняло возможность естественной систематизаціи органическихъ тѣлъ.

Для главныхъ представителей теоріи радикаловъ не составляло особенной трудности доказать недостаточную обоснованность теоріи ядеръ, тѣмъ болѣе, что Лоранъ не только какъ теоретикъ, но и какъ экспериментаторъ страдалъ многими недостатками, представлявшими весьма благодарный матеріалъ для критики. Его работы были подвергнуты Либихомъ самому строгому разбору, въ результатѣ котораго Либихъ осудилъ теорію Лорана какъ ненаучную и потому вредную. Берцелиусъ тоже энергично выступилъ противъ этой теоріи и зашелъ въ своей критикѣ даже настолько далеко, что считалъ ея детальный разборъ излишнимъ. Въ дѣйствительности же Лоранъ былъ осужденъ черезчуръ строго ибо, какъ бы отрицательно мы ни относились къ нѣкоторымъ его ошибочнымъ умозрѣніямъ, онъ имѣетъ за собою безспорныя заслуги въ смыслѣ стремленія къ объединенію органическихъ тѣлъ подъ общими основными законами и уясненію ихъ взаимной связи; далѣе, его стараніями была поколеблена вѣра въ неизмѣняемость радикаловъ; наконецъ, наука обязана ему доказательствомъ, что эмпирическія правила замѣщенія Дюма никоимъ образомъ не могутъ быть приняты какъ общепримѣнимая истина.

Прежде нежели Лоранъ въ союзѣ съ Жераромъ снова выступилъ съ своими нѣсколько усовершенствованными идеями, Дюма ²⁾ предпринялъ борьбу противъ дуалистическихъ воззрѣній вообще и теоріи радикаловъ въ частности. Непосредственнымъ поводомъ къ этой борьбѣ послужило его

¹⁾ Впрочемъ, Л. Гмелинъ въ своемъ извѣстномъ учебникѣ распредѣлялъ органическія соединенія соотвѣтственно заключеннымъ въ нихъ ядрамъ, чѣмъ способствовалъ распространенію лорановскихъ идей.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (2) 73, 73 и слѣд.

замѣчательное открытіе хлоруксусной кислоты. Это открытіе заставило его присоединиться къ взглядамъ Лорана, которыхъ онъ прежде не признавалъ. Результатами своего изслѣдованія надъ трихлоруксусной кислотой, равно какъ опредѣленія химической зависимости между альдегидомъ и хлораломъ, Дюма былъ приведенъ къ тому заключенію, что замѣщающіе атомы, напр. галогидные, перенимаютъ на себя роль вытѣсненныхъ ими водородныхъ атомовъ, а потому тѣла, образованныя вступленіемъ галогидовъ, должны быть аналогичны тѣламъ первоначальнымъ. Чтобы придать своимъ идеямъ болѣе прочную основу, онъ указывалъ въ родственныхъ соединеніяхъ опредѣленные типы, изъ которыхъ они должны быть выведены.

ТЕОРИЯ ТИПОВЪ ДЮМА (1839).

Эта теорія, сильно напоминающая теорію ядеръ Лорана, ибо и въ ней цѣлые ряды соединеній отнесены къ опредѣленнымъ атомнымъ комплексамъ, извѣстна въ исторіи химіи подъ названіемъ старѣйшей теоріи типовъ, въ отличіе отъ болѣе новой теоріи Лорана и Жерара. Дюма построилъ свое ученіе о типахъ на основаніи изслѣдованныхъ имъ свойствъ трихлоруксусной кислоты ¹⁾. Онъ особенно подчеркивалъ тотъ фактъ, что, несмотря на замѣну шести атомовъ водорода шестью атомами хлора ²⁾, главный характеръ этого производнаго уксусной кислоты остается тѣмъ же: оба соединенія представляютъ собою одноосновныя кислоты и при дѣйствіи щелочей даютъ аналогично составленные продукты. Отсюда онъ заключилъ, что «въ органическихъ соединеніяхъ существуютъ опредѣленные типы, которые остаются неизмѣнными даже по замѣщеніи водорода одинаковыми объемами хлора, брома или іода». Уксусная и хлоруксусная кислота, альдегидъ и хлораль, болотный газъ и хлороформъ соответственно принадлежать однимъ и тѣмъ же типамъ. Химическій типъ по Дюма, обнимаетъ рядъ соединеній, содержащихъ равное количество эквивалентовъ, связанныхъ одинаковымъ образомъ и обладающихъ сходными основными свойствами. Легко замѣтить, что взаимныя отношенія тѣлъ, принадлежащихъ къ одному химическому типу, тѣ же, какія принималъ Лоранъ для коренныхъ ядеръ и производныхъ, получаемыхъ изъ коренныхъ путемъ замѣщенія. Дюма не ограничивался однимъ понятіемъ «химическій типъ», но ввелъ также и типъ механической ³⁾, долженствующій заключать въ себѣ всѣ тѣ соединенія, которыя можно

¹⁾ Ann. Chem. 33, 179 и 259.

²⁾ Дюма приписывалъ уксусной кислотѣ формулу $C_2H_4O_2$, а хлоруксусной $C_2H_2Cl_2O_2$.

³⁾ Еще раньше (1838) Реньо въ подобномъ же смыслѣ говорилъ о молекулярныхъ типахъ, сохраняющихся при химическихъ реакціяхъ.

считать образовавшимися другъ изъ друга путемъ эквивалентнаго замѣщенія, хотя бы они кореннымъ образомъ отличались по свойствамъ. Соответственно такому взгляду, Дюма совершенно правильно относилъ спиртъ и уксусную кислоту къ одному механическому типу; зато, съ другой стороны, онъ сопоставлялъ рядомъ такія соединенія, которыя не имѣли другъ къ другу никакого отношенія, напр. муравьиную кислоту и этиловый эфиръ. Въ этомъ ученіи Дюма, развившемся изъ лорановской теоріи ядеръ, замѣтно преобладалъ голый схематизмъ надъ внутреннимъ содержаніемъ. Стремленіе къ распредѣленію органическихъ соединеній по типамъ побороло и вытѣснило болѣе высокія задачи, предначертанныя химіи Берцеліусомъ. Предположеніе опредѣленныхъ атомныхъ комплексовъ или радикаловъ, имѣвшее цѣлью выяснять химическую конституцію соединеній, было вытѣснено ученіемъ о механическихъ типахъ, что вмѣстѣ съ тѣмъ привело къ разрыву узъ, связывавшихъ органическія тѣла съ неорганическими.

Это полное отрицаніе основныхъ положеній Берцеліуса, признававшихся до тѣхъ поръ справедливыми и плодотворными, не преминуло вызвать горячій отпоръ со стороны самого Берцеліуса. Дюма назвалъ электрохимическое ученіе Берцеліуса ошибочнымъ; мѣсто дуалистической системы толкованія, по его мнѣнію, должна была занять унитарная. «Каждое химическое соединеніе представляетъ собою нѣчто цѣльное, а не состоитъ изъ двухъ частей. Химическій характеръ такого соединенія зависитъ преимущественно отъ расположенія и числа атомовъ и лишь въ весьма незначительной степени отъ химическаго характера послѣднихъ».

Эти основныя положенія, высказанныя Дюма, стояли въ полномъ противорѣчій къ ученію Берцеліуса; они проповѣдывали односторонній унитаризмъ, который оспаривался Берцеліусомъ всѣми средствами, имѣвшимися въ его распоряженіи.

КРУШЕНИЕ ДУАЛИСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ БЕРЦЕЛІУСА.

Дюма ничуть не постѣснялся назвать дуализмъ вреднымъ принципомъ, тормозящимъ развитіе органической химіи. Онъ оповѣстилъ свое стремленіе устранить этотъ дуализмъ и замѣнить его унитарнымъ методомъ толкованія. Нападеніе, произведенное имъ на ученіе Берцеліуса, находившееся тогда въ большомъ почетѣ у большинства химиковъ, энергично отражалось какъ самимъ Берцеліусомъ, такъ и Либихомъ. Послѣдній ¹⁾ признавалъ нѣкоторыя положенія, отрицавшіяся Берцеліу-

¹⁾ Ann. Chem. 33,301.

сомъ, какъ напр. фактъ замѣстимости, но онъ возставалъ противъ того сообщенія, какое дано было Дюма принципу замѣщенія. Утвержденіе Дюма, будто каждый элементъ въ соединеніи можетъ быть замѣненъ другимъ съ сохраненіемъ типа, было отмѣчено Либихомъ какъ совершенно бездоказательное, и получило съ его стороны ироническую отвѣдь ¹⁾. Берцелиусъ, видя опасность, грозившую всей его системѣ, направилъ свое критическое оружіе противъ ученія о типахъ ²⁾. Въ противовѣсъ унитарной системѣ Дюма, онъ отстаивалъ въ качествѣ основного принципа свою электрохимическую и, слѣдовательно, дуалистическую систему толкованія. Онъ оставался при своей прежней точкѣ зрѣнія, по которой отрицательные элементы вообще не могутъ входить въ составъ радикала.

Затрудненія, встрѣченныя дуалистической системой въ объясненіи факта замѣщенія водорода хлоромъ и другими элементами, Берцелиусъ пытался обойти тѣмъ, что въ продуктахъ такого замѣщенія принималъ другую конституцію, отличную отъ конституціи тѣлъ первоначальныхъ. Въ силу такого предположенія Берцелиусъ попалъ на весьма скользкій путь, вовлекшій этого здравомыслящаго и спокойнаго изслѣдователя въ самыя грубыя противорѣчія съ собственными положеніями, которыя до тѣхъ поръ считались неотразимыми.

Первый опытъ такого объясненія былъ примѣненъ Берцелиусомъ къ уксуной и трихлоруксусной кислотѣ. Разсматривая безводную уксуную кислоту какъ окисель радикала ацетила, слѣдовательно формулируя ее $C_2H_3 + O_3$, онъ считалъ трихлоруксусную кислоту такъ называемымъ парнымъ соединеніемъ ³⁾, имѣющимъ совершенно другую конституцію; онъ полагалъ именно, что эта кислота состоитъ изъ хлористаго углерода, связаннаго со щавелевой кислотой, и обозначалъ ее формулой $C_2Cl_2 + C_2O_3$ (касательно перечеркнутыхъ атомныхъ знаковъ см. стр. 195). Сдѣлать отсюда логическій выводъ и признать, что уксуная кислота составлена соотвѣтствующимъ же образомъ, т. е. что она представляетъ собою щавелевую кислоту, связанную съ метиломъ, онъ тогда еще не рѣшался, очевидно изъ опасенія жертвовать ради этого однимъ изъ основ-

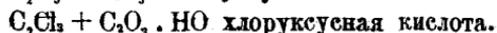
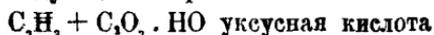
¹⁾ Ann. Chem. 33,308. Сообщенное при этомъ письмо сатирическаго характера было написано Вѣлеромъ.

²⁾ Jahresberichte за 1838 и слѣд. годы.

³⁾ Взгляды на то, что нѣкоторые органическія соединенія являются парными, въ определенной формѣ высказаны въ одной изъ первыхъ статей Жерара (Ann. Chim. Phys. (2) 72,184). Тамъ же обозначено терминомъ *assocplément* (связываніе) соединеніе органическихъ тѣлъ съ неорганическими. Одну часть такого соединенія Жераръ называлъ *corps* (часть пары), напр. органическое вещество, связанное съ неорганической кислотой.

ныхъ принциповъ своего электрохимическаго ученія. Подобнымъ же образомъ онъ старался объяснять конституцію другихъ хлоропроизводныхъ органическихъ соединеній предположеніемъ хлоросодержащихъ частей пары, такъ что по его ученію рациональный составъ первоначальныхъ веществъ отличенъ отъ рациональнаго состава продуктовъ замѣщенія. Эти неудачныя попытки Берцеліуса разрѣшить спекулятивнымъ путемъ столь важный для науки вопросъ о конституціи химическихъ соединеній вовлекли его въ противорѣчія, все болѣе осложнявшіяся. Чтобы провести свое ученіе о парныхъ соединеніяхъ онъ былъ вынужденъ допускать въ органическихъ тѣлахъ произвольные радикалы, не имѣя однако возможности приводить какія-либо доказательства въ пользу подобныхъ предположеній. Кромѣ того онъ вообще не отдавалъ себѣ должнаго отчета о послѣдствіяхъ такихъ умозрѣній: онъ, напр., не принялъ во вниманіе того обстоятельства, что принятыя имъ хлоросодержащія части пары могли образоваться опять таки не иначе, какъ путемъ замѣщенія въ радикалахъ водородныхъ атомовъ хлорными.

Наблюденный Мельзенсомъ ¹⁾ (1842) важный фактъ обратнаго перехода хлорукусной кислоты въ укусную. при дѣйствіи амальгамы калия. въ концѣ концовъ убѣдилъ Берцеліуса ²⁾, что его мнѣніе о различной конституціи обѣихъ кислотъ дальше держаться не можетъ. Онъ рѣшилъ тогда считать составъ укусной кислоты аналогичнымъ съ составомъ ея хлоропроизводнаго и разсматривать эту кислоту какъ щавелевую, связанную въ пару съ радикаломъ C_2H_2 ; онъ, слѣдовательно, формулировалъ оба соединенія слѣдующимъ образомъ:



Въ этомъ шагѣ Берцеліуса уже заключается весьма важный фактъ признанія имъ замѣстимости водорода хлоромъ внутри части пары. Если еще прибавить къ этому высказанное имъ мнѣніе, что вступающій хлоръ не оказываетъ особенно замѣтнаго вліянія на характеръ соединенія, въ которое онъ входитъ, то станетъ вполнѣ яснымъ, что Берцеліусъ призналъ этимъ одинъ изъ основныхъ принциповъ теоріи замѣщенія.

Несмотря на то, что Берцеліусъ въ этомъ вопросѣ оказался побѣжденнымъ, онъ до конца своей жизни не переставалъ противиться ученію о типахъ и изыскивалъ всевозможные способы для поддержанія престижа дуалистической системы возрѣній на химическія соединенія.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 10, 233.

²⁾ См. его учебникъ химіи 1, 709 (5-е изд.).

При этомъ онъ съ горечью замѣчалъ, какъ даже самыя вѣрные сторонники его ученія отказывались слѣдовать за нимъ, а нѣкоторые изъ нихъ даже открыто возставали противъ его метода разрѣшенія вопроса о конституціи органическихъ соединений. Либихъ, который уже и раньше считался съ фактами замѣщенія ¹⁾, теперь открыто выступилъ противъ искусственныхъ попытокъ Берцеліуса ²⁾, особенно послѣ того, какъ въ гиссенской лабораторіи были изслѣдованы А. В. Гофманомъ хлоро- и бромосодержація производныя анилина и въ нихъ усмотрѣно доказательство того факта, что химическій характеръ соединенія немало зависитъ отъ взаимнаго расположенія его атомовъ. Съ тѣхъ поръ Либихъ присоединился къ унитарной системѣ толкованія. Нижеслѣдующія слова ³⁾ Либиха знакомятъ насъ съ тѣмъ мнѣніемъ, которое тогда установилось у него о Берцеліусѣ и которое, по всей вѣроятности, было не единичнымъ: «Въ послѣднее время, когда Берцеліусъ пересталъ принимать активное участіе въ экспериментальномъ разрѣшеніи текущихъ вопросовъ химіи, всѣ его умственные силы были направлены въ сторону теоретическихъ спекуляцій; но его возрѣнія, лишенныя почвы* личнаго опыта, не находили никакого созвучія или отголоска въ наукѣ».

Какъ бы то ни было, несомнѣненъ тотъ фактъ, что Берцеліусъ своими черезчуръ смѣлыми спекуляціями поколебалъ основы собственнаго ученія, особенно повредивъ теоріи радикаловъ накопленіемъ бездоказательныхъ гипотезъ. Его противники заходили настолько далеко, что утверждали, будто онъ своимъ произвольнымъ допущеніемъ гипотетическихъ радикаловъ превратилъ органическую химію въ «ученіе о тѣлахъ несуществующихъ». Казалось, что все научное зданіе Берцеліуса готово рухнуть. Многими химиками вслѣдствіе этого овладѣло сильное уныніе. Усматривая опасность во всякой спекуляціи, одни изъ нихъ пошли по пути голаго эмпиризма, а другіе обратились къ совершенно другимъ областямъ науки. Но обстоятельства вскорѣ измѣнились. Несмотря на пренебреженіе, съ которымъ многіе стали относиться къ теоріи радикаловъ, устраненной теоріею типовъ, въ скоромъ времени оказалось, что эти радикалы незамѣнимы для изслѣдованія химической конституціи. Въ сороковыхъ годахъ унитаристы приступили къ сліянію теоріи радикаловъ со старѣйшей теоріею типовъ: совмѣстными трудами Лорана и Жерара было установлено новѣйшее ученіе о типахъ. Съ другой

¹⁾ Ann. Chem. 31,119; 32,72.

²⁾ Ann. Chem. 50,295: «Berzelius und die Probabilitätstheorien». Переписка между Берцеліусомъ и Либихомъ съ истинно драматическою живостью рисуетъ разладъ, постепенно наступавшій въ ихъ дружескихъ отношеніяхъ.

³⁾ Ann. Chem. 50,297.

стороны Г. Кольбе вызвалъ къ новой жизни столь поруганную раньше идею о «парахъ». Эта идея постепенно выяснялась благодаря дѣятельному сотрудничеству Франкланда. Совмѣстными трудами Франкланда и Кольбе былъ намѣченъ путь къ новѣйшей теоріи радикаловъ и ученію объ атомности элементовъ.

Лоранъ и Жераръ. Сліяніе старѣйшаго ученія о типахъ съ теоріей радикаловъ.

Изъ этихъ двухъ изслѣдователей, результатомъ работъ которыхъ было коренное преобразование старѣйшаго ученія о типахъ въ новѣйшее, Лоранъ, какъ уже выше указано, является истиннымъ основателемъ теоріи замѣщенія. И онъ, и Жераръ были рѣшительными противниками дуализма; тѣмъ не менѣе они были не прочь воспользоваться принципомъ радикаловъ, хотя они придавали этому принципу иной смыслъ. Кромѣ Лорана и Жерара, установленію новѣйшей теоріи типовъ существенно содѣйствовали и другіе химики какъ путемъ теоретическихъ соображеній, такъ и сообщеніемъ фактическихъ данныхъ. Изъ нихъ въ этомъ смыслѣ особенно выдавались Вюртцъ, Гофманнъ и Вилліамсонъ. Степень участія каждаго изъ нихъ будетъ указана ниже.

Лоранъ и Жераръ сильно вліяли другъ на друга и дополняли одинъ другого. Жераръ обладалъ особеннымъ умѣніемъ подводить разрозненные факты подъ опредѣленныя точки зрѣнія и дѣлать изъ нихъ общіе выводы; но и Лоранъ умѣлъ выводить весьма удачныя заключенія изъ отдѣльныхъ фактовъ, а въ обсужденіи нѣкоторыхъ вопросовъ онъ обнаруживалъ даже болѣе широкій кругозоръ, нежели его сотрудникъ.—Приведемъ нѣкоторыя біографическія данныя о нихъ.

Огюсть Лоранъ родился въ 1807 г. въ Лафоли (близъ Лангра) и изучалъ химію подъ руководствомъ Дюма. Благодаря этому обстоятельству, онъ особенно тщательно изучилъ органическую часть химіи и остался вѣрнъ ей до конца даже съ нѣкоторой односторонностью, чему доказательствомъ служатъ его работы надъ нафталиномъ и карболовой кислотою съ ихъ производными. Занимавши раньше разныя должности, въ томъ числѣ каедрю химіи въ Бордо, онъ въ 1848 г. занялъ постъ минцвардейна въ Парижѣ, гдѣ до своей ранней смерти (1853) состоялъ въ близкомъ общеніи съ Жераромъ.

Карлъ Жераръ, родившійся въ 1816 г. въ Страсбургѣ, до начала своей научной карьеры получилъ основательное разностороннее образованіе. Химическую науку онъ изучалъ въ нѣмецкихъ университетахъ, а подъ конецъ занимался подъ пламенно-возбудительнымъ руко-

водствомъ Либиха, которому онъ былъ обязанъ очень многимъ. Проработавъ нѣкоторое время въ Парижѣ, онъ съ 1844 до 1848 г. занималъ кафедру химіи въ Монпелье, а затѣмъ, послѣ вторичнаго продолжительнаго пребыванія въ Парижѣ, онъ въ 1855 г. былъ приглашенъ профессоромъ химіи въ Страсбургъ, гдѣ умеръ уже въ слѣдующемъ году. Его труды, оказавшіе весьма важное вліяніе на ходъ развитія органической химіи, равно какъ воззрѣнія, выработанныя имъ совмѣстно съ Лораномъ, будутъ разсмотрѣны въ слѣдующей главѣ.

ТЕОРИЯ ОСТАТКОВЪ ЖЕРАРА.

Въ то время, когда Жераръ выступилъ на научное поприще своими первыми работами, борьба между теоріей радикаловъ и теоріей замѣщенія находилась въ полномъ разгарѣ. Теорія замѣщенія нашла самое рѣшительное выраженіе въ ученіи Дюма о типахъ и не только объявила войну дуалистическимъ воззрѣніямъ, лежавшимъ въ основѣ теоріи радикаловъ, но и высказалась противъ самихъ радикаловъ вообще. Жераръ предвидѣлъ неудобства, связанные съ полнымъ отрицаніемъ ближайшихъ составныхъ частей въ органическихъ соединеніяхъ; поэтому, оставаясь на строго унитарной точкѣ зрѣнія Дюма, онъ вмѣстѣ съ тѣмъ попытался снова ввести въ химію поруганные радикалы подъ другимъ названіемъ и съ измѣненнымъ значеніемъ: онъ установилъ теорію остатковъ ¹⁾, *théorie des résidus*.

Остатки, по Жерару, это тѣ атомные комплексы, которые остаются отъ взаимодействія двухъ тѣлъ, вслѣдствіе болѣе сильнаго сродства отдѣльныхъ элементовъ другъ къ другу, и соединяются между собою въ силу невозможности существованія въ свободномъ видѣ. Жераръ объяснилъ образованіе нитробензола (изъ бензола и азотной кислоты) и вообще всѣхъ тѣлъ, названныхъ имъ парными соединеніями, слѣдующимъ образомъ: «При взаимодействіи двухъ тѣлъ изъ одного изъ нихъ выдѣляется элементъ (напр. водородъ), дающій съ однимъ изъ элементовъ (напр. кислородомъ) другого тѣла устойчивое соединеніе (воду); остатки же взаимодействующихъ тѣлъ соединяются между собою». Эти остатки не должны быть разсматриваемы какъ дѣйствительныя атомныя группы, существующія въ данномъ соединеніи, а лишь какъ мнимыя величины; ихъ слѣдуетъ рѣзко отличать отъ тѣхъ соединеній сходнаго состава, которыя существуютъ въ свободномъ видѣ, какъ напр. сернистая кислота (SO_2) или азотноватая (NO_2). Жераръ

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (2) 72, 184 (1839 г.).

выражалъ эту разницу тѣмъ, что приписывалъ остаткамъ удобозамѣстимую форму. Онъ тогда уже предусматривалъ возможность существованія различныхъ остатковъ въ одномъ и томъ же соединеніи, смотря по роду образованія и разложенія послѣдняго ¹⁾).

При внимательномъ разборѣ взглядовъ Жерара легко замѣтить, что въ нихъ одновременно выражены какъ воззрѣнія теоріи замѣщенія, такъ и идеи о радикалахъ, какъ неизмѣняемыхъ атомныхъ комплексахъ. Въ самомъ дѣлѣ, положеніе Жерара о замѣнѣ выдѣляющагося элемента эквивалентнымъ количествомъ другого, или равнозначущимъ остаткомъ реагирующаго тѣла, есть не что иное какъ попытка объяснить процессы замѣщенія.

Та же мысль, лишь въ иной формѣ, была высказана уже раньше Дюма и Лораномъ. Но Жераръ сумѣлъ вывести изъ своей теоріи весьма важныя заключенія о химическомъ характерѣ «парныхъ соединеній»; ему было извѣстно, что емкость насыщенія послѣднихъ по отношенію къ основаніямъ отличается отъ емкости насыщенія первоначальныхъ кислотъ до ихъ «связыванія» съ алкоголемъ или углеводородомъ. Изъ азотной кислоты и бензола, какъ извѣстно, образуется индифферентный нитробензолъ, а изъ сѣрной кислоты и алкоголя одноосновная этилсѣрная кислота. Изъ этихъ и имъ подобныхъ данныхъ Жераръ заключилъ, что «основность парнаго соединенія, какъ и сумма основностей тѣлъ, вступающихъ въ пару, меньше единицы». Съ помощью этого закона основности ²⁾ онъ умѣлъ опредѣлять химическій характеръ кислотъ. Относительно емкости насыщенія которыхъ въ то время господствовали еще весьма смутныя понятія. Онъ съ полной увѣренностью назвалъ укусуемую кислоту одноосновной, хотя она и даетъ кислую натровую соль; равнымъ образомъ онъ отмѣтилъ соляную и азотную кислоты какъ одноосновныя, потому что онѣ даютъ одни лишь нейтральные эфиры, сѣрную же и щавелевую—какъ двуосновныя, потому что, при связываніи ихъ съ алкоголемъ, онѣ даютъ преимущественно одноосновныя эфирныя кислоты.

Первый опытъ классификаціи органическихъ соединеній Жерара.—Еще прежде нежели Жераръ достигъ такой ясности въ этомъ столь важномъ вопросѣ, онъ устремилъ свое главное вниманіе на классификацію органическихъ соединеній. Его первый опытъ въ этомъ направ-

¹⁾ Ксаги замѣтить, что основатели теоріи радикаловъ, Берцелиусъ и Либихъ, тоже высказывали по временамъ подобныя взгляды о возможности существованія разныхъ радикаловъ въ одномъ и томъ же соединеніи (Ср. Jahresbericht Берцелиуса 14,348; Ann. Chem. Либиха 26,176).

²⁾ Ср. Comptes rendus 17,312. Comptes rendus des travaux chimiques par Laurent et Gerhardt, 1845, стр. 161.

леніи обнародованъ въ Précis de chimie organique (1842). Здѣсь сильно замѣтно вліяніе Дюма и его ученія о типахъ. Подобно Дюма, Жераръ старательно избѣгалъ всѣхъ тѣхъ формулъ, которыя могли бы сказать кое что о ближайшемъ или рациональномъ составѣ химическаго соединенія. Онъ расположилъ органическія соединенія въ восходящемъ порядкѣ, соотвѣтственно ихъ эмпирическимъ формуламъ, такъ что тѣла съ одинаковымъ количествомъ углерода составляли одну группу. Склонный къ образнымъ выраженіямъ, Жераръ сравнилъ такое распредѣленіе органическихъ соединеній съ лѣстницей, низшую ступень которой образуютъ простѣйшія тѣла, а высшую — соединенія наиболѣе сложнаго состава. Руководствуясь тѣмъ, что при окисленія тѣлъ, богатыхъ углеродомъ, получаютъ соединенія съ меньшимъ количествомъ углеродныхъ атомовъ, Жераръ назвалъ свое распредѣленіе лѣстницей старанія, échelle de combustion.

О какой-либо правильной, естественной классификаціи здѣсь не могло быть рѣчи; тутъ съ полнѣйшимъ произволомъ соединялись въ одну группу самыя разнообразныя тѣла, если только они удовлетворяли одному условію, — имѣли одинаковое количество углеродныхъ атомовъ. На ихъ химическій характеръ не обращалось ни малѣйшаго вниманія: въ сосѣдствѣ съ масляной кислотой очутился уксуснокислый эфиръ, рядомъ съ янтарной кислотой помѣщена эфирнощавелевая и все лишь потому, что въ нихъ случайно оказалось одинаковое количество углеродныхъ атомовъ. Въ этой классификаціи сильно сказывалось вліяніе Лорана, который уже и раньше располагалъ органическія соединенія такимъ же шаблоннымъ образомъ.

Болѣе коварная вылазка противъ стремленій старѣйшей теоріи типовъ и болѣе возмутительное злоупотребленіе теоріей типовъ Дюма, нежели этотъ методъ классификаціи, врядъ ли могли быть мыслимы. Жераръ въ скоромъ времени самъ это почувствовалъ. Его позднѣйшій опытъ классификаціи, нашедшій наиболѣе полное выраженіе въ новѣйшемъ ученіи о типахъ, ясно обнаружилъ тотъ фактъ, что Жераръ вступилъ въ союзъ съ теоріей радикаловъ и стремился къ ея примиренію съ теоріей замѣщенія.

Прежде нежели приступить къ изложенію этихъ работъ Жерара, мы должны ознакомиться съ совмѣстными стремленіями его и Лорана, направленными къ систематизаціи взглядовъ на атомные вѣса элементовъ и соединеній. Самымъ важнымъ результатомъ совмѣстной дѣятельности этихъ двухъ изслѣдователей должно быть признано выясненіе понятія о молекулѣ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и возрожденіе къ новой жизни гипотезы Авогадро.

„ЭКВИВАЛЕНТЫ“ ЖЕРАРА.

Вопросъ о величинѣ атомныхъ вѣсовъ элементовъ и соединений достигъ къ концу сороковыхъ годовъ крайнихъ предѣловъ неопредѣленности. Возраженія, поднимавшіяся уже раньше Гей-Люссакомъ, Дэви и другими противъ допущенія установленныхъ атомныхъ вѣсовъ, снова были выдвинуты Гмелиномъ и его школой. Система атомныхъ вѣсовъ Берцеліуса, стоившая ея автору такой массы труда и энергіи, была близка къ отрицанію или, по меньшей мѣрѣ, къ коренному преобразованію. Мѣсто его столь точно опредѣленныхъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ должны были занять соединительные вѣса, т. е. тѣ именно величины, которыя имѣли цѣлью выразить простѣйшія отношенія между соединяющимися тѣлами. Всякія спекулятивныя попытки опредѣленія относительной величины атомовъ были изгнаны, а вмѣсто нихъ проповѣдывалась возможно трезвая формулировка химическихъ соединений. Ближайшимъ результатомъ этой реакціи было уменьшеніе на половину значительнаго числа атомныхъ вѣсовъ, введенныхъ въ науку Берцеліусомъ. Такимъ образомъ, вмѣсто найденныхъ имъ величинъ для углерода, кислорода, сѣры и большинства металловъ, были введены ихъ половинные «эквиваленты»: $C=6$, $O=8$, $S=16$, $Ca=20$, $Mg=12$ и т. д.

Жераръ въ 1842 г. выступилъ противъ этихъ эквивалентовъ и путемъ весьма вѣскихъ доводовъ сумѣлъ доказать ихъ несостоятельность ¹⁾. Онъ выяснилъ, что количества воды, углекислоты, окиси углерода, сѣрнистой кислоты и проч., выдѣляющіяся при реакціяхъ органическихъ соединений, никогда не могутъ быть выражены такъ называемымъ эквивалентомъ, а лишь двумя такими эквивалентами, или вообще четнымъ числомъ послѣднихъ. Наименьшія эквивалентныя формулы названныхъ соединений, соотвѣтственно гмелиновскимъ воззрѣніямъ, должны быть, слѣдовательно, H_2O_2 , C_2O_2 , C_2O_4 , S_2O_4 . Въ основѣ такого факта, заключилъ Жераръ, непременно должна быть ошибка. «Формулы C_2O_2 и S_2O_4 соотвѣтствуютъ или одному эквиваленту, или двумъ». Если допустить первое, то формулы неорганическихъ соединений должны быть удвоены; допуская же второе, мы должны дѣлить пополамъ всѣ извѣстныя формулы тѣлъ органическихъ. Противорѣчіе, возникшее такимъ образомъ въ формулировкѣ органическихъ и неорганическихъ соединений, Жераръ устранилъ тѣмъ, что возстановилъ для углерода, кислорода и сѣры ихъ прежніе атомные вѣса, данные Берцеліусомъ, т. е. при $H=1$, $C=12$,

¹⁾ Journ. рг. Chem. 27,489; дажѣ, его Précis de chimie organique I,49.

$O=16, S=32$ ¹⁾). Но этой реформой Жераръ достигъ цѣли лишь на половину, такъ какъ принявши для названныхъ элементовъ ихъ истинные атомные вѣса, онъ, въ силу особыхъ соображеній, принялъ для большинства металловъ лишь половинныя величины тѣхъ чиселъ, которыя предлагалъ Берцелиусъ.

Въ противоположность послѣднему, исходившему изъ предположенія, что большинство металлическихъ окисловъ построены по типу MeO , Жераръ сравнивалъ эти окислы съ водою и выражалъ поэтому ихъ составъ общей формулой Me_2O . Руководствуясь такими соображеніями, онъ могъ найти истинные атомные вѣса только для элементовъ одноатомныхъ; для двуатомныхъ же его данныя были невѣрны; напр. для кальція онъ вывелъ 20 вмѣсто 40, для свинца 103,5 вмѣсто 207 и т. д.

Кромѣ этой неправильности, въ данныхъ Жерара объ атомныхъ вѣсахъ элементовъ была еще одна неясность, которая неминуемо должна была вести къ путаницѣ. Дѣло въ томъ, что онъ называлъ вышеупомянутыя числа эквивалентами и этимъ же терминомъ онъ пользовался для обозначенія количествъ химическихъ соединеній, соответствующихъ ихъ молекулярнымъ вѣсамъ,—словомъ, онъ обозначалъ этимъ терминомъ такія количества, которыя вовсе не должны быть химически эквивалентными. Такъ, напр., количества хлористаго водорода, сѣрной кислоты, уксусной кислоты, соответственно выражаемыя формулами HCl , H_2SO_4 , $C_2H_4O_2$, являлись на его взглядъ эквивалентными. Впрочемъ, необходимо замѣтить, что Жераръ связывалъ съ этимъ терминомъ совершенно другое понятіе: подъ эквивалентами химическихъ соединеній онъ понималъ сравнимыя количества послѣднихъ.

Его стремленія достигли полной ясности лишь тогда, когда на помощь къ нему явился Лоранъ. Послѣдній съ надлежащей опредѣленностью выяснилъ разницу между атомными, молекулярными и эквивалентными вѣсами, точное опредѣленіе величинъ которыхъ составляетъ основу нашихъ теперешнихъ возрѣній на атомъ и молекулу. Онъ же вызвалъ къ новой жизни гипотезу Авогадро и подготовилъ почву для ея дальнѣйшаго развитія, оказавшаго столь важное вліяніе на химію новаго времени.

РАЗДѢЛЕНІЕ ПОНЯТІЙ ОБЪ АТОМѢ, МОЛЕКУЛѢ И ЭКВИВАЛЕНТѢ ЛОРАНЕМЪ И ЖЕРАРОМЪ.

Особеннаго вниманія заслуживаютъ тѣ стремленія Жерара, которыя были направлены къ выраженію состава всѣхъ химическихъ соеди-

¹⁾ Journ. pr. Chimie 30,1 и слѣд. Совершенно непонятнымъ является то обстоятельство, что Жераръ вовсе не указывалъ на тожество предложенныхъ имъ атомныхъ вѣсовъ съ данными Берцелиуса.

нейшія формулы, отнесенными къ одной общей единицѣ мѣры, т. е. такими формулами, которыя были бы сравнимы. Формулы летучихъ соединений, по его воззрѣніямъ, должны были постоянно выражать такія количества, которыя въ газовомъ состояніи занимаютъ два объема при условіи, что объемъ атома водорода принятъ за единицу. Это здоровое основное положеніе, какъ извѣстно, до сихъ поръ сохранилось въ силѣ.

Соотвѣтственно такому принципу Жераръ превратилъ, путемъ дѣленія, всѣ четырехъ объемныя формулы многихъ органическихъ соединений въ двухъ объемныя. Часто практиковавшаяся тогда ошибочная формулировка этихъ соединений, по которой, напр. уксусная кислота обозначалась $C_4 H_8 O_4$, алкоголь $C_4 H_{12} O_2$, этиленъ $C_4 H_8$ и т. д., являлась результатомъ дуалистическихъ воззрѣній на составъ органическихъ тѣлъ и примѣненія невѣрныхъ величинъ для атомныхъ вѣсовъ нѣкоторыхъ элементовъ ¹⁾. Дѣйствительность закона Жерара, по которому формулы тѣлъ должны соотвѣтствовать ихъ количествамъ, содержащимся въ равныхъ объемахъ, легче всего могла быть доказана именно для соединений органическихъ, большинство которыхъ улетучивается безъ разложенія. Нѣкоторыя неясности, допущенныя Жераромъ, какъ напр. примѣненіе термина „эквивалентъ“ въ ненадлежащемъ смыслѣ, были устранены Лораномъ. Послѣдній съ особеннымъ удареніемъ указывалъ ²⁾ на то, что жераровскіе эквиваленты не только не равнозначущи эквивалентамъ соединений, но даже и не могутъ быть сравнимы съ ними: жераровскіе эквиваленты элементовъ должны быть разсматриваемы какъ атомные, эквиваленты же соединений—какъ молекулярные вѣса. Заслуга Лорана заключается именно въ точномъ уясненіи понятій, связанныхъ съ этими терминами.

Подъ молекулярнымъ вѣсомъ элемента или химическаго соединения Лоранъ понималъ такія вѣсовыя количества, которыя, при одинаковыхъ условіяхъ, въ газообразномъ состояніи занимаютъ такой же объемъ, какъ два атома водорода; количество, представляемое послѣдними, онъ разсматривалъ какъ молекулу водорода. По его мнѣнію, слѣдовательно, молекулярные вѣса хлора, кислорода, азота, ціана соотвѣтственно выражаются формулами Cl_2 , O_2 , N_2 , $(CN)_2$; молекулярные же вѣса

¹⁾ Для опредѣленія атомистическаго состава органическихъ кислотъ пользовались преимущественно серебряными солями послѣднихъ. Для уксуснокислаго серебра Берцелиусъ нашелъ формулу $C_4 H_8 O_2 \cdot AgO$ ($Ag=216$), откуда и былъ выведенъ вышеуказанный составъ уксусной кислоты. Алкоголь разсматривался Либихомъ какъ гидратъ этиловаго эфира, вслѣдствіе чего онъ обозначалъ его формулой $C_4 H_{10} O \cdot H_2O$; отсюда уже опредѣлялся составъ этилена $C_4 H_8$ и т. д.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 18, 266.

соляной и уксусной кислоты, напр., должны быть выражены формулами HCl и $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, потому что количества, соответствующія этимъ формуламъ, занимаютъ въ парообразномъ состояніи при одинаковыхъ условіяхъ такой же объемъ, какъ двѣ вѣсовыя части водороднаго газа. Тутъ ясно замѣтна полная аналогія его идей съ идеями Авогадро, но заслуга Лорана заключается въ томъ, что онъ значительно расширилъ эти идеи. Молекула опредѣлена имъ какъ „мельчайшая частица, необходимая для образованія соединенія“. Доказательство въ пользу такого взгляда онъ усматривалъ въ томъ фактѣ, что атомы хлора, брома, водорода и т. д. выдѣляются при химическихъ реакціяхъ лишь попарно. Атомъ, по Лорану, есть мельчайшая частица элемента, находящаяся въ сложномъ тѣлѣ. Въ качествѣ атомныхъ вѣсовъ онъ призналъ величины, данныя Жераромъ и соответствовавшія преимущественно числамъ Берцеліуса. Наконецъ „эквиваленты“ онъ опредѣлялъ какъ „равнозначущія количества аналогичныхъ тѣлъ“. Такое опредѣленіе естественно привело къ предположенію, что одинъ и тотъ же элементъ, соединяясь съ другими въ разныхъ отношеніяхъ, имѣетъ и разные эквиваленты ¹⁾.

Совмѣстная дѣятельность Лорана и Жерара въ области этихъ необыкновенно важныхъ для теоретической химіи вопросовъ встрѣтила очень мало участія со стороны химиковъ; многіе находили ихъ данныя о только что упомянутыхъ эквивалентахъ крайне противорѣчивыми. Столь правильныя, но еще недостаточно обоснованныя воззрѣнія Лорана на величину молекулъ элементовъ и соединеній въ то время, т. е. въ концѣ сороковыхъ годовъ, не могли еще получить должную оцѣнку. Тогда были въ большомъ ходу соединительные вѣса Гмелина и ихъ вліяніе было еще настолько велико даже ко времени изданія учебника химіи Жерара (1853), что авторъ противъ убѣжденія пользовался въ первыхъ трехъ томахъ своей книги эквивалентными формулами Гмелина ²⁾. Чтобы

¹⁾ „Идея объ эквивалентахъ заключаетъ въ себѣ понятіе объ однородной функціи. Извѣстно, что одинъ и тотъ же элементъ можетъ играть роль двухъ или нѣсколькихъ, вслѣдствіе чего этимъ разнымъ функціямъ должны соответствовать и разные вѣса. Съ другой стороны мы видимъ, что различныя вѣсовыя количества одного и того же металла, напр. желѣза, мѣди, ртути и т. д., способны замѣщать водородъ кислотъ и образовывать притомъ соли, содержащія тотъ же металлъ, но обладающія различными свойствами. Эти металлы, слѣдовательно, имѣютъ тогда различныя эквиваленты“. (См. *Comptes rendus des travaux chimiques par Laurent et Gerhardt*, 1849, стр. 1 и слѣд.).

²⁾ Въ предисловіи къ своей книгѣ (т. I, стр. I-II) Жераръ слѣдующимъ образомъ объясняетъ, чѣмъ онъ руководствовался въ данномъ случаѣ: „J'y ai même fait le sacrifice de ma notation, pour m'en tenir aux formules anciennes afin de mieux démontrer par l'exemple, combien l'usage de ces dernières est irrationnel et de laisser au temps le soin, de consacrer une réforme, que les chimistes n'ont pas encore généralement adoptée“.

завоевать всеобщее довѣріе къ ихъ атомнымъ и молекулярнымъ вѣсамъ, необходимы были доказательства болѣе вѣскія нежели тѣ, которыми располагали Лоранъ и Жераръ. Такія именно доказательства были доставлены къ началу пятидесятихъ годовъ изслѣдованіями Вилліамсона, которыя должны быть отмѣчены какъ весьма важный успѣхъ химической науки. Данныя, добытыя этими изслѣдованіями, относятся опять таки къ области органической химіи.

ВЛІЯНІЕ ИЗСЛѢДОВАНІЙ ВЮРТЦА, ГОФМАННА И ВИЛЛІАМСОНА НА РАЗВИТІЕ ТЕОРИИ ТИПОВЪ. 1848—1851.

Большое значеніе въ смыслѣ упроченія воззрѣній, вошедшихъ въ составъ теоріи типовъ Жерара, имѣло открытіе органическихъ производныхъ амміака Вюртцемъ и Гофманномъ. Вюртцъ ¹⁾ изслѣдовалъ въ 1849 г. замѣчательный ходъ разложенія ціановокислаго эфира помощью гидрокиси калия, причемъ онъ открылъ метиль-и этиль-аминъ, — тѣла, весьма сходныя съ амміакомъ ²⁾. Берцеліусъ раньше высказывался объ органическихъ основаніяхъ, содержащихъ азотъ, въ томъ смыслѣ, что они могутъ быть разсматриваемы какъ вещества, связанныя съ амміакомъ. Либихъ былъ другого мнѣнія и считалъ ихъ амидными соединеніями, аналогичными эфирамъ. Вюртцъ колебался между этими двумя взглядами и вмѣстѣ съ тѣмъ считалъ возможнымъ, что органическія основанія являются продуктами замѣщенія амміака, т. е. онъ полагалъ,

¹⁾ Вюртцъ родился въ 1817 г. въ Страсбургѣ, умеръ въ 1884 г. въ Парижѣ, былъ ученикомъ Либиха, также Балара и Дюма. Очень подробныя свѣдѣнія о его жизни и дѣятельности даны А. В. Гофманномъ (Ber. 20,815 и слѣд.) и Фриделемъ (*Notice sur la vie et les travaux de Wurtz*). Съ 1845 года Вюртцъ занималъ въ Парижѣ вначалѣ скромное, а затѣмъ все болѣе вліятельное положеніе въ качествѣ профессора при разныхъ учебныхъ заведеніяхъ (*Ecole de médecine, Sorbonne*). Съ 1866 до 1875 г. онъ состоялъ деканомъ парижскаго медицинскаго факультета и въ этой должности немало содѣйствовалъ подъему химико-практическихъ и физиологическихъ знаній у медиковъ. Изъ его научно-литературныхъ работъ назовемъ: *Leçons de philosophie chimique* (1864) и *La théorie atomique* (1879). Эти сочиненія имѣютъ своимъ предметомъ разборъ химико-теоретическихъ вопросовъ; благодаря ясности и живости ихъ изложенія они пользовались въ свое время большою извѣстностью. Далѣе, укажемъ на его *Traité élémentaire de chimie médicale* (1864) и *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*. Его превосходныя экспериментальныя изслѣдованія, открывшія въ органической химіи совершенно новыя области, будутъ указаны въ специальной исторіи этого отдѣла. Его работы публиковались большей частью въ *Annales de Chimie et de Physique* (Вюртцъ состоялъ въ числѣ издателей этого журнала съ 1852 г.) и въ *Comptes rendus*.

²⁾ *Comptes rendus* 28,223 и слѣд.

что метилакъ, по нашему метиль-аминъ, есть амміакъ, въ которомъ одинъ водородный атомъ замѣщенъ метиломъ. Вскорѣ, однако, Вюртцъ отдалъ предпочтеніе старому взгляду Берцеліуса, по которому этиль-аминъ есть „амміакъ, связанный съ эфирами“.

„Типическое“ возрѣніе на эти соединенія могло возникнуть лишь послѣ блестящихъ изслѣдованій Гофманна ¹⁾ надъ амміачными основаніями. Образование этихъ тѣлъ изъ амміака и галогидныхъ соединеній алкиловъ могло служить самымъ краснорѣчивымъ доказательствомъ въ пользу того предположенія, что данныя соединенія получены путемъ замѣщенія въ амміакѣ одного или нѣсколькихъ водородныхъ атомовъ спиртовыми радикалами. Конституція амидныхъ и нитрильныхъ основаній, открытыхъ Гофманномъ, подобно конституціи ди- и триэтиль-амина, могла быть выведена не иначе, какъ изъ амміака, замѣщеніемъ въ немъ водородныхъ атомовъ алкильными радикалами.

Августъ Вильгельмъ Гофманнъ родился 8 апрѣля 1818 г. въ Гиссенѣ. Послѣ многолѣтнихъ занятій по философіи и юриспруденціи онъ посвятилъ себя изученію химіи подъ руководствомъ Либиха, который въ скоромъ времени пригласилъ его въ свои ассистенты. Послѣ кратковременнаго пребыванія въ Боннѣ, въ качествѣ доцента, онъ въ 1845 г., по рекомендаціи принца-регента Альберта, былъ приглашенъ въ Лондонъ, во вновь открытый College of chemistry, ставшій въ 1853 г. казеннымъ учрежденіемъ. Въ 1856 г. онъ принялъ постъ минцвардейна и одновременно состоялъ преподавателемъ въ School of mines. Въ 1864 г. онъ переселился въ Боннъ, а въ 1865 г. въ Берлинъ, въ качествѣ замѣстителя Мичерлиха, гдѣ онъ вплоть до своей смерти (5 мая 1892 г.) проявлялъ чрезвычайно блестящую дѣятельность.

Его учебные труды повсюду отличались необыкновенной плодотворностью, чему наилучшимъ доказательствомъ служить огромное число его выдающихся учениковъ. Его организаторскій талантъ проявился прекраснымъ образомъ въ устройствѣ образцовыхъ лабораторій въ Боннѣ и Берлинѣ. Съ его преподавательской дѣятельностью отлично гармонировала научно-литературная: онъ обладалъ особеннымъ даромъ ясно и наглядно излагать химическіе факты и основанныя на нихъ ученія. Краснорѣчивымъ доказательствомъ въ этомъ отношеніи можетъ служить его «Einleitung in die moderne Chemie». Его поминальныя статьи (некрологи Либиха, Вѣлера, Дюма, Селля, Вюртца) дышатъ любовью автора къ поминаемымъ лицамъ и захватываютъ читателя глубокимъ интересомъ и обстоятельными свѣдѣніями о жизни и дѣятельности успѣшихъ изслѣдователей.

¹⁾ Ann. Chem. 74, 174.

Въ качествѣ изслѣдователя въ области экспериментальной химіи мы встрѣчаемъ Гофманна на каждомъ шагѣ. Органическія соединенія, и главнымъ образомъ тѣ изъ нихъ, которыя содержатъ азотъ и фосфоръ, изслѣдованы имъ классическимъ образомъ. О его неизгладимомъ вліяніи на развитіе дегтярно-красильной промышленности, являвшемся результатомъ его научныхъ работъ, будетъ сообщено ниже ¹⁾.

Лишь послѣ важныхъ разъясненій Гофманна относительно конституціи амміачныхъ основаній Вюртца ²⁾ призналъ методъ причисленія всѣхъ этихъ тѣлъ къ амміаку единственно правильнымъ. Результатъ вышеуказанныхъ изслѣдованій резюмированъ имъ въ слѣдующихъ словахъ: «Такимъ образомъ былъ созданъ типъ амміака».

Рядомъ съ этимъ типомъ Вилліамсонъ ³⁾, на основаніи тщательныхъ экспериментальныхъ изслѣдованій ⁴⁾, помѣстилъ типъ воды, такъ что работами Гофманна, Вюртца и Вилліамсона былъ созданъ фундаментъ теоріи типовъ Жерара. Вилліамсонъ при своихъ опытахъ имѣлъ въ виду полученіе гомологовъ спиртовъ путемъ замѣщенія водорода послѣднихъ углеводородными радикалами. Съ этой цѣлью онъ дѣйствовалъ іодистымъ этиломъ на этилатъ калия, но вмѣсто ожидаемаго этилированнаго спирта получилъ этиловый эфиръ. Это открытіе побудило его изслѣдовать вопросъ, получится ли отъ взаимодействія этилата калия съ іодистымъ метиломъ лишь смѣсь этиловаго и метиловаго эфировъ, или же при этомъ образуется однородное тѣло. Опытъ разрѣшился въ смыслѣ второго предположенія: получилось однородное вещество—такъ называемый «смѣшанный» эфиръ, окись метиль-этила. Этимъ фактомъ былъ разрѣшенъ столь жгучій и многократно дебатировавшийся вопросъ о величинѣ молекулы эфира и этиловаго спирта и величинѣ атома кислорода ⁵⁾. Мнѣніе Либиха, будто спиртъ есть гидратъ эфира, должно

¹⁾ Большинство статей Гофманна печаталось въ журналахъ *Annalen der Chemie* и *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*; послѣдній журналъ основанъ имъ же въ 1868 г.—Ф. Тиманъ въ поминальной рѣчи, посвященной Гофманну, далъ весьма обстоятельныя свѣдѣнія о его жизни и дѣятельности.

²⁾ *Ann. Chim. Phys.* (3) 30,498.

³⁾ А. В. Вилліамсонъ родился въ 1824 г., былъ ученикомъ Либиха и до послѣднихъ лѣтъ состоялъ профессоромъ химіи при *University College* въ Лондонѣ. Самымъ плодотворнымъ періодомъ его дѣятельности было десятилѣтіе 1860—1860, въ теченіе котораго онъ обогащалъ органическую химию цѣнными наблюденіями, приведшими къ весьма важнымъ результатамъ общаго характера. Особенно важны были его изслѣдованія надъ образованіемъ и составомъ эфировъ.

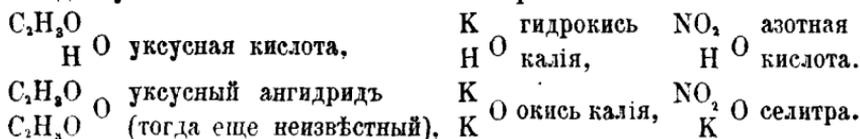
⁴⁾ Ср. главнымъ образомъ *Ann. Chem.* 77,37; 81,73.

⁵⁾ Независимо отъ Вилліамсона, но подобнымъ же путемъ къ такому же результату пришелъ Шансель (*Comptes rendus* 31,521).

было быть отвергнуто, а вмѣсто него признаны правильными молекулярныя формулы обоихъ соединеній, данныя Берцеліусомъ. Образованіе эфира отъ взаимодѣйствія спирта съ сѣрной кислотой,—реакцію, надъ которой такъ долго и тщетно ломали головы наиболѣе выдающіеся химики, — Вилліамсонъ объяснилъ весьма убѣдительнымъ образомъ. Строеніе спирта и эфира онъ считалъ соотвѣтствующимъ строенію воды, какъ легко видѣть изъ слѣдующаго сопоставленія:



Этотъ взглядъ, уже раньше высказанный Лораномъ и другими химиками, Вилліамсонъ распространилъ на многія тѣла, органическія и неорганическія, и старался доказать его преимущества передъ другими. Онъ сопоставлялъ съ водою кислоты, кетоны (для опредѣленія ихъ состава онъ пользовался опытами, подобными вышеописаннымъ), соли и другія соединенія. Онъ выводилъ составъ названныхъ тѣлъ изъ состава воды, путемъ замѣщенія въ послѣдней одного или обоихъ атомовъ водорода сложными радикалами или элементами. Слѣдующіе примѣры могутъ служить для уясненія его «типическихъ» возрѣвнй:



Вилліамсонъ высказался о цѣлесообразности типическихъ взглядовъ слѣдующимъ образомъ: «Примѣненный здѣсь методъ установленія рациональнаго строенія тѣлъ путемъ сравненія ихъ съ водою кажется мнѣ весьма обобщимымъ и я, не сомнѣваясь, могу утверждать, что введеніе этого метода послужитъ къ упрощенію нашихъ возрѣвнй и, благодаря постоянной точкѣ опоры при взаимномъ сравненіи тѣлъ, окажется весьма полезнымъ для сужденія о химическихъ соединеніяхъ».

Его надежда на обобщимость типическаго метода выразилась еще въ другомъ случаѣ ¹⁾, когда онъ высказался въ томъ смыслѣ, что всѣ неорганическія и наиболѣе изслѣдованныя органическія соединенія могутъ быть отнесены къ типу воды и лишь нѣкоторыя тѣла, напр. двусосновныя кислоты, соотвѣтствуютъ по строенію удвоенной формулѣ воды. Взгляды, здѣсь обнаруженныя, большей частью нашли себѣ выраженіе въ теоріи типовъ Жерара. Но самымъ важнымъ результатомъ изслѣдованій Вилліамсона былъ не его односторонній типическій методъ толкованія состава химическихъ соединеній, а главнымъ образомъ опре-

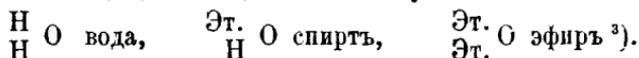
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 4,350 (1851).

дѣленіе истинной величины молекулы органическихъ тѣлъ. Методъ, примененный имъ для этой цѣли, оказался вскорѣ необычайно плодотворнымъ: онъ привелъ Жерара къ открытію кислотныхъ ангидридовъ, а Вюртца—къ нахожденію смѣшанныхъ углеводородистыхъ радикаловъ, изслѣдованіе которыхъ окончательно разрѣшило споръ о молекулярныхъ формулахъ цѣлыхъ рядовъ органическихъ соединений.

НОВѢЙШАЯ ТЕОРІЯ ТИПОВЪ ЖЕРАРА ¹⁾).

Изъ вышеизложеннаго слѣдуетъ, что типическій методъ возрѣнія на органическія соединения обязанъ своимъ развитіемъ главнымъ образомъ экспериментальнымъ изслѣдованіямъ Вюртца, Гофманна и Вилліамсона. Многочисленныя азотосодержащія тѣла были отнесены къ типу амміака, а еще большее количество кислородосодержащихъ соединений—къ типу воды. Жераръ завершилъ эту идею тѣмъ, что къ двумъ названнымъ типамъ присоединилъ типы водорода и хлористаго водорода и включилъ всѣ органическія соединения въ эти немногія формы.

Стремленіе сопоставлять органическія тѣла съ неорганическими, столь ясно выраженное уже въ теоріи радикаловъ, еще рѣзче выразилось въ этой новѣйшей теоріи типовъ. Главнымъ основаніемъ къ установленію типовъ неорганическихъ тѣлъ въ качествѣ образцовъ для тѣлъ органическихъ послужили этильные соединения. Лоранъ ²⁾ уже въ 1846 г. высказалъ мысль, впоследствии подробнѣе обоснованную Вилліамсономъ, что этиловый спиртъ и эфиръ могутъ быть разсматриваемы какъ производныя отъ воды, что видно изъ слѣдующаго сопоставленія:



Неорганическіе окислы и кислоты тоже, согласно этой теоріи, могутъ быть разсматриваемы какъ продукты замѣщенія воды. Эти столь разнообразныя соединения считались составленными по одному и тому же образцу.

Болѣе широкое толкованіе давалъ типическимъ возрѣніямъ американскій химикъ Sterry Hunt ⁴⁾, который съ 1848 г. относилъ множество кислородосодержащихъ соединений, органическихъ и неорганическихъ къ типу воды, а соединения углеводородовъ—къ типу водорода. Такъ какъ взгляды этого изслѣдователя были мало извѣстны въ Европѣ, то

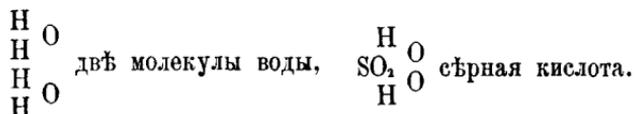
¹⁾ Ср. Ann. Chim. Phys. (3) 37, 331 и „Traité de Chimie“ т. IV (1856)

²⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 13, 266 и слѣд.

³⁾ Ср., между прочимъ, взглядъ на эфиры Берцелиуса, изложенный выше

⁴⁾ Americ. Journ. of science (2) т. 5, 6, 7, 8.

они и не оказывали ускоряющаго вліянія на развитіе сходныхъ же воззрѣній, гнѣздившихся въ умахъ нѣкоторыхъ химиковъ; но вышеуказанныя мысли Вилліамсона объ отнесеніи многихъ органическихъ веществъ къ водѣ, какъ наиболѣе общему типу, немало повліяли на быструю выработку типическаго метода. Къ типу воды были отнесены безъ стѣсненій не только тѣла, содержащія кислородъ, но и тѣла безъ кислорода, напр. амины. Чрезмѣрная эластичность вилліамсоновскихъ формулъ, съ одной стороны лишивъ ихъ автора твердой почвы, съ другой стороны, въ силу обобщенія типическихъ взглядовъ, доставила ему замѣтныя преимущества. Онъ вывелъ составъ нѣкоторыхъ соединеній изъ удвоеннаго и утроеннаго типа воды и этимъ ввелъ въ химию понятіе о многоатомныхъ радикалахъ. Сѣрная кислота, напр., была отнесена къ двумъ молекуламъ воды, въ которыхъ два атома водорода замѣщены сульфуриломъ SO_2 :



Составъ фосфорной кислоты онъ подобнымъ же образомъ выводилъ изъ трехъ молекулъ воды и т. д. Жераръ, побужденный главнымъ образомъ своимъ важнымъ открытіемъ ангидридовъ одноосновныхъ органическихъ кислотъ ¹⁾, постарался разобраться въ грудѣ накопившихся типическихъ идей и свести ихъ въ одну систему. Прежде всего онъ попытался расположить ограниченное количество органическихъ соединеній въ порядкѣ, удобномъ для ихъ общаго обозрѣнія; для этой цѣли ему служили четыре главныхъ типа: вода, амміакъ, водородъ и хлористый водородъ. Кромѣ того онъ воспользовался для систематизаціи органическихъ соединеній еще однимъ принципомъ, который хотя и до него примѣнялся нѣкоторыми химиками, но лишь имъ впервые былъ использованъ въ наиболѣе широкой мѣрѣ: онъ расположилъ органическія соединенія въ ряды, члены которыхъ принадлежали къ одному и тому же типу. Въ его первомъ опытѣ классификаціи органическихъ тѣлъ (см. стр. 239) преимущества этого метода вовсе не были использованы.

Къ тому времени Шиль ²⁾ установилъ понятіе о гомологіи, указавъ на одинаковую разность въ составѣ сходныхъ тѣлъ, въ особенности спиртовъ; Дюма указалъ ту же закономерность и въ составѣ

¹⁾ Ann. Chem. 82,128. Жераръ раньше полагалъ, что эти тѣла, существованіе которыхъ было предсказано Вилліамсономъ, не могутъ быть получены въ свободномъ видѣ.

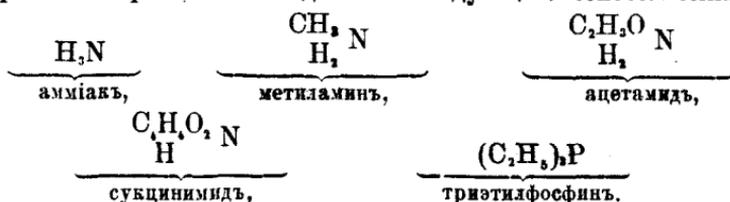
²⁾ Ann. Chem. 43,107 (1842).

кислотъ, а изслѣдованіями Коппа было достовѣрно доказано не только химическое, но и физическое сходство гомологическихъ соединений.

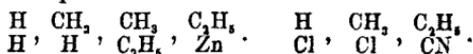
Жераръ съ большою ловкостью скомбинировалъ результаты этихъ подготовительныхъ работъ и къ рядамъ гомологическихъ тѣлъ, отличающихся въ составѣ на $(\text{CH}_2)_n$, присоединилъ ряды изологическихъ и гетерологическихъ соединений. Первые, по его ученію, являются химически сходными веществами, имѣющими другую разность состава нежели тѣла гомологическія, напр. этиловый спиртъ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и феноль $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, пропионовая кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ и бензойная $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$,—тѣла, отличающіяся другъ отъ друга на величину C_4 . Гетерологическіе ряды заключаютъ такіа тѣла, которыя химически не сходны, но имѣютъ тѣсную взаимную связь по способу ихъ образованія; таковы, напр., этиловый спиртъ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, амиловый спиртъ $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ и валерьяновая кислота $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Согласно вышесказанному, Жераръ разсматривалъ члены такихъ рядовъ какъ производные одного изъ четырехъ типовъ, полученные путемъ частичнаго или полнаго замѣщенія водородныхъ атомовъ этихъ типовъ такъ называемыми остатками. Изъ типа воды производится, какъ это уже указывалъ Вилліамсонъ, большинство органическихъ соединений: спирты, кислоты, простые и сложные эфиры, кислотные ангидриды, кетоны, альдегиды, соли. Къ водѣ присоединенъ, въ качествѣ второстепеннаго типа, аналогичный ей по составу сѣрнистый водородъ, изъ котораго производятся сѣрнистыя соединения, соотвѣтствующія названнымъ кислороднымъ, напр. сульфиды, меркаптаны, тиокислоты и проч. Слѣдующіе примѣры могутъ служить для уясненія сказаннаго:



Типу амміака подчиняются амины, амиды и имиды кислотъ, фосфины, арсины и проч., какъ видно изъ слѣдующаго сопоставленія:



Типъ водорода обнимаетъ углеводороды и органометаллы, а произведенный изъ него типъ хлористаго водорода заключаетъ хлориды, іодиды, ціаниды и проч.:



Жераръ вполне основательно назвалъ это распредѣленіе органическихъ тѣлъ по типамъ *Système unitaire*, такъ какъ оно устраняло всякое предположеніе о принципѣ противоположности внутри соединенія или двойственномъ сочлененіи послѣдняго. Всякое химическое соединеніе разсматривалось здѣсь какъ нѣчто цѣлое, однородное; даже тѣ соединенія, которыя, казалось, давали поводъ къ дуалистическому воззрѣнію, именно соли, тоже разсматривались какъ производныя отъ воды.

Теперь является вопросъ: думалъ ли самъ Жераръ, что установленіемъ типовъ и выясненіемъ ихъ отношеній къ органическимъ соединеніямъ онъ приближался къ рѣшенію той задачи, которую Берцеліусъ считалъ для химіи особенно важной? Былъ ли онъ дѣйствительно того мнѣнія, что подобнымъ приемомъ онъ успѣшно содѣйствуетъ разрѣшенію вопроса о химической конституціи органическихъ тѣлъ? Отвѣтъ долженъ быть отрицательный, если рѣчь идетъ о конституціи въ томъ смыслѣ, въ какомъ понималъ ее Берцеліусъ. Жераръ неоднократно указывалъ на то, что изслѣдованіе истинной конституціи невозможно, а подъ конституціей онъ понималъ расположеніе атомовъ, *l'arrangement des atomes*. По его мнѣнію, для органическихъ тѣлъ нельзя установить такихъ строго рациональныхъ формулъ, которыя удовлетворяли бы этому требованію: смотря по способу образованія и разложенія тѣлъ, могутъ быть установлены нѣсколько формулъ съ различными ближайшими составными частями, которыя были бы одинаково правильны. Руководствою для предпочтенія одной изъ такихъ формулъ передъ другой могутъ служить исключительно одни лишь соображенія о большей цѣлесообразности той или другой, т. е. какая изъ нихъ способна объяснять наибольшее количество случаевъ образованія или разложенія даннаго соединенія. Подобныя растяжимыя воззрѣнія Жераръ высказывалъ при каждомъ удобномъ случаѣ и главнымъ образомъ въ четвертомъ томѣ своего учебника. Отсюда же слѣдуетъ, что выраженіемъ типическихъ взглядовъ на строеніе органическихъ тѣлъ Жераръ вовсе не имѣлъ въ виду опредѣленія ихъ рациональнаго состава въ томъ смыслѣ, какъ это понималъ Берцеліусъ. Формулы, по мнѣнію Жерара, являются не чѣмъ инымъ какъ отраженіемъ тѣхъ превращеній, которыя претерпѣваютъ химическія соединенія; онѣ имѣютъ цѣлью лишь наглядное выраженіе способовъ образованія и разложенія тѣлъ. Типы же, какъ ни просты они по составу, «никоимъ образомъ не

указываютъ группировки атомовъ, а лишь аналогіи метаморфозъ. Типъ представляетъ собою единицу для сравненія всѣхъ тѣхъ тѣлъ, которыя имѣютъ аналогичный съ нимъ составъ, или же являются продуктомъ аналогичныхъ разложеній».

Теперь, послѣ уясненія жераровской системы, будетъ понятно, почему она можетъ быть отмѣчена какъ продуктъ сліянія ученія о типахъ Дюма со старѣйшей теоріей радикаловъ. Жераръ выбралъ отдѣльныя части изъ каждой теоріи, чтобы, послѣ нѣкотораго преобразованія, воспользоваться ими для своей *systeme unitaire*. Идея о томъ, что органическія соединенія построены по опредѣленнымъ образцамъ, изъ которыхъ они могутъ быть выведены, принадлежить главнымъ образомъ теоріи типовъ, но она заключалась уже, хотя и въ скрытомъ состояніи, въ теоріи радикаловъ, въ чемъ можно убѣдиться изъ того факта, что группы органическихъ тѣлъ непосредственно сравнивались съ группами тѣлъ неорганическихъ. Весьма важное вліяніе на успѣхъ новѣйшей теоріи типовъ имѣло займетвованное ею отъ теоріи радикаловъ представленіе объ атомныхъ группахъ, реагирующихъ какъ элементы; но по новой теоріи эти группы не могутъ существовать въ свободномъ состояніи, какъ полагали раньше, а функционируютъ въ качествѣ элементовъ лишь въ соединеніяхъ. Этотъ взглядъ въ связи съ возрѣніемъ объ измѣняемости атомныхъ комплексовъ оказался внослѣдствіи совершенно правильнымъ и весьма плодотворнымъ. Вопросъ о ближайшихъ составныхъ частяхъ этихъ группъ Жераръ оставилъ открытымъ и даже не касался его. Этотъ вопросъ былъ разрѣшенъ съ успѣхомъ съ совершенно другой стороны.

Старѣйшая теорія типовъ Дюма, какъ извѣстно, считала химическій характеръ соединенія независимымъ отъ характера его составныхъ частей; Жераръ же призналъ въ этомъ отношеніи основные принципы берцеліусовской школы, къ которымъ онъ раньше относился скептически. Онъ указалъ на то обстоятельство, что элементы и атомныя группы, вступающіе въ принятые имъ типы взамѣнъ водорода, смотря по ихъ электрохимическому характеру, имѣютъ рѣшающее вліяніе на характеръ образующагося соединенія. По его мнѣнію, напр., ѣдкій кали $\text{K}_\text{H}\text{O}$ потому представляетъ собою основное соединеніе, что въ немъ вмѣсто водорода нейтральной воды находится электроположительный элементъ, а азотная кислота NO_2H потому имѣетъ кислый характеръ, что въ ней тотъ же водородъ воды замѣненъ электроотрицательнымъ радикаломъ; спиртъ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ потому нейтраленъ, что радикалъ этиль по своему характеру немногимъ отличается отъ водорода. Этотъ возвратъ къ возрѣніямъ, которыя самымъ

ярмъ образомъ раньше оспаривались, заслуживаетъ особеннаго вниманія.

Приемъ, встрѣченный у современниковъ теоріей типовъ Жерара, былъ весьма различенъ. Многие, въ особенности представители молодого поколѣнія химиковъ, привѣтствовали ее какъ замѣчательное приобрѣтеніе науки; но главныя причины, по которымъ типическій методъ встрѣтилъ столь сочувственный приемъ, были чисто практическаго свойства: указывалось главнымъ образомъ на то обстоятельство, что причисленіе органическихъ соединеній къ немногимъ неорганическимъ типамъ значительно облегчаетъ изученіе органической химіи. Либихъ, который самымъ безпощаднымъ образомъ осудилъ ¹⁾ первый опытъ классификаціи органическихъ соединеній Жерара, впоследствии рѣшилъ признать ²⁾ «такъ называемую теорію типовъ», но вмѣнялъ ей въ вину то, что она оставила незатронутымъ столь важный вопросъ объ образованіи органическихъ тѣлъ. Гораздо суровѣе отнесся къ этой теоріи Кольбе: онъ назвалъ втискиваніе органическихъ соединеній въ четыре типа пустой игрой формулъ и ненаучнымъ схематизмомъ. Его стремленія были направлены къ тому, чтобы вмѣсто формальныхъ типовъ установить реальные, которые находились бы въ естественной связи съ произведенными изъ нихъ соединеніями.

Въ самомъ дѣлѣ можно было опасаться, что новая теорія типовъ открываетъ широкій просторъ безсодержательной формулировкѣ; слѣдуетъ только припомнить, что какъ Одлингъ, такъ и Вюртцъ ³⁾ пытались еще болѣе упростить жераровскіе типы, относя типъ воды и амміака къ удвоенному и утроенному типу водорода, а такими приемами былъ значительно выбитъ изъ колеи столь важный вопросъ о химической конституціи органическихъ тѣлъ, составлявшій главную заботу школы Берцеліуса и Либиха. Понятію о конституціи, столь тягучему уже у Жерара, благодаря такимъ насильственнымъ формулировкамъ грозило окончательное вырожденіе.

РАСПИРЕНІЕ ТЕОРИИ ТИПОВЪ ТРУДАМИ КЕКУЛЕ.

Жераръ не дожидъ до того времени, когда его взгляды, изложенные въ четвертомъ томѣ его учебника, были благосклонно приняты многими химиками. Установленная имъ теорія типовъ черезъ годъ послѣ его смерти (1857) была существенно расширена предположеніемъ такъ назы-

¹⁾ См. его статью: „Herr Gerhardt und die organische Chemie“ въ Ann. Chem. 57, 93.

²⁾ Ann. Chem. 121, 163.

³⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 44, 305.

ваемыхъ смѣшанныхъ типовъ, имѣвшихъ цѣлью выяснитъ отношеніе нѣкоторыхъ органическихъ соединеній къ двумъ или болѣе типамъ. Болѣе общему примѣненію этихъ типовъ Кекуле ¹⁾ предшествовали идеи Вилліамсона о томъ, что нѣкоторыя соединенія должны быть выведены изъ умноженныхъ или уплотненныхъ типовъ. Подобно тому, какъ изъ простыхъ типовъ выведены соединенія путемъ замѣщенія водородныхъ атомовъ многоосновными радикалами, были построены типы смѣшанные, напр. воды съ амміакомъ, воды съ водородомъ и т. д., чтобы изъ нихъ уже вывести тѣ тѣла, которыя незадолго передъ тѣмъ назывались парными соединеніями, въ отличіе отъ остальныхъ, легко подводимыхъ подъ извѣстный типъ ²⁾. Въ устраненіи этой разницы Кекуле ³⁾ и усмагивалъ главное преимущество смѣшанныхъ типовъ, какъ видно изъ слѣдующихъ словъ его: «Такъ называемыя парныя соединенія составлены точно такимъ же образомъ какъ остальные химическія соединенія; они также могутъ быть сведены къ типамъ, въ которыхъ водородъ замѣщенъ радикалами; относительно образованія и степени насыщенности они слѣдуютъ тѣмъ же законамъ, которымъ подчинены всѣ химическія соединенія».

Слѣдующіе примѣры могутъ служить для иллюстраціи степени примѣсности смѣшанныхъ типовъ:

¹⁾ Ann. Chem. 104, 129.

²⁾ Впрочемъ, и Жераръ пришелъ къ той же мысли, которую Кекуле впоследствии обобщилъ. Такъ, напр., онъ относилъ аминовыя кислоты къ смѣшанному типу амміакъ + вода.

³⁾ Августъ Кекуле родился 7 сентября 1829 г. (въ Дармштадтѣ), умеръ 13 іюля 1896 г. Съ 1856 г. онъ состоялъ приватъ-доцентомъ въ Гейдельбергѣ, съ 1858 до 1865 г. профессоромъ химіи въ Гентѣ; въ 1865 г. онъ переселился въ Боннъ, гдѣ занималъ катедру химіи вплоть до своей смерти. Своимъ учебникомъ химіи (издается съ 1859 г. въ Эрлангенѣ), въ которомъ онъ сначала стремился послѣдовательно проводить расширенную теорію типовъ, а впоследствии—ученіе о структурѣ, онъ оказывалъ очень большое вліяніе на подростящее поколѣніе химиковъ. Онъ особенно прославилъ себя удачнымъ воззрѣніемъ на бензолъ какъ на гексаметинъ, образующій основу такъ называемыхъ ароматическихъ соединеній; этимъ воззрѣніемъ онъ далъ направленіе цѣлому ряду экспериментальныхъ изслѣдованій, сильно преобладающее еще и понынѣ. Въ своихъ многочисленныхъ экспериментальныхъ работахъ онъ выказалъ себя какъ превосходный изслѣдователь; изъ этихъ работъ назовемъ изслѣдованія надъ гремучей ртутью, ненасыщенными двуосновными кислотами, конденсаціей альдегидовъ и проч. Укажемъ еще на его участіе въ издававшемся въ прежніе годы журналѣ „Kritische Zeitschrift für Chemie“ и проч. и въ теперешнихъ Annalen der Chemie, гдѣ опубликовано большинство его экспериментальныхъ работъ.

разрѣшенія этой задачи, пока не была выяснена ихъ сущность и ихъ внутренняя связь съ составомъ тѣхъ соединеній, которыя изъ нихъ выведены. Ключъ къ выясненію этихъ отношеній былъ доставленъ умозрительными спекуляціями Франкланда и Кольбе. Этимъ двумъ изслѣдователямъ наука главнымъ образомъ обязана болѣе глубокимъ вникновеніемъ въ сущность конституціи органическихъ тѣлъ, въ противоположность схематическимъ и потому поверхностнымъ типическимъ воззрѣніямъ. Ихъ изслѣдованія болѣе всѣхъ другихъ способствовали измѣненію направленія теоріи типовъ и являлись необходимой подготовительной почвой для радикальнаго преобразованія теоретическихъ воззрѣній, совершившагося къ концу пятидесятихъ годовъ. Справедливость этихъ положеній станетъ очевидной изъ содержанія слѣдующихъ главъ.

Съ другой стороны отношеніе сторонниковъ типизма къ заслугамъ Франкланда и Кольбе было отрицательнаго свойства. Вліяніе этихъ изслѣдователей на реформу теоріи типовъ не признавалось; утверждали, напротивъ того, будто на ихъ работы вліяла теорія типовъ ¹⁾.

Разработка новѣйшей теоріи радикаловъ трудами Кольбе.

Обзоръ его главныхъ работъ.

Прежде нежели приступить къ обстоятельному изложенію научной дѣятельности Кольбе, оставившей неизгладимый слѣдъ въ исторіи развитія химико-теоретическихъ воззрѣній, представимъ краткій очеркъ его жизни и общую характеристику его работъ ²⁾.

Германнъ Кольбе, родившійся въ 1818 г. (въ Эллигаузенѣ, близъ Геттингена), посвятилъ себя съ 1838 г. изученію химіи подъ руководствомъ Вёлера. Начиная съ 1842 г., когда было обнародовано его первое экспериментальное изслѣдованіе, онъ въ теченіе 42 лѣтъ обогащаль

¹⁾ Это ошибочное мнѣніе продолжаетъ существовать и понынѣ, о чемъ свидѣтельствуетъ, напр., изложеніе „нынѣшнихъ ученій“ въ „Исторіи химическихъ теорій“ Вюртца, гдѣ значеніе Кольбе и Франкланда вовсе не получило должной оцѣнки. Оказывается прямо непонятнымъ, почему Франкландъ, этотъ истинный основатель ученія объ атомности, въ названной книгѣ совершенно не упомянутъ. То же самое можно сказать и объ общей части учебника химіи Кекуле: вліяніе Франкланда въ ней абсолютно не затронуто, тогда какъ участіе Дюма, Жерара, Лорана, Кекуле въ развитіи органической химіи обрисовано весьма обстоятельнымъ образомъ.—Вюртцъ позднѣе созналъ свою ошибку (Ber. 1880, стр. 7) и полностью призналъ заслуги Франкланда; онъ назвалъ его первымъ основателемъ понятія о емкости насыщенія элементарныхъ атомовъ.

²⁾ Ср. изданныя вскорѣ послѣ смерти Кольбе воспоминанія Э. фонъ-Мейера (Journ. pr. Chem. (2) 30, 417), Voit (Bayer. Acad. 1885), также А. В. Гофманна (Ber. 17, 2809).

науку множествомъ важныхъ работъ какъ экспериментальныхъ, такъ и теоретическихъ. Его жизнь, не считая первыхъ лѣтъ скитанія, носила истинный характеръ жизни нѣмецкаго ученаго. За періодомъ 1842—1847 гг., въ теченіе котораго онъ занимался химико-практическими работами въ качествѣ ассистента Бунзена (Марбургъ), а затѣмъ Л. Плейфэра (Лондонъ), послѣдовалъ періодъ (1847—1851) научно-литературной дѣятельности въ Брауншвейгѣ, куда онъ былъ приглашенъ Либихомъ въ редакторы химическаго словаря. Эта дѣятельность, не надолго его удовлетворившая, была прервана въ 1851 г., когда онъ снова переселился въ Марбургъ; тамъ онъ замѣстилъ Бунзена по кафедрѣ химіи и проявлялъ, особенно съ 1851 г., необыкновенно плодотворную научно-учебную дѣятельность. Въ 1865 г. онъ былъ приглашенъ въ Лейпцигъ, гдѣ вплоть до своей смерти (25 ноября 1884 г.) весьма успѣшно дѣйствовалъ словомъ и перомъ.

Великое научное значеніе Кольбе заключается главнымъ образомъ въ его экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ, которыя будутъ изложены ниже; но оно проявлялось съ полной яркостью и въ его учебной дѣятельности, которая до нѣкоторой степени можетъ быть сравниваема съ дѣятельностью Либиха. Онъ главнымъ образомъ придерживался учебнаго метода послѣдняго, по которому практиканты должны сами наблюдать и мыслить, а не заучивать наизусть, и достигъ въ этомъ отношеніи прекрасныхъ результатовъ. Его педагогическія способности отлично дополнялись практическимъ умомъ и организаторскимъ талантомъ, который онъ особеннымъ образомъ проявилъ при устройствѣ новой лабораторіи въ Лейпцигѣ (1868). Рядомъ съ устной научной дѣятельностью Кольбе развивалась и его литературная дѣятельность: помимо многочисленныхъ статей въ химическомъ словарѣ и нѣкоторыхъ случайныхъ произведеній, онъ издалъ подробный учебникъ органической химіи (1854—1865), краткій учебникъ неорганической и еще одинъ краткій учебникъ органической химіи (1877—1883). Ясность и увлекательность изложенія, точность выраженій, легкость и опредѣленность объясненій, — вотъ тѣ особенности, которыми названныя книги выгодно отличаются отъ большинства другихъ того же характера.

Въ его статьяхъ по химико-теоретическимъ вопросамъ, помѣщенныхъ за послѣднія 14 лѣтъ его жизни въ *Journal für praktische Chemie* (изданіе этого журнала онъ въ 1870 г. перенялъ у Эрдманна), Кольбе проявлялъ рѣзкое, съ теченіемъ времени все болѣе обострявшееся критическое отношеніе къ недостаткамъ ново-химическаго направленія. Хотя въ этихъ статьяхъ проглядываетъ черезчуръ острый полемическій задоръ, часто затрагивавшій личность того или другаго изслѣдователя,

тѣмъ не менѣе Кольбе постоянно имѣлъ въ виду исключительно только тему вопроса и благо науки, которою, какъ ему казалось, черезчуръ злоупотребляли. Его стремленія находить изъяны и недочеты въ работахъ другихъ истолковывались его современниками въ ложномъ смыслѣ, подобно тому, какъ полемическія статьи Либиха очень часто получали несоответствующее имъ освѣщеніе.

ОЖИВЛЕНИЕ ТЕОРИИ РАДИКАЛОВЪ ТРУДАМИ КОЛЬБЕ. СОТРУДНИЧЕСТВО
ФРАНКЛАНДА.

Въ то время, когда Кольбе опубликовалъ свое первое изслѣдованіе ¹⁾, ученіе Берцеліуса о присутствіи въ органическихъ тѣлахъ радикаловъ, функционирующихъ подобно элементамъ въ тѣлахъ неорганическихъ, было сильно подавлено напоромъ унитаризма. Многие химики были того мнѣнія, что нѣсколько произвольное предположеніе гипотетическихъ радикаловъ не способно двигать науку впередъ. Предположеніемъ паръ въ такъ называемыхъ парныхъ соединеніяхъ удовлетворялось лишь самое незначительное меньшинство изслѣдователей. Словомъ, старая теорія радикаловъ въ своемъ первоначальномъ видѣ не считалась способной къ дальнѣйшему существованію. О такомъ упадкѣ научнаго духа краснорѣчиво свидѣтельствуетъ то предпочтеніе, которое оказывалось наиболѣе упрощеннымъ идеямъ гмелиновской школы: по ея мнѣнію, одни лишь факты должны говорить сами за себя; умозрительное же ихъ толкованіе излишне. Кольбе привелъ результаты своихъ первыхъ работъ въ связь съ погибавшимъ ученіемъ Берцеліуса. Онъ сумѣлъ вдохнуть въ это ученіе новую жизнь путемъ ампутациіи его отжившихъ органовъ и введенія въ него болѣе живучихъ элементовъ. Свои и чужіе опыты привели его къ заключенію, что идея Берцеліуса о неизмѣняемости радикаловъ не можетъ быть сохранена, и онъ сталъ считаться съ фактами замѣщенія; гипотеза о парахъ была имъ вновь принята, но онъ придалъ ей новую окраску въ томъ смыслѣ, что приписывалъ частямъ пары существенное вліяніе на характеръ образованнаго ими соединенія ²⁾.

Главные результаты только что упомянутыхъ работъ Кольбе, въ связи съ наблюденнымъ имъ синтезомъ трихлоруксусной кислоты, сводятся къ слѣдующему: открытая имъ трихлорметилсѣрноватистая кислота и трихлоруксусная кислота, равно какъ получаемыя изъ нихъ путемъ восстановления безхлорныя производныя, составлены аналогичнымъ образомъ и представляютъ собою кислоты, связанныя соответственно съ трихлормѣ-

¹⁾ Ann. Chem. 45,41 и 54, 145.

²⁾ Ann. Chem. 54,156.

тиломъ или метиломъ. Какимъ именно образомъ эти радикалы связаны съ кислотами, Кольбе не могъ еще опредѣлить съ достовѣрностью, но въ этихъ началахъ уже крылся зародышъ правильнаго толкованія конституціи карбоновыхъ и сульфоновыхъ кислотъ, даннаго имъ впоследствии.

Этому зародышу суждено было развиваться въ скоромъ времени благодаря отчасти изслѣдованіямъ самого Кольбе, отчасти же его совмѣстнымъ работамъ съ его лондонскимъ другомъ Франкландомъ. Изъ своихъ прекрасныхъ опытовъ надъ превращеніемъ ціанистыхъ алкиловъ въ жирныя кислоты ¹⁾ эти два изслѣдователя вывели вполне опредѣленное заключеніе, что радикалы метиль, этиль и проч. составляютъ ближайшія составныя части уксусной кислоты и ея гомологовъ. Самъ Кольбе пришелъ къ тому же выводу путемъ важныхъ опытовъ надъ электролизомъ солей жирныхъ кислотъ ²⁾: выдѣленіе на положительномъ полюсѣ метила изъ уксусной кислоты и бутила изъ валеріановой было усмотрѣно имъ какъ доказательство въ пользу вышеприведеннаго предположенія. Кольбе казалось, будто онъ изолировалъ при этомъ сами радикалы; ошибка, допущенная имъ (ибо полученные имъ углеводороды имѣютъ удвоенный молекулярный вѣсъ), въ данномъ случаѣ, т. е. при разрѣшеніи вопроса о конституціи карбоновыхъ кислотъ, имѣла мало значенія: главная цѣль его стремленій,—изслѣдованіе истиннаго состава названныхъ и сходныхъ съ ними кислотъ,—не была упущена имъ изъ виду, несмотря на только что указанную ошибку.

Въ результатѣ вышеупомянутыхъ изслѣдованій Кольбе вышло, что прежніе взгляды на органическія кислоты не могли его больше удовлетворять. Но онъ ихъ сразу не оставилъ, а выработалъ изъ нихъ новыя воззрѣнія, весьма близкія къ истиннымъ и способныя къ дальнѣйшему развитію. Уже въ его статьяхъ «Formeln» и «Gepaarte Verbindungen», помѣщенныхъ въ химическомъ словарѣ (1848), была высказана и обоснована та идея, что жирныя кислоты представляютъ собою кислородныя соединенія радикаловъ водорода, метила, этила и проч., связанныхъ съ двойнымъ эквивалентомъ углерода C_2 ³⁾. Уксусная кислота, по его мнѣнію, содержитъ въ качествѣ ближайшей составной части атомную группу, сходную по конституціи съ атомной группой соединеній какодила. Како-

¹⁾ Ann. Chem. 65, 288.

²⁾ Ann. Chem. 69, 252.

³⁾ Кольбе, слѣдуя общему теченію, употреблялъ такъ называемые гмелиновскіе эквивалентные вѣса, т. е. для $H=1$, $C=6$, $O=8$, $S=16$ и т. д. При всемъ томъ его формулы были и молекулярными; онъ приписывалъ углекислотѣ, уксусной кислотѣ, алкоголю, альдегиду, ацетону и проч. тогъ же молекулярный вѣсъ, какой и нынѣ признается за этими соединеніями.

дигу, впервые определенному Кольбе как мышьякъ, связанный съ двумя метильными радикалами, соответствуетъ такъ называемый ацетиль-уксусной кислоты $C_2H_3C_2$ (его не должно смѣшивать съ настоящимъ ацетилемъ CH_3CO , который тогда назывался ацетоксиломъ).

Кольбе уже къ тому времени высказалъ весьма важную мысль, что въ ацетиль уксусной кислоты $C_2H_3C_2$ «членъ C_2 является исключительной причиной сродства къ кислороду, а метиль составляетъ нѣкоторымъ образомъ только прибавку». Эта идея, напоминающая учение Берцелиуса о парахъ, доказывалась тѣмъ фактомъ, что для характера кислотъ не составляетъ существенной разницы, связанъ ли съ членомъ C_2 водородъ или же метиль, этиль и проч.

Эти основныя идеи были изложены Кольбе болѣе подробно въ статьѣ: «Ueber die chemische Konstitution und Natur der organischen Radikale» ¹⁾. Оставаясь на почвѣ старѣйшаго ученія о радикалахъ, онъ переработалъ это ученіе въ жизнеспособную теорію, исключивъ тѣ элементы, которые находились въ противорѣчій съ фактами. Но на этомъ Кольбе еще не остановился. Подъ вліяніемъ начатыхъ къ тому времени Франкландомъ ²⁾ замѣчательныхъ работъ надъ спиртовыми радикалами и органическими соединениями металловъ, Кольбе шагъ за шагомъ все болѣе подвигался впередъ въ предпринятомъ имъ направленіи. Онъ самъ рѣшительно высказался ³⁾ въ томъ смыслѣ, что «неясное представление о способѣ химическаго соединенія такъ называемыхъ частей пары составляетъ весьма слабую сторону гипотезы о парныхъ радикалахъ» и что за Франкландомъ должна быть признана та заслуга, что «онъ первый пролилъ свѣтъ на этотъ темный вопросъ и вмѣстѣ съ тѣмъ устранилъ принципъ парности, доказавъ, что отдѣльнымъ элементамъ соответствуетъ определенная емкость насыщения».

¹⁾ Ann. Chem. 75,211; 76,1 и слѣд.

²⁾ Эдвардъ Франкландъ родился въ 1825 г., изучалъ химію въ Германіи подъ руководствомъ Либиха и непосредственнымъ вліяніемъ Бунзена и Кольбе, затѣмъ послѣдовательно занималъ кафедру химіи въ Манчестерѣ и Лондонѣ. Франкландъ обратилъ на себя вниманіе химиковъ уже своими первыми работами, приведшими къ открытію органометалловъ, и изслѣдованіями, произведенными имъ сообща съ Кольбе. Его главное участіе въ развитіи нашихъ воззрѣній на атомность элементовъ будетъ узвано въ послѣдующемъ изложеніи. Объ остальныхъ замѣчательныхъ изслѣдованіяхъ его въ области органической химіи также будетъ сообщено въ спеціальной исторіи этой науки. Статьи Франкланда печатались въ англійскихъ журналахъ и въ нѣмецкихъ анналахъ химіи; они изданы также отдѣльно, подъ общимъ заглавіемъ: „Researches in pure, applied and physical chemistry“ (1877). Имъ же изданъ краткій учебникъ „Lecture notes for chemical students“.

³⁾ Ср. „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg и т. д.“ (1865) стр. 32.

Кольбе усвоилъ себѣ эти взгляды своего друга. Съ тѣхъ поръ части пары получили въ его представленіи совершенно другой смыслъ: онъ сталъ разсматривать ихъ какъ существенно необходимыя части органическихъ соединеній, а не какъ прибавки къ нимъ. Результаты такого измѣненія въ воззрѣніяхъ Кольбе вскорѣ стали сказываться. Онъ снова приступилъ къ опредѣленію конституціи жирныхъ кислотъ. Въ 1855 г. онъ впервые высказалъ ¹⁾ въ опредѣленной формѣ ту мысль, что безводныя жирныя кислоты представляютъ собою производныя углекислоты; такъ, напр., уксусная кислота есть метил-угольная C_2O_4 , въ которой одинъ кислородный эквивалентъ замѣщенъ «метиломъ» C_2H_3 . Кислотные гидраты разсматривались еще въ дуалистическомъ духѣ, — какъ соединенія ангидридовъ съ водою.

Предположеніе о томъ, что жирныя кислоты представляютъ продукты замѣщенія угольной кислоты, развилось изъ воззрѣній на металлоорганическія соединенія. Подобно тому, какъ Франкландъ впервые опредѣлилъ какодилловую кислоту какъ мышьяковую, въ которой два кислородныхъ эквивалента замѣщены двумя метиловыми радикалами, а оловянно-метиловый окисель какъ соответствующее производное окиси олова, такъ Кольбе удачнымъ образомъ опредѣлилъ конституцію другихъ органическихъ соединеній. Переходя за область органическихъ кислотъ, онъ далѣе развивалъ ту же мысль, что многочисленныя органическія тѣла должны быть разсматриваемы какъ производныя угольной, другія же — какъ производныя сѣрной кислоты. Его статьи, писанныя въ 1857—58 гг. ²⁾, равно какъ составленныя къ тому времени части его учебника свидѣлствуютъ о томъ, какъ эти идеи Кольбе развивались въ одно стройное цѣлое. Эти теоретическія воззрѣнія, а вмѣстѣ съ ними и вновь возрожденная теорія радикаловъ были выражены въ вполнѣ законченной формѣ въ 1859 г., въ его статьѣ ³⁾: «Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen. die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Klassifikation der organischen chemischen Körper».

Главный результатъ умозрительныхъ спекуляцій Кольбе выраженъ въ слѣдующихъ словахъ: «Всѣ органическія тѣла представляютъ собою производныя неорганическихъ и получены изъ нихъ отчасти непосредственно, путемъ чрезвычайно простыхъ процессовъ замѣщенія». Эта

¹⁾ Handwörterbuch der Chemie 6,802.

²⁾ Ann. Chem. 101,257. Эта статья обнародована и отъ имени Франкланда; ср. также случайно написанную имъ статью (1858): „Ueber die chemische Konstitution organischer Verbindungen“.

³⁾ Ann. Chem. 113,293.

мысль проходить красной нитью через всю статью Кольбе и весьма убедительным образом доказывается на многочисленных примѣрахъ, заимствованныхъ изъ обширной области органическихъ соединений.

Спирты, карбоновыя кислоты, кетоны, альдегиды производятся, по Кольбе, изъ угольной кислоты $(C_2O_2)O_2$ или ея гидрата $C_2O_2 \begin{smallmatrix} \text{ОНО} \\ \text{ОНО} \end{smallmatrix}$. Многоосновныя карбоновыя кислоты такимъ же путемъ производятся изъ двухъ или трехъ молекулъ гидрата углекислоты вступленіемъ многоатомныхъ радикаловъ, какъ одноосновныя изъ одной молекулы. Сульфоновыя кислоты представляютъ собою соответствующія производныя гидрата сѣрной кислоты, а сульфоны—ангидрида той же кислоты. Подобныя же вполне определенныя возрѣнія Кольбе высказывалъ и относительно другихъ классовъ органическихъ тѣлъ, напр. фосфиновыхъ и арсиновыхъ кислотъ, аминовъ и амидовъ, органометалловъ и проч.; всѣ они самымъ простымъ образомъ выводились имъ изъ неорганическихъ соединений. Кольбе особенно напиралъ на то, что его формулы являются недвусмысленнымъ выраженіемъ точныхъ взглядовъ; предположеніе Жерара, будто для одного и того же химическаго соединенія съ одинаковымъ правомъ могутъ быть примѣняемы разныя конституціонныя формулы, имъ вовсе не раздѣлялось.

Въ той же статьѣ Кольбе доказывалъ, какъ его возрѣнія на конституцію органическихъ соединений способны къ дальнѣйшему развитію. Онъ устремилъ свой взоръ не только на извѣстные классы тѣлъ, но и на тѣла, въ то время еще неизвѣстныя. Изъ выясненныхъ имъ отношеній между спиртами и карбоновыми кислотами онъ вывелъ заключеніе о возможности полученія новыхъ рядовъ спиртовъ: онъ предсказалъ ¹⁾ существованіе вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ и указалъ даже на предполагаемые процессы образованія и разложенія вторичныхъ спиртовъ. Такого блестящаго дедуктивнаго метода толкованія химическихъ вопросовъ до тѣхъ поръ въ наукѣ еще не было. Открытіе новыхъ классовъ тѣлъ, предвидѣнныхъ Кольбе, недолго заставило себя ждать. Фридель въ 1862 г. открылъ вторичный пропиловый, а Бутлеровъ въ 1864 г. третичный бутиловый спиртъ.

Умозрительныя спекуляціи Кольбе не имѣли бы прочной опоры и не приобрѣли бы должнаго значенія, если бы они не находились въ постоянной связи съ замѣчательными экспериментальными изслѣдованіями. Въ спеціальной исторіи органической химіи мы еще часто будемъ встрѣчаться съ этими работами, благодаря которымъ поистинѣ впервые былъ опредѣленъ съ достовѣрностью раціональный составъ важныхъ рядовъ

¹⁾ Ann. Chem, 113,307.

тѣль. Укажемъ здѣсь на тотъ фактъ, что его изслѣдованія привели къ отличію молочной кислоты, какъ оксипропіоновой, отъ соотвѣтствующаго ей аланина, какъ амидопрропіоновой кислоты. Изъ соединений, принадлежащихъ къ тому же классу, Кольбе впервые правильно опредѣлили гликоловую кислоту какъ оксипропановую, а гликоколь какъ амидоуксусную кислоту, далѣе, — салициловую какъ оксibenзойную кислоту, а такъ называемую бензаминую кислоту — какъ амидобензойную. Онъ оказался такимъ образомъ въ состояніи выяснитъ конституцію тѣхъ тѣль, надъ изслѣдованіемъ которыхъ тщетно трудились столь выдающіеся химики, какъ Кекуле и Вюртцъ. Множество тѣль, тривіальные названія которыхъ свидѣтельствовали о недостаточной выясненности ихъ конституціи, получили благодаря Кольбе подобающія имъ мѣста въ ряду остальныхъ соединений. Изслѣдованія Шмитта ¹⁾, произведенныя по инициативѣ Кольбе, надъ превращеніемъ яблочной и винной кислотъ въ янтарную, разомъ выяснили неизвѣстную до тѣхъ поръ связь между этими тремя кислотами. Своими изслѣдованіями надъ тауриномъ, который онъ получилъ искусственнымъ путемъ, Кольбе доказалъ, что названное тѣло и получаемая изъ него изетіоновая кислота составлены такимъ же аналогичнымъ образомъ, какъ аланинъ и молочная кислота. Подобнымъ же путемъ онъ выяснилъ истинный рациональный составъ аспарагина и аспарагиновой кислоты.

Все это — результаты работъ, произведенныхъ въ короткій промежутокъ времени, но они вполне достаточны для надлежащей оцѣнки важныхъ заслугъ Кольбе въ дѣлѣ изслѣдованія химической конституціи органическихъ соединений. Здѣсь остались неупомянутыми еще многочисленные изслѣдованія, произведенныя по его инициативѣ и при его сотрудничествѣ. Мы ограничимся лишь указаніемъ на изслѣдованіе Грисомъ класса діазосоединеній, на открытіе Эфеле сульфидовъ и на синтезъ саркозина, найденный Фольгардомъ.

Чтобы нѣкоторымъ образомъ дополнитъ этотъ бѣглый очеркъ научной дѣятельности Кольбе, укажемъ еще на нѣкоторыя позднѣйшія экспериментальныя изслѣдованія его, при которыхъ онъ постоянно руководствовался главной мыслью — вникать какъ можно глубже въ химическую конституцію органическихъ соединений. Сюда, между прочимъ, относятся: доставленное имъ доказательство, что мало-

¹⁾ Рудольфъ Шмиттъ родился въ 1830 г., занималъ кафедру химіи въ Марбургѣ, Касселѣ, Нюренбергѣ, а съ 1871 до 1893 г. состоялъ профессоромъ химіи при высшей технической школѣ въ Дрезденѣ. Его замѣчательныя экспериментальныя изслѣдованія относятся къ разнымъ областямъ органической химіи, но главнымъ образомъ принадлежатъ къ области ароматическихъ соединений.

новая кислота получается из циануксусной и, следовательно, представляет собою карбоксилированную уксусную кислоту; далее—открытие им нитрометана. наконец,—замѣчательный рядъ работъ надъ кислотами салициловой и параоксисбензойной и, прерванное его смертью. изслѣдованіе изатовой кислоты, открытой имъ же.

Отношеніе Кольбе къ старой и новой химіи.—Всѣ изслѣдованія Кольбе какъ умозрительныя, такъ и экспериментальныя, носятъ на себѣ печать благотворнаго историческаго духа, которымъ они всецѣло проникнуты. Кольбе приравливалъ свои труды къ уже существующимъ приобретеніямъ химіи и въ своихъ научныхъ стремленіяхъ держалъ себя въ духовной связи съ главами классической школы. Онъ охотно указывалъ на то, что обязанъ своими успѣхами въ области химіи главнымъ образомъ Берцеліусу, затѣмъ «великимъ образцамъ Либиху, Велеру и Бунзену, которые, какъ говорить Берцеліусъ, являлись истинными воздѣлывателями химіи».

Мнѣніе современниковъ Кольбе объ его отношеніи къ органической химіи было различно. Представители стараго поколѣнія лучше оценивали его заслуги, чѣмъ сторонники теоріи типовъ, къ которой Кольбе съ своей стороны относился болѣе сурово. чѣмъ она того заслуживала. Здѣсь будутъ умѣстны нѣкоторыя замѣчанія касательно мнимои связи между воззрѣніями Кольбе и взглядами сторонниковъ типизма. Какъ уже выше было замѣчено, Кольбе назвалъ теорію типовъ ненаучной: онъ усматривалъ въ ней не настоящую теорію, а лишь игру формулъ. Несмотря на этотъ рѣзко высказанный взглядъ Кольбе, многіе утверждали, будто онъ самъ стоитъ на почвѣ жераровскаго ученія о типахъ, что производство органическихъ соединений отъ углекислоты, окиси углерода, сѣрной кислоты, сѣрнистой и проч. по существу будто бы согласуется съ тремя типами водорода, воды и амміака. Въ самомъ дѣлѣ Кольбе привелъ органическія тѣла въ связь съ неорганическими, но, какъ онъ указывалъ неоднократно ¹⁾, его неорганическіе типы реальны, тогда какъ жераровскіе типы носятъ одинъ лишь формальный характеръ. Кольбе серьезно думалъ объ установленіи истиннаго химическаго строенія органическихъ соединений, но схематическому ихъ распредѣленію, или же совершенно произвольному втискиванію ихъ въ типы онъ противился самымъ энергичнымъ образомъ. Онъ особенно напиралъ на фактическія отношенія между органическими и неорганическими тѣлами, вслѣдствіе чего въ его вышеупомянутой статьѣ и указано на естественную связь между ними какъ на «научное основаніе для естественной классифика-

¹⁾ Ср. для примѣра Journ. рг. Chem. (2) 28, 440.

ціи органическихъ тѣлъ». Этимъ также объясняется уже рано проявившееся въ немъ стремленіе къ искусственному полученію органическихъ соединеній изъ простыхъ неорганическихъ, съ цѣлью выискнуть такимъ путемъ въ ихъ химическое строеніе.

Такимъ образомъ Кольбе, идя по избранному имъ пути, не увлекаясь предразсудками современниковъ, достигъ необыкновенно плодотворныхъ результатовъ главнымъ образомъ тѣмъ, что онъ дѣйствительно способствовалъ опредѣленію рациональнаго состава органическихъ соединеній. Благодаря его трудамъ старая теорія радикаловъ вновь ожила, а сами радикалы получили другое, болѣе глубокое значеніе. По ученію о типахъ эти радикалы считались остатками, болѣе подробное изслѣдованіе которыхъ почему-то считалось не важнымъ, тогда какъ Кольбе все свое вниманіе обратилъ на то, чтобы разложить эти радикалы на ихъ ближайшія составныя части. Чтобы ограничиться лишь нѣсколькими примѣрами, напомнимъ, что Кольбе опредѣлилъ какодилъ какъ диметилмышьякъ, ацетиль—какъ соединеніе метила съ карбониломъ, а алкилы вообще—какъ производныя метила. Эти и другіе результаты его изслѣдованій, равно какъ богатые плоды работъ Франкланда, несомнѣнно были въ высшей степени важны и необходимы новѣйшему ученію о типахъ для его дальнѣйшаго развитія въ теорію структуры.

Кольбе и Франкландъ, являющіеся наиболѣе оригинальными изслѣдователями въ области органической химіи бурнаго періода пятидесятихъ годовъ, своими совмѣстными работами весьма существеннымъ образомъ содѣйствовали признанію за жераровскими типами той отличительной особенности, по которой находящіяся въ этихъ типахъ элементы обладаютъ различной емкостью насыщенія. Главная заслуга въ этомъ отношеніи принадлежитъ Франкланду какъ инициатору новаго направленія.

Обоснованіе Франкландомъ ученія о емкости насыщенія элементовъ.

Въ предыдущей главѣ уже обращено было вниманіе на то вліяніе, которое было оказано Франкландомъ на Кольбе, въ смыслѣ развитія его воззрѣній на конституцію органическихъ соединеній. Франкландъ въ своей статьѣ: «О новомъ рядѣ органическихъ тѣлъ, содержащихъ металлы» (1853) ¹⁾ доказывалъ, что парныя соединенія радикаловъ съ элементами, напр. углеродомъ, мышьякомъ, сѣрой,—о которыхъ говоритъ Кольбе, должны быть сведены къ одному основному свойству элементарныхъ ато-

¹⁾ Ann. Chem. 85,329 и слѣд. Та же статья была читана въ 1852 г. въ *Chemical Society* (Лондонъ).

мовъ названныхъ тѣлъ. Понятіе о парности было признано Франкландомъ чрезчуръ одностороннимъ; имъ было устранено также недоразумѣніе, связанное съ употребленіемъ этого термина, а именно—ошибочное мнѣніе о томъ, будто радикалы, содержащіеся въ органическихъ тѣлахъ въ качествѣ такъ называемыхъ частей пары, не имѣютъ существеннаго вліянія на характеръ тѣхъ соединеній, съ которыми они находятся въ предполагаемой связи.

На основаніи данныхъ, добытыхъ при изслѣдованіи металлоорганическихъ соединеній, Франкландъ развилъ ученіе объ атомности элементовъ. Если бросить безпристрастный взглядъ на прошлое химической науки, то приходится признать, что зародышъ этого ученія скрывался уже въ законѣ кратныхъ отношеній, гласившемъ, что многіе элементы имѣютъ разныя, но вмѣстѣ съ тѣмъ постоянныя степени соединенія. Къ уже рано обнаруженнымъ фактамъ относится, напр., тотъ, что фосфоръ даетъ опредѣленные соединенія съ тремя и пятью атомами хлора; но въ то время еще не было термина для выраженія фактовъ, подобныхъ наблюденному у фосфора, т. е. при которыхъ данныя элементы проявляютъ различную атомность, снабжены различною емкостью насыщенія; не было также яснаго представенія о предѣлѣ емкости насыщенія и, что особенно важно, не было установлено строгое различіе между понятіями объ атомѣ и эквивалентѣ. Въ отношеніи послѣдняго оказали разъясняющее вліяніе наблюденія надъ замѣщеніемъ водорода органическихъ соединеній хлоромъ, кислородомъ и проч. и выведенныя изъ этихъ фактовъ заключенія. Уже Дюма (1834) указывалъ на то обстоятельство, что одинъ атомъ водорода можетъ быть замѣщенъ однимъ атомомъ хлора, но лишь половиной атома кислорода, такъ что такое количество кислорода эквивалентно одному атому водорода. Ученіе о многоосновныхъ кислотахъ, разсмотрѣнное выше, тоже нѣкоторымъ образомъ выяснило степень замѣстимости нѣкоторыхъ металловъ; такъ, напр., изъ мнѣнія, высказаннаго Либихомъ, слѣдовало, что сурьма эквивалентна тремъ атомамъ водорода, а калий—лишь одному. Помимо указанныхъ попытокъ, точнаго выраженія для подобныхъ фактовъ еще не было найдено. Въ теченіе сороковыхъ годовъ даже изгладилось установленное съ такимъ трудомъ различіе между химическимъ эквивалентомъ и атомомъ; объ этой реакціи краснорѣчиво свидѣтельствуетъ все болѣе возрастающее вліяніе гмелиновской школы.

Заслуживаетъ вниманія тотъ фактъ, что для обоснованія ученія объ атомности служили не простыя неорганическія соединенія, а сложныя органическія. Закономѣрность, столь ясно выраженная въ первыхъ законѣхъ кратныхъ отношеній, лишь съ большими трудностями была обнаружена въ соединеніяхъ органическихъ.

Какъ уже было упомянуто выше, сущность теперешняго учения объ атомности была выведена Франкландомъ изъ результатовъ его изслѣдованій надъ металлоорганическими соединениями, область которыхъ была разработана имъ болѣе, нежели какимъ-либо другимъ изслѣдователемъ. До него были изслѣдованы главнымъ образомъ соединенія какодила благодаря замѣчательнымъ работамъ Бунзена, а также Кольбе, который отмѣтилъ какодилъ какъ диметил-мышьякъ. Основываясь на своихъ наблюденіяхъ надъ метил-оловянными соединениями, равно какъ на свойствахъ производныхъ какодила и другихъ тѣлъ. Франкландъ съ убѣдительною точностью доказалъ несостоятельность теоріи о частяхъ пары. Исходя изъ такой теоріи, разсуждалъ Франкландъ, слѣдовало бы полагать, что соединительная способность металловъ, связанныхъ съ радикалами въ пару, должна быть неизмѣнной относительно кислорода, а между тѣмъ всѣ наличные факты говорятъ противъ подобнаго предположенія; это доказывается на слѣдующихъ примѣрахъ: станин-этилъ ($\text{Sn C}_2\text{H}_5$; $\text{C}=6$), соотвѣтственно названной теоріи, долженъ былъ бы, подобно свободному олову, соединяться съ кислородомъ въ двухъ отношеніяхъ, тѣмъ не менѣе онъ способенъ соединяться лишь съ однимъ эквивалентомъ кислорода, а не также съ двумя, какъ на это способно олово въ свободномъ видѣ. Мышьякъ, связанный въ пару съ двумя метиловыми радикалами, другими словами какодилъ, образуетъ, собственно говоря, два окисла. изъ которыхъ можно было бы заключить, что одинъ, связанный съ однимъ эквивалентомъ кислорода, соотвѣтствуетъ низшему окислу мышьяка, а другой, имѣющій три кислородныхъ эквивалента, соотвѣтствуетъ мышьяковистой кислотѣ; но при такомъ предположеніи остается совершенно необъяснимымъ, почему мышьяковистая кислота столь легко окисляема, тогда какъ какодиловая кислота, которая по предположенію ей соотвѣтствуетъ, вовсе не можетъ быть окислена.

Эти и подобныя противорѣчія Франкландъ самымъ простымъ образомъ объяснилъ тѣмъ предположеніемъ, что такъ называемыя парныя соединенія представляютъ собою производныя неорганическихъ тѣлъ, образованныя изъ нихъ путемъ замѣщенія кислородныхъ эквивалентовъ углеводородными радикалами. Станин-этиловый окисель можетъ быть разсмотрѣнъ какъ окись олова SnO_2 , въ которой одинъ кислородный эквивалентъ замѣщенъ этиловымъ радикаломъ, а окисель какодила какъ мышьяковистая кислота и какодиловая кислота какъ мышьяковая, въ которыхъ два кислородныхъ эквивалента замѣщены двумя метиловыми радикалами. Этотъ методъ объясненія самымъ удачнымъ образомъ былъ распространенъ Франкландомъ и на другія соединенія, чѣмъ, что особенно важно, была выдвинута на первый планъ связь, существующая между

закономѣрностью въ составѣ органическихъ и неорганическихъ тѣлъ и основными свойствами содержащихся въ нихъ элементовъ.

Франкландъ высказался по этому вопросу въ нижеслѣдующихъ положеніяхъ ¹⁾, которыя, въ силу ихъ великой важности, должны занять особое мѣсто въ исторіи химіи: «Если обратить вниманіе на формулы неорганическихъ соединеній, то даже поверхностному наблюдателю бросается въ глаза симметрия, повсюду въ нихъ преобладающая. Въ элементахъ азотѣ, фосфорѣ, сурьмѣ и мышьякѣ особенно замѣтна тенденція къ образованію соединеній, содержащихъ три или пять эквивалентовъ другихъ элементовъ и въ этихъ именно отношеніяхъ наилучшимъ образомъ удовлетворяется сила сродства названныхъ элементовъ. Такимъ образомъ мы имѣемъ соединенія NO_3 , NH_3 , N_2 , NS_3 , PO_3 , PH_3 , PCl_3 , SbO_3 , SbH_3 , SbCl_3 , AsO_3 , AsH_3 , AsCl_3 и проч. съ эквивалентнымъ отношеніемъ 1 : 3 и соединенія NO_5 , NH_4O , NH_4J , PO_5 , PH_4J и т. д. съ эквивалентнымъ отношеніемъ 1 : 5. И безъ всякой гипотезы о причинѣ такого соотвѣтствія въ группировкѣ атомовъ, изъ приведенныхъ примѣровъ достаточно ясно слѣдуетъ, что такая тенденція или закономѣрность является преобладающей и что сродство атома названныхъ элементовъ, вступающаго въ соединеніе, постоянно удовлетворяется однимъ и тѣмъ же количествомъ присоединяющихся къ нему атомовъ, независимо отъ химическаго характера послѣднихъ».

Такимъ образомъ былъ впервые установленъ законъ, по которому атомамъ элементовъ свойственна переѣнная, но тѣмъ не менѣе тѣсными границами опредѣленная емкость насыщенія. Для вышеназванныхъ элементовъ эта емкость опредѣлена числами 3 и 5; болѣе высокой степени насыщенности Франкландъ за этими элементами не признавалъ.—Этой работой, богатой какъ идеями, такъ и фактами, Франкландъ открылъ новую область теоретической химіи, которая, все болѣе разрабатываясь, служила центральнымъ и исходнымъ пунктомъ для всего химическаго изслѣдованія. Подъ вліяніемъ ученія объ атомности развивались съ тѣхъ поръ всѣ химико-теоретическія воззрѣнія,—что достаточнымъ образомъ выяснится изъ содержанія слѣдующихъ главъ. Этимъ вліятельнымъ положеніемъ ученіе Франкланда обязано удачному опредѣленію конституціи такъ называемыхъ парныхъ соединеній, причину образованія которыхъ Франкландъ усматривалъ въ емкости насыщенія элементарныхъ атомовъ.

Послѣ того, какъ Франкландомъ была установлена атомность нѣкоторыхъ элементовъ, каждый химикъ, какъ слѣдовало полагать, могъ уже вывести емкость насыщенія всякаго даннаго элемента на основаніи

¹⁾ Ann. Chem. 85,368.

его свойствъ. Но эта столь важная работа еще не такъ скоро принесла ожидаемые плоды. Съ какою медленностью воззрѣнія Франкланда пробивали себѣ путь въ наукѣ, о томъ свидѣтельствуетъ обнародованная въ 1854 г. работа его соотечественника Одлинга ¹⁾: «О конституціи кислотъ и солей». Авторъ этого труда всецѣло оставался на почвѣ ученія о типахъ. Онъ доказывалъ, что соли и кислоты, особенно кислородныя, съ успѣхомъ могутъ быть отнесены къ типу воды, простому или умноженному, въ томъ смыслѣ, что водородъ послѣдней частью или всецѣло замѣненъ простыми или сложными радикалами опредѣленной степени замѣстимости. Послѣднимъ терминомъ Одлингъ обозначалъ то, что у Франкланда называлось атомностью. Желѣзо и олово, по Одлингу, имѣютъ двѣ степени замѣстимости; онъ обозначалъ ихъ черточками, вошедшими съ тѣхъ поръ во всеобщее употребленіе: Fe'' и Fe''', Sn' и Sn''. Въ этомъ отношеніи онъ сходится во взглядахъ съ Франкландомъ; относительно же воззрѣній на многоосновныя кислоты онъ придерживался идей Вилліамсона и предполагалъ въ нихъ кислородосодержащіе радикалы опредѣленной степени замѣстимости, введенные въ типъ (H₂O)_n. Сѣрная кислота производилась имъ изъ удвоеннаго типа воды, замѣщеніемъ двухъ водородовъ двуатомнымъ радикаломъ SO₂; кислоты фосфорная и мышьяковая—изъ утроеннаго типа воды, введеніемъ атомныхъ группъ (PO)''' и (AsO)'''; въ углекислыхъ соляхъ онъ принималъ радикалъ CO со степенью замѣстимости 2 и т. д.; но на атомность включенныхъ въ эти группы элементовъ сѣры, фосфора, мышьяка, углерода не обращалось при этомъ никакого вниманія, слѣдствіемъ чего были неясности крайне неудобнаго свойства. Благодаря черезчуръ одностороннимъ типическимъ воззрѣніямъ, Одлингъ не стѣснялся заставить функционировать двуатомные радикалы SO₂ въ сѣрноватой и CO въ щавелевой кислотѣ въ качествѣ радикаловъ одноатомныхъ; такъ, напримѣръ, онъ производилъ щавелевую кислоту отъ удвоеннаго типа воды слѣдующимъ образомъ:

$$\left. \begin{array}{l} CO' CO' \\ H_2 \end{array} \right\} 2O''.$$

При всемъ томъ за Одлингомъ слѣдуетъ признать ту заслугу, что онъ приписывалъ нѣкоторымъ элементамъ, преимущественно водороду и кислороду, неизмѣнную степень замѣстимости, такъ что атомные вѣса этихъ элементовъ могли служить мѣрой для установленія степени замѣстимости другихъ элементовъ и сложныхъ радикаловъ. Вилліамсонъ съ своей стороны сильно содѣйствовалъ уясненію формулъ Одлинга и болѣе научному толкованію конституціи химическихъ соединений ²⁾.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 7, 1.

²⁾ Ann. Chem. 91, 226.

Другимъ доказательствомъ медленности вліянія идей Франк-ланда могутъ служить взгляды, высказанные Вюртцомъ ¹⁾ и Жераромъ ²⁾ касательно емкости насыщенія азотнаго атома, при чемъ Жераръ высказался въ томъ же смыслѣ, какъ тремя годами раньше. Большинство химиковъ ограничивалось сложными радикалами, не заботясь объ опредѣленіи того вліянія, которое оказываютъ на емкость насыщенія этихъ комплексовъ включенные въ нихъ элементы. Сказанное относится главнымъ образомъ къ радикаламъ, содержащимъ углеродъ и водородъ, степень насыщенности которыхъ занимала нѣкоторыхъ выдающихся изслѣдователей.

УСТАНОВЛЕНІЕ АТОМНОСТИ УГЛЕРОДА.

Атомность углерода, находящагося въ спиртовыхъ радикалахъ и являющагося органическимъ элементомъ въ самомъ тѣсномъ смыслѣ слова, долгое время оставалась неопредѣленной. вмѣсто того, чтобы опредѣлить это основное свойство углерода изъ его кислородныхъ соединений CO и CO_2 , былъ выбранъ для этой цѣли путь болѣе сложный: этотъ вопросъ былъ приведенъ къ окончательному разрѣшенію лишь путемъ изслѣдованія соединений, содержащихъ углеводородные радикалы. Къ изслѣдованіямъ, произведеннымъ въ сказанномъ направленіи, прежде всего должны быть отнесены работы Кэя ³⁾, выполненные по инициативѣ Вилліамсона надъ «трехосновнымъ муравьинокислымъ эфиромъ», образующимся отъ взаимодействія хлороформа съ этилатомъ натрія и разсмотрѣннымъ какъ производное отъ трехъ атомовъ этиловаго спирта, въ которыхъ три основныхъ водородныхъ атома замѣщены «трехосновнымъ радикаломъ хлороформа CH ».—Къ этой важной работѣ присоединилось изслѣдованіе Бертелло ⁴⁾ надъ глицериномъ, который былъ опредѣленъ какъ трехатомный спиртъ, произведенный отъ утроеннаго типа воды путемъ замѣщенія трехъ водородныхъ атомовъ трехосновнымъ радикаломъ C_3H_5 ($\text{C}=6$); такое опредѣленіе основывалось главнымъ образомъ на данныхъ, обнародованныхъ Вюртцомъ.—Къ трехосновнымъ алкиламъ, функционирующимъ вмѣсто трехъ водородныхъ атомовъ, векорѣ присоединились и двусосновные; какъ таковой былъ отмѣченъ Г. Л. Буффомъ ⁵⁾ этиленъ. Удавшееся Вюртцу ⁶⁾, блестящее открытіе глицо-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 43,492 (1855).

²⁾ Traité de Chimie 595 и 602 (1856).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 7,224.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 41,319.

⁵⁾ Ann. Chem. 96,302.

⁶⁾ Comptes rendus 43,199.

ла какъ перваго двуатомнаго спирта послужило къ утверженію этого взгляда.

Причины различной замѣстительной способности радикаловъ $(\text{CH})'''$, $(\text{C}_6\text{H}_5)'''$, $(\text{C}_2\text{H}_5)''$ доискивались многіе; такъ, напр., Жераръ и Вюртцъ высказывались въ томъ смыслѣ, что этиленъ потому двуосновенъ, что у одноосновнаго этила отнять одинъ атомъ водорода, а глицеринъ потому трехосновенъ, что у соответствующаго ему пропила не хватаетъ двухъ водородныхъ атомовъ; но не было сдѣлано попытокъ къ полному уясненію состава этихъ радикаловъ, не старались еще приводить ихъ емкость насыщенья въ зависимость отъ содержащагося въ нихъ углерода.

Первая попытка въ этомъ направленіи была сдѣлана Кекуле въ его статьѣ: ¹⁾ «Ueber die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffes», появившейся въ 1854 г. Онъ высказалъ относительно углерода тѣ же взгляды, какіе уже до него были установлены относительно азота и другихъ элементовъ, родственныхъ азоту по химическому характеру. Четырехатомность углерода была обоснована Кекуле въ слѣдующихъ положеніяхъ: «Обращая вниманіе на простѣйшія соединенія этого элемента CH_4 , CH_3Cl , CCl_4 , CHCl_3 , COCl_2 , CO_2 , CS_2 и CN , мы замѣчаемъ, что количество углерода, принятое химиками какъ наименьшее, какъ атомъ, постоянно соединяется съ четырьмя атомами одноатомнаго или двумя атомами двуатомнаго элемента, такъ что въ общемъ сумма химическихъ единицъ элементовъ, связанныхъ съ однимъ атомомъ углерода, составляетъ четыре. Отсюда слѣдуетъ, что углеродъ четырехатоменъ». Ходъ мыслей здѣсь почти тотъ же, какой былъ предложенъ Франкландомъ для вывода трех- и пятиатомности азота, фосфора, мышьяка и сурьмы (см. выше): Франкландъ тоже вывелъ емкость насыщенья этихъ элементовъ изъ ихъ простѣйшихъ соединеній. Но отсюда вмѣстѣ съ тѣмъ слѣдуетъ, что въ вышеприведенномъ положеніи Кекуле никомъ образомъ нельзя усматривать результатъ какого-либо оригинальнаго труда или самостоятельный научный шагъ, тѣмъ болѣе, что четырехатомность углерода еще раньше была признана какъ Франкландомъ, такъ и Кольбе и главнымъ образомъ лежала въ основѣ изысканій послѣдняго въ области конституціи органическихъ соединеній ²⁾. Высокое значеніе, приписанное химиками

¹⁾ Ann. Chem. **106**, 129 (ср. тамъ же **104**, 133, примѣчаніе). Коуперъ, независимо отъ Кекуле и вкорѣ послѣ обнаруженія цигрируемой статьи, тоже констатировалъ четырехатомность углерода (Comptes rendus **46**, 1157).

²⁾ Ср. сочиненіе Кольбе: „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie“ (1881) стр. 26 и слѣд., особенно стр. 33. Другіе исследователи также признавали за Кольбе заслугу перваго установителя четырехатомности угле-

этой работѣ Кекуле, находится въ странномъ противорѣчій съ пренебреженіемъ, оказаннымъ ей самимъ авторомъ ¹⁾. Заслуга Кекуле въ данномъ случаѣ заключается въ томъ, что онъ изслѣдовалъ вопросъ, какъ именно соединяются между собою два или большее количество углеродныхъ атомовъ и какимъ путемъ они насыщаютъ свое сродство. Непосредственнымъ результатомъ этихъ умозрѣній было ученіе о сдѣлленіи атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ. Косвеннымъ образомъ на развитіе этихъ воззрѣній, выработавшихся въ структурную теорію, наиболѣе существенное вліяніе оказали взгляды Кольбе и Франкланда.

рода. Такъ, напр., Бломстрандъ въ своей книгѣ: „*Chemie der Jetztzeit*“ стр. 110 высказывается слѣдующимъ образомъ: „Едва ли кто-нибудь изъ химиковъ съ болѣешимъ правомъ можетъ быть названъ основателемъ ученія о ёмкости насыщенія углерода, нежели Кольбе. Рядомъ съ нимъ долженъ быть поставленъ Франкландъ, который своими непрерывными гениально задуманными и удачно выполненными опытами въ органическо-синтетической области доставлялъ все новыя доказательства въ пользу вышеупомянутаго закона, обнимающаго все ученіе о насыщеніи и нашедшаго самое важное примѣненіе въ теоріи углекислоты Кольбе“.—Въ такомъ же смыслѣ высказался Л. Клаусъ (*Journ. pr. Chem.* (2) 3,267).—Кекуле не можетъ претендовать на заслугу „введенія въ химію понятія объ атомности элементовъ“ (ср. Кекуле: *Zeitschr. Chem.* 1864, стр. 689). Эта заслуга несомнѣнно главнымъ образомъ принадлежитъ Франкланду. Послѣдній ясно выразился по этому поводу въ своемъ *Experimental Researches* (1877) слѣдующимъ образомъ (стр. 145): „*This hypothesis, which was communicated to the Royal Society on May 10, 1852, constitutes the basis, of what has since been called the doctrine of atomicity or equivalence of elements; and it was, so far as I am aware, the first announcement of that doctrine*“.

¹⁾ Кекуле въ концѣ своей статьи выражается слѣдующимъ образомъ: „Наконецъ я долженъ указать на то обстоятельство, что я лично придаю мало значенія такого рода разсужденіямъ. Тѣмъ не менѣе, въ виду полного отсутствія въ химіи точныхъ научныхъ принциповъ, приходится довольствоваться представленіями, имѣющими хоть нѣкоторую долю вѣроятія и цѣлесообразности; вслѣдствіе этого я считаю возможнымъ изложить свои воззрѣнія, которыя, кажется, даютъ простое и довольно общее выраженіе новѣйшимъ открытіямъ; можетъ быть примѣненіе этихъ взглядовъ послужитъ къ открытію еще неизвѣстныхъ фактовъ“.

Развитіе химіи подѣ вліяніемъ ученія объ атомности за послѣдніа 40 лѣтъ.

Атомистическая теорія просуществовала около пятидесяти лѣтъ, пока изъ нея, наконецъ, не было выведено съ достаточной точностью естественное заключеніе, что атомамъ элементовъ свойственна опредѣленная емкость насыщенья, которая у нѣкоторыхъ элементовъ выражается постоянной, у большинства же другихъ переменною величиною. Въ этомъ выводѣ заключался значительный шагъ впередъ, проявившійся главнымъ образомъ въ томъ, что, со времени обоснованія Франкландомъ ученія объ атомности, вопросъ о химической конституціи неорганическихъ и, въ особенности, органическихъ соединений получилъ болѣе опредѣленную окраску и болѣе точную формулировку.

Идеи, высказанныя Франкландомъ, служили съ тѣхъ поръ главной опорой въ стремленіяхъ къ разрѣшенію проблемы, впервые сознанной Берцеліусомъ во всемъ ея значеніи. Взаимныя отношенія между составными частями тѣлъ старались опредѣлять путемъ расчлененія сложныхъ соединений и распредѣленія включенныхъ въ нихъ элементарныхъ атомовъ по приписываемой имъ емкости насыщенья. Такимъ образомъ свѣтъ, распространенный ученіемъ объ атомности, освѣщаетъ въ настоящее время всѣ области химіи.

Прямымъ слѣдствіемъ представленія о емкости насыщенья, свойственной атомамъ элементовъ и выражаемой числами, по мнѣнію большинства химиковъ, является ученіе о взаимномъ сцѣпленіи атомовъ. Разработкой этого ученія какъ въ области органической, такъ и неорганической химіи въ теченіе послѣднихъ 40 лѣтъ усердно занимались многіе химики. Важные спорные вопросы, возникавшіе въ теченіе этого періода, напр. о сущности атомности, о причинѣ многочисленныхъ, раньше не объясненныхъ изомерій и т. п., для своего успѣшнаго разрѣшенія не могли обходиться безъ идеи объ опредѣленной емкости насыщенья элементовъ, лежавшей въ основѣ всѣхъ указанныхъ стремленій; эта идея, такимъ образомъ, долгое время являлась и до сихъ поръ является незамѣнимой руководительницею при изслѣдованіи всѣхъ научно-химическихъ вопросовъ.

НАЧАЛА УЧЕНИЯ О СТРУКТУРѢ. — КЕКУЛЕ И КУПЕРЪ.

Учение о типахъ, по которому всё органическія соединенія сводились къ немногимъ просто составленнымъ тѣламъ, послѣ обнародованія идей Франкланда оказалось несостоятельнымъ. Сами типы изображались какъ водородистыя соединенія одно-, двух-, трех- и, наконецъ, четырехатомныхъ элементовъ. Если бы идеи Франкланда были признаны и обобщены тотчасъ же послѣ ихъ обнародованія, то не было бы никакой надобности въ столь сложной разработкѣ теоріи типовъ, произведенной Жераромъ въ четвертомъ томѣ его учебника.

Изъ понятія о емкости насыщенія, установленнаго Франкландомъ, выработалось дальнѣйшее представленіе о томъ, что атомы элементовъ могутъ быть связаны между собою въ различной степени, что при этомъ происходитъ замѣненіе и, какъ слѣдствіе послѣдняго, исчезновеніе единицъ сродства. Эта идея была развита Кекуле, а вскорѣ за нимъ и Куперомъ въ вышеупомянутыхъ статьяхъ (1858), такъ что послѣднія заключаютъ въ себѣ начала структурной теоріи ¹⁾.

Кекуле, опредѣливъ, по вышеупомянутому, четырехатомность углерода изъ простыхъ углеродистыхъ соединеній, высказалъ относительно конституціи соединеній, содержащихъ больше одного атома углерода, слѣдующее ²⁾:

«Для веществъ, содержащихъ нѣсколько углеродныхъ атомовъ, необходимо допустить, что по крайней мѣрѣ часть атомовъ удерживается сродствомъ углерода и что сами углеродные атомы соединены взаимно. причемъ, конечно, часть сродства каждого атома связана съ такою же частью сродства другого».

«Самый простой и потому болѣе вѣроятный случай такого соединенія двухъ углеродныхъ атомовъ тотъ, когда одна единица сродства одного атома связывается съ одною же единицею сродства другого. Изъ 2.4 единицъ сродства двухъ углеродныхъ атомовъ затрачиваются такимъ образомъ двѣ для связыванія обоихъ атомовъ; остаются, слѣдовательно, шесть свободныхъ единицъ сродства, которыя могутъ связать атомы другихъ элементовъ».

Такимъ образомъ здѣсь высказана гипотеза, что два углеродныхъ

¹⁾ Терминъ структура впервые введенъ Бутлеровымъ (*Zeitschr. Chem.* 1861, 553); этимъ обозначеніемъ онъ ненамѣренно вызвалъ ошибочное предположеніе, будто съ помощью такого воззрѣнія ищетъ въ виду выразить положеніе атомовъ.

²⁾ *Ann. Chem.* 106.154.

атома связываются между собою, вслѣдствіе чего они теряютъ часть своего средства. Кекуле обобщилъ этотъ случай: исходя изъ предположенія, что подобнымъ же путемъ взаимно связываются и больше двухъ углеродныхъ атомовъ, онъ установилъ для емкости насыщенія атомнаго комплекса C_n величину $2n + 2$. Этимъ, однако, онъ не ограничивался и предположилъ еще «болѣе плотное соединеніе углеродныхъ атомовъ», какое, наприм., имѣетъ мѣсто въ бензолѣ и нафталинѣ. «Наиболѣе простымъ способомъ соединенія углеродныхъ атомовъ» ему казался случай обмѣна двухъ единицъ средства. Обращено было вниманіе также на отношеніе другихъ многоатомныхъ элементовъ къ углероднымъ атомамъ, причѣмъ было объяснено на примѣрахъ, какъ первые соединяются съ углеродомъ или всѣмъ своимъ средствомъ, или же лишь частью его ¹⁾. Въ этихъ положеніяхъ Кекуле заключались главныя основы его ученія о взаимномъ сдѣпленіи атомовъ.

Коуперъ ²⁾ почти въ то же время, независимо отъ Кекуле, дошелъ до подобныхъ же воззрѣній относительно взаимной связи между атомами углерода. Исходя изъ того мнѣнія, что жераровское ученіе о типахъ не удовлетворяетъ тѣмъ требованіямъ, которыя могутъ быть предъявлены къ научной теоріи, Коуперъ попытался установить химическую конституцію соединеній на основаніи свойствъ элементарныхъ атомовъ. Онъ особенно напиралъ на то, что кромѣ избирательнаго средства, являющагося средствомъ въ собственномъ смыслѣ слова, слѣдуетъ еще принимать во вниманіе и такъ называемое средство по степенямъ, существующее между мельчайшими частицами при образованіи химическаго соединенія.

Спеціально для углерода онъ выразилъ высшую степень соединенія числомъ 4. Въ общемъ онъ призналъ ученіе Франкланда о переменнѣйшей емкости насыщенія элементовъ. Далѣе, Коуперъ обратилъ особенное вниманіе на способность углеродныхъ атомовъ связываться между собою, такъ что части ихъ собственнаго средства взаимно уничтожались. Эту взаимную связь атомовъ онъ изображалъ чертами, помѣщенными между химическими знаками, чѣмъ положилъ начало такъ называемымъ структурнымъ формуламъ ³⁾. Слѣдующіе примѣры могутъ служить для поясненія сказаннаго:

¹⁾ См. его выше цитированную статью, стр. 155.

²⁾ Comptes rendus 46,1157; Ann. Chim. Phys. (3) 53,469.

³⁾ Вюртцъ очевидно забылъ про статью Коупера, напечатанную въ журналѣ Ann. de Chim. et de Phys., издателемъ котораго былъ самъ же Вюртцъ; это видно изъ того, что онъ приписалъ себѣ заслугу перваго примѣненія связочныхъ штриховъ (Ср. нѣмец. изданіе его книги объ атомистической теоріи стр. 195, примѣчаніе).



Какъ Кекуле, такъ и Коуперъ высказали основное положеніе, что «атомность элементовъ» служить для обоснованія конститутціи химическихъ соединений. Понятіе объ атомности несомнѣнно было введено въ науку Франкландомъ шестью годами раньше. Дальнѣйшему развитію вышеуказаннаго положенія и его примѣненію къ ученію о взаимномъ сдѣвленіи атомовъ особенно содѣйствоваль Кекуле, а въ послѣдующіе годы—Бутлеровъ и Эрленмейеръ.

Раньше, чѣмъ приобрести ясное представленіе объ атомности элементовъ, необходимо было установить строгую точность въ понятіи о величинѣ атомныхъ вѣсовъ; въ особенности нужно было провести рѣзкую границу между атомомъ и эквивалентомъ многоатомнаго тѣла. Но этого именно въ ту пору не было. Большинство химиковъ пользовалось для формулировки химическихъ соединенийъ гмелиновскими эквивалентами; при употребленіи же этихъ эквивалентовъ истинное химическое значеніе атомовъ оставалось неяснымъ и, чтобы выяснитъ это значеніе, необходимо было замѣнить эквиваленты атомными вѣсами. Такъ, наприм., двойному эквиваленту С₂ или S₂ Кольбе въ своихъ формулахъ приписываль функцію простыхъ атомовъ С и S, тогда какъ эквиваленты водорода, хлора, азота и другихъ элементовъ онъ считаль равными ихъ атомнымъ вѣсамъ. Нѣкоторые изслѣдователи, какънапр. Коуперъ (ср. вышеприведенныя формулы), для вѣщей путаницы, принимали для углерода его истинный атомный вѣсъ (12), а для кислорода оставляли его эквивалентъ (8). Жераръ уже раньше пытался было водворитъ нѣкоторый порядокъ въ образовавшейся путаницѣ, но онъ дѣйствовалъ при этомъ недостаточно послѣдовательно (см. стр. 243).

Это смѣшеніе понятій нѣкоторымъ образомъ было устранено въ 1858 г. благодаря усиліямъ итальянскаго химика Каниццаро, возымѣвшимъ свое дѣйствіе не сразу, а лишь съ медленной постепенностью. Въ статьѣ: «*Sunto di un corso di filosofia Chimica*»¹⁾ названный из-

¹⁾ Nuovo Cimento 7, 321. Эта статья вновь напечатана въ изданіи Оствальда: „Klassiker der exakten Wissenschaften“ (нѣмецкій переводъ Міюлати) и снабжена примѣчаніями Лотара Мейера (1891). — Станиславъ Каниццаро родился въ 1826 г., изучаль сначала медицину, а затѣмъ химию подъ руководствомъ Пиріа. Онъ занималь кафедрю химіи при университетахъ Генуи и Палермо, а въ 1871 г. переселился въ Римъ, гдѣ одновременно состояль сенаторомъ и членомъ высшаго совѣта народнаго просвѣщенія. Его экспериментальныя изслѣдованія, напр. надъ бензильнымъ спиртомъ, сантониномъ и ихъ соединеніями, представляютъ собою весьма цѣнные труды.

слѣдователь подвергъ критическому разбору предложенные методы опредѣленія относительныхъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ. Практикуемый понинѣ методъ опредѣленія атомныхъ вѣсовъ изъ плотности паровъ данныхъ соединений признанъ имъ особенно правильнымъ. Далѣе онъ указывалъ, въ какой мѣрѣ теплоемкость металловъ можетъ служить надежнымъ средствомъ для опредѣленія ихъ атомныхъ вѣсовъ, которые, со времени Жерара, для многихъ металловъ были опредѣлены неправильно.

Послѣ установленія вѣрныхъ данныхъ для атомныхъ вѣсовъ элементовъ, ученіе о химической величинѣ послѣднихъ могло быть представлено уже въ болѣе общемъ видѣ. Прежде всего приобретенныя свѣдѣнія были примѣнены въ области углеродистыхъ соединений, конституція которыхъ стала предметомъ самаго усерднаго изученія. Кекуле въ своемъ учебникѣ, издававшемся съ 1859 г., Бутлеровъ и Эрленмейеръ въ разныхъ статьяхъ, а позднѣе и въ учебникахъ, старались выяснитъ связь между элементарными атомами внутри молекулы, исходя изъ предположенія, что элементамъ (главнымъ образомъ имѣлись въ виду углеродъ, водородъ, кислородъ и азотъ) свойственна опредѣленная атомность.

Бутлеровъ *) первый наиболѣе яснымъ образомъ высказался о прин-

*) Александръ Михайловичъ Бутлеровъ родился въ г. Чистополѣ, Казанской губерніи, 25 августа 1828 г., умеръ 5 августа 1886 г. Имя его неразрывно связано съ насажденіемъ и расцвѣтомъ химической науки въ Россіи и также тѣсно слито съ развитіемъ блестящаго періода органической химіи на Западѣ. Окончивъ курсъ естественныхъ наукъ въ казанскомъ университетѣ, онъ былъ оставленъ при томъ же университетѣ для чтенія лекцій по физикѣ, физической географіи и неорганической химіи. Получивъ (1854) въ московскомъ университетѣ степень доктора химіи, Бутлеровъ, по возвращеніи въ Казань, былъ избранъ экстраординарнымъ, а въ 1858 году ординарнымъ профессоромъ. Въ 1868 году онъ былъ приглашенъ въ Петербургъ, гдѣ въ 1870 г. имъ было устроено при университетѣ отдѣленіе химической лабораторіи для специальныхъ работъ по органической химіи. Въ томъ же году онъ былъ избранъ въ члены Императорской академіи наукъ и заведывалъ, сначала вмѣстѣ съ Зининымъ, а затѣмъ одинъ, химическою лабораторіей академіи.—Какъ научный дѣятель Бутлеровъ образовалъ и оставилъ послѣ себя въ Россіи цѣлую школу изслѣдователей по органической химіи („Бутлеровская школа“), разрабатывающихъ эту науку въ духѣ идей и пріемовъ своего учителя. Главное направленіе этой школы выразилось во всестороннемъ примѣненіи и развитіи научнаго принципа „химическаго строенія“, вложеннаго Бутлеровымъ въ основу и преподаванія, и всѣхъ экспериментальныхъ работъ, произведенныхъ какъ имъ лично, такъ и его учениками.—Изъ наиболѣе важныхъ экспериментальныхъ работъ Бутлерова отмѣтимъ его изслѣдованія надъ простѣйшими органическими соединениями съ однимъ атомъ углерода въ составѣ, результатомъ которыхъ, между прочимъ, было полученіе іодистаго метилена CH_2I_2 , и оксиметилена CH_2O (изъ послѣдняго Бутлеровъ получилъ сахаристое начало, такъ называемый „метилентанъ“, признанный впоследствии Э. Фишеромъ какъ синтетическая глюкоза и называемый теперь

циѣ, лежавшемъ въ основѣ этихъ стремленій, и вмѣстѣ съ тѣмъ о сущности такъ называемой теоріи структуры ¹⁾). Прежде всего слѣдуетъ отмѣтить, что онъ стоялъ на почвѣ обоснованнаго Франкландомъ ученія объ атомности, по которому многимъ элементамъ приписывается перемѣнная емкость насыщенія. Бутлеровъ называетъ структурой химическаго соединенія способъ взаимной связи атомовъ въ молекулѣ, но рѣшительно отрицаетъ при этомъ мысль, чтобы опредѣленіемъ структуры можно было приобрѣсти какое-либо представленіе о пространственномъ расположеніи атомовъ въ молекулѣ. Онъ устанавливаетъ то положеніе, что химическій характеръ сложнаго тѣла обусловливается съ одной стороны характеромъ и количествомъ его составныхъ частей, съ другой же стороны—его структурой. Последняя, по его мнѣнію, можетъ быть при-

„формозой“ или „акрозой“). Далѣе, укажемъ на рядъ классическихъ работъ, начатый имъ открытіемъ (1863) перваго третичнаго спирта „триметилкарбинола“ и синтеза другихъ его гомологовъ, на его изслѣдованія надъ изомеріей вновь открытаго имъ триметилформина $\text{CN}(\text{CH}_3)_3$ съ ди-этиломъ C_2H_5 . C_2H_5 , надъ превращеніемъ метильныхъ соединеній свинца и цинка, надъ полимеріей углеводородовъ этиленоваго ряда и мн. друг. Изъ его научно-литературныхъ трудовъ, являвшихся результатомъ неутомимыхъ экспериментальныхъ изслѣдованій, назовемъ: „О химическомъ строеніи веществъ“ (1861), „О различныхъ способахъ объясненія нѣкоторыхъ случаевъ изомеріи“ (1863), „О строеніи нѣкоторыхъ непредѣльныхъ углеводородовъ“ (1870), „О физическихъ свойствахъ триметил-карбинола“ (1871), „О триметил-уксусной кислотѣ“ (1872—1874), „О пентаметил-этолѣ“, „Объ изодибутилѣнѣ“ (1876—77) и мн. друг. — Многочисленныя работы Бутлерова публиковались одновременно на русскомъ и иностранныхъ языкахъ (нѣмецкомъ и французскомъ) въ разныхъ специальныхъ изданіяхъ („Ученныя Записки Казанскаго Университета“, „Журналь Русскаго Химическаго Общества“, „Мемуары“ и „Бюллетени“ Петербургской Академіи, „Bulletin“ и „Parижскаго Общества, „Annales de Chimie“, „Zeitschrift für Chemie“ и „Liebig's Annalen“). Классическій учебникъ Бутлерова: „Введеніе къ полному изученію органической химіи“ впервые изданъ въ Казани (1864—1866) и переведенъ (1868) на нѣмецкій языкъ съ дополненіями и подъ редакціей автора. Въ 1887 г. вышло въ Петербургѣ посмертное изданіе этого „Введенія“ подъ редакціей учениковъ Бутлерова. Изъ другихъ трудовъ Бутлерова, вышедшихъ отдѣльнымъ изданіемъ, отмѣтимъ его брошюру: „Химическое строеніе и теорія замѣщенія, съ приложеніемъ статьи: „Современное значеніе теоріи химическаго строенія“ (1885) и общедоступную книгу: „Основные понятія въ химіи“, изданную въ годъ его смерти (1886). — Источниками для обстоятельнаго знакомства съ личностью и трудами Бутлерова могутъ служить рѣчи Густавсона, А. М. Зайцева и В. В. Марковникова, помѣщенные въ „Журналь Химическаго Общества“ за 1887 г.; рѣчь проф. Лагермарка: „А. М. Бутлеровъ“ (брошюра, Харьковъ 1887), рѣчи профессоровъ казанскаго университета А. М. Зайцева, Н. П. Канонникова, Н. М. Мельникова и А. П. Якобія (брошюра, Казань 1887) и, наконецъ, „Воспоминаніе о А. М. Бутлеровѣ“ проф. Н. П. Вагнера (СПб. 1889).

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1861, стр. 549 и слѣд.

нята только въ одномъ смыслѣ, такъ что нельзя устанавливать нѣсколько рациональныхъ формулъ для одного и того же химическаго соединенія, какъ полагалъ Жераръ, а лишь одну единственную.

Чѣмъ больше сторонники теоріи типовъ убѣждались въ несостоятельности послѣдней и въ необходимости руководствоваться одною лишь такъ называемою атомностью элементовъ при изученіи химической конституціи, тѣмъ опредѣленнѣе, казалось, должны были выразиться воззрѣнія на сущность этого основнаго свойства элементовъ. Противъ естественнаго, вытекавшаго изъ многихъ опытовъ предположенія, что атомность нѣкоторыхъ элементовъ является въ однихъ случаяхъ постоянной, въ другихъ—переменной, выступило въ то время въ формѣ научнаго закона мнѣніе, будто это свойство элементовъ является постоянно неизмѣннымъ.

Спорные вопросы о постоянной и переменной атомности элементовъ.

Основатель ученія о емкости насыщенія элементарныхъ атомовъ, Франкландъ, держался вдали отъ этой полемики, обострившейся главнымъ образомъ съ начала седьмого десятилѣтія. Въ этой безучастности Франкланда кроется, конечно, причина того факта, что его заслуги въ дѣлѣ развитія этого столь важнаго ученія были позабыты многими химиками и именно тѣми, которые принимали самое живое участіе въ полемикѣ, завязавшейся по поводу этого ученія. Въ 1860 г. идеи Франкланда о свойственной элементамъ емкости насыщенія, которая, смотря по обстоятельствамъ, можетъ быть и переменной, признаны были наиболѣе выдающимися химиками, причѣмъ одни соглашались съ ними молча, а другіе ясно это выражали. Уже до того времени Жераръ въ послѣднемъ томѣ своего учебника высказался (1856) въ томъ смыслѣ, что азотъ является то трех-, то пятиатомнымъ,—что вполне согласовалось съ взглядами Франкланда. Вюртцъ, Вилліамсонъ и Коуперъ держались того же мнѣнія и не только относительно азота и сходныхъ съ нимъ тѣлъ: они считали переменную атомность свойственной и многимъ другимъ элементамъ. Выше уже было указано, что и Кольбе вполне сходилъ во взглядахъ съ Франкландомъ. Въ предположеніи, что нѣкоторымъ элементамъ свойственна постоянная, а многимъ другимъ переменная атомность, Кольбе усматривалъ не что иное, какъ обновленное выраженіе стараго закона кратныхъ отношеній; онъ считалъ этотъ взглядъ, соотвѣтствовавшій фактамъ, необходимымъ, потому что о собственной причинѣ атомности ничего опредѣленнаго не было извѣстно.

Этотъ взглядъ, давшій объясненіе множеству фактовъ, велъ къ заключенію, что каждому элементу присуща высшая емкость насыщенія,

не исключаящая и степеней болѣе низкихъ. Въ такомъ именно смыслѣ выразился Кольбе уже въ 1854 году ¹⁾). Такое же мнѣніе, но въ болѣе опредѣленной формѣ, было высказано къ началу шестидесятыхъ годовъ нѣкоторыми химиками, принимавшими самое дѣятельное участіе въ разработкѣ структурной теоріи. Особенно ясно высказался Эрленмейеръ въ нѣсколькихъ статьяхъ ²⁾), а позднѣе въ своемъ учебникѣ органической химіи, что каждому элементу свойственна высшая атомность или, другими словами, каждый элементъ снабженъ опредѣленным количествомъ «аффинивалентовъ» или точекъ сродства, изъ которыхъ, однако, во многихъ случаяхъ лишь нѣкоторая часть связана съ точками сродства другихъ элементовъ. Въ амміакѣ, напримѣръ, изъ пяти аффинивалентовъ азотнаго атома находятся въ дѣйствіи только три, въ хлористомъ же аммоніѣ удовлетворены всѣ пять атомностей. Соотвѣтственно этому взгляду, Эрленмейеръ различалъ насыщенные и ненасыщенные соединенія. Разсмотрѣнное по существу, это ученіе ничѣмъ не отличается отъ ученія Франкланда.

Почти одновременно съ этимъ завязалась полемика по поводу понятія объ «атомности» элементовъ между Вюртцомъ и Наке ³⁾ съ одной стороны и Кекуле ⁴⁾ съ другой. Первые высказались за идею о переменнѣй атомности, Кекуле же рѣшительнѣе чѣмъ раньше высказался въ томъ смыслѣ, что «атомность элементовъ есть основное свойство атомовъ, такое же неизмѣнное, какъ и атомные вѣса».

Для обоснованія этого положенія объ абсолютной или постоянной атомности и для согласованія его съ противорѣчащими фактами, Кекуле былъ вынужденъ прибѣгать къ гипотезамъ, представлявшимъ благодаря ихъ шаткости весьма благодарный матеріалъ для критики. Пояснимъ его взглядъ о постоянствѣ атомности каждаго элемента на нѣсколькихъ примѣрахъ. По его мнѣнію, азотъ и химически сходные съ нимъ элементы функционируютъ относительно другихъ элементовъ только въ качествѣ трехатомныхъ, сѣра и кислородъ дѣйствуютъ исключительно двумя атомностями, а хлоръ, бромъ и іодъ—элементы одноатомные. Для объясненія состава такихъ соединеній, въ которыхъ по предположенію переменнѣй атомности названнымъ элементамъ приписывалась высшая степень насыщенности, Кекуле былъ вынужденъ дѣлать принципиальное различіе между соединеніями одного и того же элемента. Къ первой гипотезѣ объ абсолютно постоянной атомности онъ присоединилъ

¹⁾ Ср. его учебникъ органич. химіи, т. I, стр. 22.

²⁾ Zeitschr. Chem. 1863, стр. 65, 97, 609; 1864, стр. 1, 72, 628.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1864, стр. 679 и слѣд.

⁴⁾ Zeitschr. Chem. 1864, стр. 689 и слѣд. Comptes rendus 58, 510.

другую, по которой, будто бы, сложныя тѣла, содержащія элементы съ ихъ мнимо нормальной атомностью, отличаются болѣе прочнымъ сложениемъ нежели другія; такія тѣла онъ назвалъ атомистическими, въ отличіе отъ другихъ, молекулярныхъ. Въ послѣднихъ, по его мнѣнію, составляющія вещества, напримѣръ амміакъ и хлористый водородъ въ нашатырѣ, треххлористый фосфоръ и хлоръ въ пятихлористомъ фосфорѣ и т. п., связаны другъ съ другомъ силами другого рода, нежели въ соединеніяхъ атомистическихъ. Чтобы выразить слабую связь между молекулами этихъ веществъ, Кекуле сопоставлялъ составныя части послѣднихъ рядомъ, соответственно дуалистическому методу формулировки: хлорный фосфоръ, напримѣръ, онъ обозначалъ формулой $PCl_3 \cdot Cl_2$, сульфгидратъ аммонія $H_3N \cdot H_2S$ и т. д. Измѣненія степени насыщенности азота и фосфора въ соединеніяхъ, подобныхъ только что указаннымъ, Кекуле не хотѣлъ признавать.

Можно было вполне резонно спросить, существуетъ ли вообще и на чемъ основано подобное различіе между силами, обусловливающими химическое соединеніе веществъ, ибо для обоихъ родовъ сложныхъ тѣлъ были дѣйствительны одни и тѣ же атомистическіе законы. Кекуле считалъ признакомъ «молекулярныхъ» соединеній ихъ распаденіе при высокой температурѣ на составляющія части, тогда какъ «атомистическія» соединенія, по его мнѣнію, переходятъ въ парообразное состояніе безъ разложенія. Но такое различіе между обѣими категоріями тѣлъ не могло устоять передъ напоромъ многочисленныхъ фактовъ, ему противорѣчившихъ; вскорѣ пришлось убѣдиться, что эта искусственно построенная разграничительная стѣна вносила одну только путаницу въ понятія и порождала много неразрѣшимыхъ недоразумѣній.

При такихъ обстоятельствахъ теорія Кекуле о неизмѣнной атомности элементовъ недолго могла устоять противъ критическаго разбора, которому она была подвергнута со стороны Кольбе¹⁾ и другихъ изслѣдователей, въ особенности Бломстранда²⁾. Сила фактовъ, несомнѣстныхъ

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 4,241.

²⁾ Бломстрандъ въ своей книгѣ „Die Chemie der Jetztzeit“ (1869) далъ историко-критическое освѣщеніе ученію о емкости насыщенія элементовъ и своимъ обстоятельнымъ изложеніемъ существенно облегчилъ сужденіе о степени участія разныхъ изслѣдователей въ разработкѣ этого ученія. — Вильгельмъ Бломстрандъ родился въ 1826 г.; съ 1854 г. онъ состоитъ профессоромъ химіи въ Лундѣ, гдѣ завѣдуетъ университетской лабораторіей. Его основательныя изслѣдованія въ областяхъ минеральной и органической химіи носятъ на себѣ слѣды вліянія Берцеліуса, ученія котораго Бломстрандъ въ вышеназванной книгѣ старается согласовать и привести въ тѣсную связь съ новыми возрѣніями. Ему особенно удалось освѣтить и расширить ученіе объ атомности элементовъ съ электрохимической точки зрѣнія.

съ предположеніемъ о неизмѣнной емкости насыщенія, наиболѣе способствовала тому, что это ученіе Кекуле было оставлено и самими усердными его послѣдователями. Въ самомъ дѣлѣ: какъ, напримѣръ, можно было объяснить съ помощью гипотезы молекулярныхъ соединеній существованіе и свойства амміачныхъ основаній, сульфоновъ и сульфокисей, хлорной и іодной кислотъ и многихъ другихъ тѣлъ? Къ аргументамъ, выставленнымъ противъ ученія Кекуле, въ послѣднее время прибавились новые и весьма вѣскіе; ограничимся указаніемъ на открытіе изомерныхъ окисей трифенилфосфина, изъ которыхъ одна непременно должна содержать фосфоръ въ качествѣ пятиатомнаго элемента; далѣе, укажемъ на неподлежащій никакому сомнѣнію фактъ перехода пятифтористаго фосфора въ газообразное состояніе безъ разложенія. Все это такія явленія, которыя никоимъ образомъ не могутъ быть совмѣщены съ предположеніемъ объ исключительной трехатомности фосфора.

Можно съ положительностью утверждать, что большинство химиковъ послѣдняго двадцатипятилѣтія согласно въ томъ, что значительной части элементарныхъ атомовъ присуща, смотря по обстоятельствамъ, переменная емкость насыщенія. Идея о томъ, что атомность есть основное свойство элементовъ, можетъ быть признана всецѣло, но безъ предположенія, будто эта атомность необходимо должна быть постоянной. Въ дополненіе къ важнымъ изслѣдованіямъ о родѣ атомности, укажемъ еще на одинъ близко граничащій съ нею вопросъ, служившій предметомъ частой полемики и давшій поводъ къ замѣчательнымъ экспериментальнымъ работамъ. Этотъ вопросъ заключался въ томъ, являются ли отдѣльныя единицы сродства или атомности одного и того же элемента одинаковыми, или же онѣ различны. Принимая во вниманіе отдѣльные факты, напр. неодинаковое функционированіе двухъ атомовъ кислорода въ углекислотѣ или сѣры въ сѣрнистомъ углеродѣ, можно было склониться къ предположенію, что двѣ единицы сродства углерода не одинаковы съ остальными? двумя атомностями того же элемента, но многочисленные опыты Полова, Шорлеммера, Генри, Рёзе и др., произведенные съ цѣлью разрѣшенія этого вопроса относительно углерода, заставляютъ допустить, что всѣ единицы сродства этого элемента равнозначащи. Тотъ же вопросъ относительно атомностей сѣры и азота, несмотря на множество собранныхъ по этому поводу фактовъ, остается пока еще открытымъ. Укажемъ, между прочимъ, на работы Крюгера, изъ которыхъ слѣдуетъ, что единицы сродства сѣры между собою неодинаковы; его опыты, подтвержденные одной стороною, были подвергнуты сомнѣнію со стороны другихъ. Достойныя вниманія изслѣдованія Лоссена надъ изомерами производныхъ гидроксил-аминъ заставляютъ думать, что единицы сродства азота не оди-

наковы; тѣмъ не менѣ новѣйшими работами Лоссена, Бекмана, Беренда и Вернера дознаво, что возможно и другое рѣшеніе вопроса въ смыслѣ стереохимическихъ воззрѣній.

Главное направленіе, принятое химической наукой со времени возникновенія разногласій по поводу понятія объ атомности, характеризуется съ одной стороны стремленіемъ приобрѣсти ясный взглядъ на химическое строеніе тѣлъ на основаніи ихъ химическихъ свойствъ, при помощи предположенія опредѣленной емкости насыщенія элементовъ; съ другой стороны, отличительной чертою этого направленія служить опредѣленіе взаимной зависимости между физическими свойствами сложныхъ тѣлъ и ихъ химическимъ строеніемъ. Къ этой уже ранѣ намѣченной, но лишь въ новѣйшее время усердно разрабатываемой, главной задачѣ химіи присоединилась другая, сходная съ нею и состоящая въ томъ, чтобы выяснить зависимость между относительными атомными вѣсами элементовъ и ихъ свойствами какъ химическими, такъ и физическими.

Дальнѣйшее развитіе ученія о структурѣ. Главныя теченія въ области органической химіи за послѣднія три десятилѣтія.

Съ перваго же взгляда бросается въ глаза тотъ фактъ, что ареной для всякаго рода умозрительныхъ спекуляцій касательно состава химическихъ соединеній, основанныхъ на ученіи объ атомности, являлась преимущественно химія органическая. Причину такого явленія слѣдуетъ, повидимому, искать въ своеобразности того элемента, который неизмѣнно присутствуетъ во всѣхъ такъ называемыхъ органическихъ тѣлахъ, — въ углеродѣ. Само понятіе о емкости насыщенія элементовъ впервые выработалось на основаніи изученія металлоорганическихъ соединеній того же углерода.

Образованіе разнообразно составленныхъ углеродистыхъ соединеній безъ затрудненій объяснялось склонностью углеродныхъ атомовъ соединяться между собою разнымъ образомъ, путемъ такъ называемаго средства по степенямъ, т. е. обмѣна одной, двухъ или трехъ единицъ средства. Присоединеніе элементовъ водорода, кислорода, сѣры, азота, хлора и т. д. къ углероднымъ комплексамъ подобнымъ же образомъ находило свое объясненіе въ томъ, что отдѣльныя единицы средства названныхъ элементовъ связываются съ такимъ же количествомъ единицъ средства углеродныхъ атомовъ. Такого рода соединеніе атомовъ углерода между собою или съ атомами другихъ элементовъ назвали сцѣпленіемъ.

Такимъ образомъ передъ сторонниками структурной теоріи задача

химическаго изслѣдованія все болѣе и болѣе выяснялась. Атомы различныхъ элементовъ, подлежащихъ изученію, старались соответствующимъ образомъ комбинировать другъ съ другомъ, сообразно ихъ емкости насыщенья. При этомъ главное вниманіе обращалось на изслѣдованіе структуры углеродистыхъ соединений, такъ какъ тѣла неорганическаія, будучи составлены гораздо проще, представляли, казалось, весьма мало или совершенно никакихъ затрудненій въ примѣненіи вышеуказаннаго принципа. Представленія о структурѣ органическихъ веществъ, добытыя этимъ путемъ, подвергались болѣе или менѣе тщательной провѣркѣ на опытѣ, при чемъ старались опредѣлять, соответствуютъ ли процессы образования и разложенія и вообще всѣ химическія свойства испытываемыхъ тѣлъ тѣмъ теоретическимъ воззрѣніямъ, которыя о нихъ сложились.

Предпринятое многими химиками построеніе формулъ, имѣвшихъ цѣлью выразить структуру соединений, т. е. взаимныя отношенія между содержащимися въ нихъ элементарными атомами, могло вести къ ошибочному предположенію, будто подобнымъ путемъ имѣется въ виду изображать пространственное расположеніе атомовъ въ соединеніи. Нѣкоторые выдающіеся изслѣдователи своими неясными выраженіями и неудачно подобранными образами и сравненіями дѣйствительно давали поводъ къ подобнымъ черезчуръ смѣлымъ надеждамъ и упованіямъ, зародившимся главнымъ образомъ въ головахъ наиболѣе молодыхъ химиковъ. Такъ, напр., Кекуле говоритъ о сдвиганіи или склеиваніи углеродныхъ атомовъ, о сторонѣ молекулы и т. п.; въ своемъ учебникѣ онъ приводитъ графическія формулы, въ которыхъ атомы элементовъ, смотря по емкости насыщенья, имѣютъ различный видъ. Нѣкоторые другіе (Наке, Байеръ) воображаютъ мельчайшія частицы элемента снабженными крючками, въ которые вдѣты крючки другого элемента. Какъ бы то ни было, подобный фигуральный способъ выраженія показываетъ, что нѣкоторые химики ожидали отъ теоріи структуры больше, нежели она въ состояніи была давать.

Болѣе осторожные послѣдователи этого ученія, съ Бутлеровымъ во главѣ, съ самаго начала возставали противъ того мнѣнія, будто структурными формулами имѣется въ виду давать наглядное изображеніе пространственнаго расположенія атомовъ. Съ другой стороны, противъ этихъ преувеличенныхъ надеждъ, могшихъ легко вести къ недоразумѣніямъ, воспротестовалъ Кольбе со всею свойственной ему суровостью критики. Онъ держался той же точки зрѣнія, которая была высказана имъ еще въ 1854 г. ¹⁾, что наука никогда не дастъ полнаго представленія о томъ, какимъ именно образомъ атомы сгруппированы въ соединенія.

¹⁾ См. его учебникъ орг. химіи I, 13.

КОНСТИТУЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЪЛЬ ПО СТРУКТУРНОЙ ТЕОРИИ.

Хотя учение о структурѣ и не могло оправдать чрезмѣрныхъ надеждъ, возлагавшихся на него, въ смыслѣ опредѣленія пространственнаго расположенія атомовъ въ соединеніяхъ, тѣмъ не менѣе нельзя отрицать его великаго значенія для современной химіи. Развитие органической химіи съ середины шестидесятыхъ годовъ доказываетъ съ очевидностью, что только при помощи структурно-химическихъ возрѣній оказалось возможнымъ нахождение новыхъ способовъ образованія и разложенія соединеній, опредѣленіе взаимной связи между различными классами тѣль и, въ особенности, установленіе химическаго строенія многихъ органическихъ веществъ. Особенно поразительное доказательство въ данномъ отношеніи даетъ намъ установленная Кекуле теорія ароматическихъ соединеній (см. ниже).

Объясненіе конституціи тѣль такъ называемаго жирнаго ряда представляло меньше затрудненій, чѣмъ при тѣлахъ, менѣе богатыхъ водородомъ и называемыхъ ненасыщенными, въ отличіе отъ первыхъ, насыщенныхъ. Кекуле первый съ опредѣленностью указалъ на то, что во всѣхъ соединеніяхъ жирнаго ряда углеродные атомы связаны между собою каждый однимъ средствомъ, — что можно было вывести и изъ рациональныхъ формулъ Коупера и Кольбе, если только замѣнить употребленные въ этихъ формулахъ эквиваленты атомными знаками. Данныя о конституціи этихъ тѣль, представленныя Кекуле, Эрленмейеромъ, Бутлеровымъ, Клаусомъ и другими въ учебникахъ органической химіи и случайныхъ статьяхъ, въ скоромъ времени стали общимъ достояніемъ почти всѣхъ химиковъ.

Труднѣе было рѣшить вопросъ о взаимной связи между углеродными атомами въ органическихъ тѣлахъ, менѣе богатыхъ водородомъ. Относительно конституціи этихъ соединеній Кольбе и Коуперъ, а также Вюртцъ, высказались въ томъ смыслѣ, что въ нихъ, напр. въ этиленѣ, акриловой кислотѣ, ацетиленѣ и проч., два или нѣсколько углеродныхъ атомовъ связаны двумя средствами. Кекуле сначала колебался между двумя мнѣніями: съ одной стороны онъ былъ склоненъ полагать въ этихъ тѣлахъ болѣе «плотную», именно двойную или тройную связь между отдѣльными парами углеродныхъ атомовъ, съ другой же стороны его изслѣдованія надъ непредѣльными органическими кислотами заставили его отдать предпочтеніе тому взгляду, что средства заключенныхъ въ нихъ отдѣльныхъ атомовъ углерода не вполне насыщены и потому образуютъ пробѣлы, которыми и можетъ быть объяснима способность этихъ

тѣлъ соединяться съ другими. Последнее предположеніе по существу своему согласовалось съ той гипотезой, которая допускала и двуатомность углерода; но Кекуле, конечно, никогда открыто не признавался въ своей склонности допускать измѣнчивость емкости насыщенія углеродныхъ атомовъ.

Въ послѣднее время отдано предпочтеніе предположенію о многократной связи между атомами углерода, хотя съ другой стороны раздавались авторитетные голоса и въ пользу иного взгляда. Такъ, напр., Фиттигъ ¹⁾, основываясь на изслѣдованіяхъ надъ ненасыщенными кислотами, высказался за предположеніе въ нѣкоторыхъ изъ нихъ двуатомнаго углерода ²⁾. Вопросъ о конституціи такихъ соединеній во всякомъ случаѣ еще не выясненъ съ достаточною достовѣрностью, ибо существуютъ многочисленныя наблюденія, доказывающія невозможность окончательнаго разрѣшенія этой проблемы путемъ однихъ лишь структурно-химическихъ воззрѣній.

ТЕОРІЯ АРОМАТИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

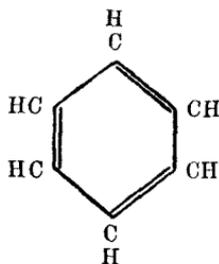
Структурная теорія оказалась особенно удачной въ ея примѣненіи Кекуле къ опредѣленію конституціи такъ называемыхъ ароматическихъ соединеній ³⁾. Эти тѣла были опредѣлены имъ какъ производныя бензола. Первая задача заключалась, слѣдовательно, въ томъ, чтобы установить структуру этого уже давно извѣстнаго углеводорода, другими словами—опредѣлить взаимную связь между образующими его шестью атомами углерода и шестью атомами водорода. Тутъ Кекуле снова примѣнилъ высказанную имъ уже раньше идею о плотной связи углеродныхъ атомовъ и разобралъ всевозможные случаи взаимной зависимости между шестью углеродными атомами, исходя изъ предположенія, что углеродъ четырехатомень, а водородъ, по обыкновенію, одноатомень. Предположивъ въ соединеніяхъ жирнаго ряда открытую цѣпь углеродныхъ атомовъ, какъ съ тѣхъ поръ принято выражаться, Кекуле

¹⁾ Рудольфъ Фиттигъ родился 6 декабря 1835 г. Сначала онъ состоялъ профессоромъ въ Геттингенѣ, затѣмъ (съ 1869 г.) въ Тюбингенѣ, а въ 1876 г. былъ приглашенъ въ Страсбургъ, гдѣ до сихъ поръ завѣдуетъ образцовой лабораторіей, устроенной по его же плану.—Въ спеціальной исторіи органической химіи придется часто упоминать его имя, такъ какъ онъ обогатилъ эту часть науки замѣчательными изслѣдованіями, главнымъ образомъ надъ соединеніями ароматическими и ненасыщенными. Большимъ распространеніемъ пользуется всецѣло переработанный имъ учебникъ органической химіи Вѣлера, выдержавшій массу изданій и дополненный имъ въ 1872 г. основами неорганической химіи.

²⁾ Ann. Chem. 188,95.

³⁾ Bull. Soc. Chim. 1865,104. Ann. Chem. 137,129 и слѣд.

приписали бензолу цѣль замкнутую въ томъ смыслѣ, что изъ шести имѣющихся въ немъ углеродныхъ атомовъ каждый связанъ съ двумя другими. Слѣдующая отсюда структурная формула бензола представляетъ собою общеупотребительный съ тѣхъ поръ шестиугольникъ, углы котораго образованы перемежающимися одно-и двуатомными углеродными атомами. изъ которыхъ каждый въ свою очередь связанъ съ атомомъ водорода:

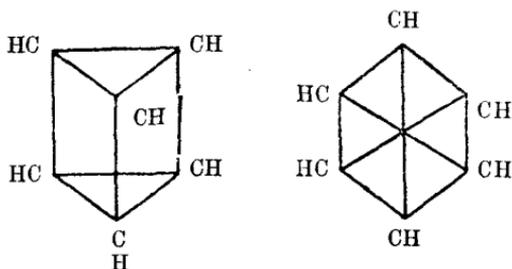


Старанія Кекуле и его учениковъ, какъ и многихъ другихъ химиковъ, занявшихся изученіемъ бензольныхъ производныхъ со времени обнаруженія этого взгляда, были направлены къ тому. чтобы сравнить имѣвшіеся и вновь прибавлявшіеся наблюденія надъ этимъ классомъ тѣлъ съ заключеніями, выведенными изъ вышеуказанной формулы, дабы провѣрить экспериментальнымъ путемъ состоятельность предположенія, лежащаго въ ея основѣ. Такимъ образомъ былъ собранъ неисчерпаемый запасъ фактовъ и вмѣстѣ съ тѣмъ оказалось, что эти факты всецѣло могутъ быть согласованы съ теоретическими предначертаніями Кекуле. Первое слѣдствіе, пристокавшее изъ умозрѣній послѣдняго, что шесть водородныхъ атомовъ, одинаково распределенныхъ на шесть атомовъ углерода, должны быть равнозначащи, было подтверждено массой опытовъ, при которыхъ отъ замѣщенія какого бы то ни было атома водорода въ бензолѣ одноатомнымъ радикаломъ или элементомъ соответственно получался неизмѣнно одинъ и тотъ же продуктъ, а не какое-либо другое, изомерное тѣло. При замѣщенія же второго, или еще третьяго водороднаго атома, положеніе вещей мѣняется. Кекуле предопредѣлилъ своей формулой роды изомеріи, возможные при такихъ случаяхъ. Онъ высказался въ томъ смыслѣ, что при однородныхъ замѣстителяхъ, вступающихъ въ бензолъ на мѣсто двухъ или трехъ водородныхъ атомовъ, могутъ быть получены по три изомерныхъ тѣла, не больше; при замѣнѣ двухъ атомовъ водорода двумя неоднородными радикалами количество возможныхъ изомеровъ не увеличивается; но оно возрастаетъ въ опредѣленной степени для того случая, когда три водородныхъ атома замѣщаются двоякаго или троякаго рода радикалами или элементами. Эти и другія пред-

сказанія Кекуле блестящимъ образомъ оправдались многочисленными наблюденіями, произведенными въ теченіе послѣдующихъ лѣтъ.

Такимъ образомъ удачное опредѣленіе конституціи бензола пролило много свѣта на запущенную до тѣхъ поръ область. При помощи метода толкованія Кекуле было выяснено химическое строеніе не только непосредственныхъ производныхъ бензола, но и такихъ тѣлъ, которыя имѣють къ бензолу лишь отдаленное отношеніе, каковы нафталинъ, антраценъ, фенантренъ, флуоренъ и многіе другіе углеводороды съ ихъ безчисленными, частью весьма важными производными.

Нѣкоторые изслѣдователи не удовлетворялись этимъ методомъ толкованія Кекуле и находили нужнымъ производить въ немъ измѣненія. Не входя въ подробный разборъ мотивовъ, руководившихъ этими преобразователями, укажемъ лишь, что Ладенбургъ¹⁾, вмѣсто шестиугольной схемы бензола, считалъ болѣе цѣлесообразной для выраженія его химическихъ свойствъ такъ называемую призмovou, а Клаусъ²⁾—діагональную формулу. Нижеслѣдующія схемы могутъ служить для поясненія сказаннаго:



Споръ объ этомъ вопросѣ затянулся до послѣдняго времени. Укажемъ,

¹⁾ См. Ver. 2,140 и его сочиненіе: *Theorie der aromatischen Verbindungen*.—Альбертъ Ладенбургъ родился въ Мангеймѣ 2 іюля 1842 г. Онъ обогатилъ органическую химію многими замѣчательными экспериментальными изслѣдованіями, существенно способствовавшими изученію органическихъ соединеній кремнія, производныхъ бензола и, въ особенности, дериватовъ пиридина и пиперидина (см. спец. ист. органич. химіи). Его книга „*Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten 100 Jahren*“ (1-ое изд. 1869, 2-ое изд. 1887) пользуется заслуженной репутацией серьезнаго историческаго труда. Ладенбургъ состоитъ редакторомъ химическаго отдѣла изданія Тревендта: „*Encyclopädie der Naturwissenschaften*“ и занимаетъ (съ 1890 г.) кафедру химіи въ Бреславлѣ. До 1890 г. онъ состоялъ профессоромъ въ Кенигсбергѣ и Киѣ.

²⁾ См. его сочиненіе: „*Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie*“ (1867). Ад. Клаусъ родился 6 іюля 1840 г., былъ ученикомъ Кольбе и Вѣлера и состоитъ профессоромъ при фрейбургскомъ (въ Б.) университетѣ. Его экспериментальныя работы относятся главнымъ образомъ къ области органической химіи, различныя отдѣлы которой из-

между прочимъ, что А. Байеръ¹⁾, основываясь на своихъ прекрасныхъ изслѣдованіяхъ надъ гидрофталевыми кислотами и проч., былъ склоненъ отрицать достовѣрность всѣхъ вышеприведенныхъ гипотезъ относительно конституціи бензола, тогда какъ Клаусъ²⁾ не безъ основанія полагалъ, что выводы Байера вполне согласуются съ его взглядомъ. Въ послѣднее время Байеръ дѣйствительно призналъ³⁾, что формула бензола, предложенная Клаусомъ, больше всѣхъ другихъ соответствуетъ фактамъ и даже такимъ, которые не могутъ быть согласованы съ гипотезами Кекуле и Ладенбурга.

На новѣйшихъ попыткахъ толкованія конституціи бензола, нафталина, хинолина и проч. мы останавливаться не будемъ и ограничиваемся лишь указаніемъ на нихъ⁴⁾.

При всемъ томъ слѣдуетъ признать, что ученіе Кекуле, хотя и не даетъ вполне совершеннаго представленія о конституціи бензола, тѣмъ не менѣе оказалъ весьма плодотворнымъ: оно открыло широкое поле для изслѣдованія многочисленныхъ ароматическихъ соединений и надолго наложило своеобразную печать на научныя работы большинства химиковъ.

Понятіе «ароматическія соединенія» получило въ послѣднее время значительное расширеніе благодаря выявившейся близости отношеній пиридина, хинолина, изохинолина и ихъ производныхъ къ бензолу и нафталину. Усердіе, обнаруженное изслѣдователями при изученіи этихъ азотосодержащихъ тѣлъ съ ихъ безчисленными дериватами, все болѣе возрастало въ той мѣрѣ, какъ подозрѣвалась, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и доказывалась внутренняя связь между названными тѣлами и растительными алкалоидами. Кернеръ первый высказалъ ту важную мысль, что пиридинъ долженъ быть разсмотрѣнъ какъ бензолъ, въ которомъ одинъ метиль (СН)^{'''} замѣненъ трехатомнымъ азотомъ⁵⁾. Слѣдствія, протекавшія отсюда для производныхъ пиридина,

слѣдованы имъ въ систематическомъ порядкѣ (таковы, напр., производныя хинолина, жирароматическіе кетоны и проч.). Его возрѣванія на текущіе вопросы химической науки высказаны и защищены имъ въ многочисленныхъ сочиненіяхъ и статьяхъ теоретическаго характера (Ср. его „Grundzüge der modernen Theorie in der organischen Chemie“ (Freiburg 1871) и Journ. für pr. Chemie съ 1888 года).

¹⁾ Ann. Chem. 245, 103 и слѣд.; 251, 257; 258, 1 и 45.

²⁾ Journ. pr. Chem. (2) 37, 455.

³⁾ Ann. Chem. 269, 177.

⁴⁾ Кромѣ трудовъ, цитированныхъ въ примѣч. на предыдущей страницѣ, ср. въ особенности Ad. Claus, Journ. pr. Chem. (2) 48, 576; 49, 505. W. Marckwald, Ann. Chem. 274, 331. Brühl, Journ. pr. Chem. (2) 49, 201. E. Bamberger, Ann. Chem. 257, 1.

⁵⁾ Первое обнаруженіе этого взгляда исходитъ отъ Девара (Zeitschrift Chem. 1871, стр. 117).

подобно заключениямъ, выведеннымъ изъ структуры бензола, являлись предметомъ безчисленныхъ экспериментальныхъ изслѣдованій и теоретическихкихъ обсужденій, продолжающихся по настоящее время. На нѣкоторые важные результаты этихъ изслѣдованій, равно какъ на работы по изученію богатыхъ азотомъ полиазиновъ, будетъ обращено вниманіе въ специальной исторіи органической химіи.

Старанія химиковъ приобрести ясное представленіе о структурѣ бензола и его производныхъ въ самомъ широкомъ смыслѣ слова оказались полезными и для изученія другихъ классовъ тѣлъ, въ особенности аналогично составленныхъ соединеній: фурфурана, тіофена и пиррола, которые, согласно общепринятому взгляду, изображаются замкнутымъ пятиугольникомъ изъ четырехъ атомовъ углерода и одного атома кислорода, сѣры или имида (NH).

Окончательному признанію аналогичности состава названныхъ тѣлъ и болѣе точному опредѣленію понятія «ароматическія соединенія» въ особенности способствовали основательныя изслѣдованія Виктора Мейера ¹⁾ надъ тіофеномъ и его производными ²⁾. По мнѣнію Мейера ³⁾, только по отношенію даннаго тѣла къ азотной и сѣрной кислотѣ, къ брому и хлористымъ соединеніямъ кислотъ (въ присутствіи хлористаго алюминія) можно судить, должно ли оно быть отнесено къ ароматическимъ соединеніямъ или нѣтъ. Здѣсь, слѣдовательно, обращено главное вниманіе на совокупность фактовъ, тогда какъ раньше при опредѣленіи тѣлъ этого класса руководящее вліяніе имѣлъ уже одинъ лишь фактъ кольцеобразнаго соединенія шести углеродныхъ атомовъ.

Въ самое послѣднее время химики ⁴⁾, особенно тщательно изучавшіе вопросъ о конституціи бензола, нафталина, линолина и т. д., склонны допустить, что взаимная связь между углеродными атомами существ-

¹⁾ Викторъ Мейеръ (родился 8 сентября 1848 г., преждевременно скончался 8 августа 1897 г.), работалъ въ Штуттгартѣ, Цюрихѣ и Геттингенѣ, а съ 1889 г. до своей смерти состоялъ профессоромъ химіи въ Гейдельбергѣ. Его обширныя экспериментальныя изслѣдованія надъ нитросоединеніями жирнаго ряда, изонитрозосоединеніями и, наконецъ, тіофеномъ принадлежатъ къ самымъ выдающимся за послѣднее время и значительно расширили кругъ нашихъ свѣдѣній по химіи органическихъ тѣлъ. Выработанный имъ методъ опредѣленія плотности пара оказался особенно удобнымъ для правильнаго примѣненія въ лабораторіяхъ; этотъ же методъ весьма успѣшно былъ примѣненъ самимъ Мейеромъ для разрѣшенія важныхъ теоретическихкихъ вопросовъ. Другія работы Мейера будутъ нами часто упоминаемы въ специальной исторіи настоящаго періода.

²⁾ См. его сочиненіе: „Die Thiophengruppe (Брауншвейгъ 1888).

³⁾ Тамъ же, стр. 276.

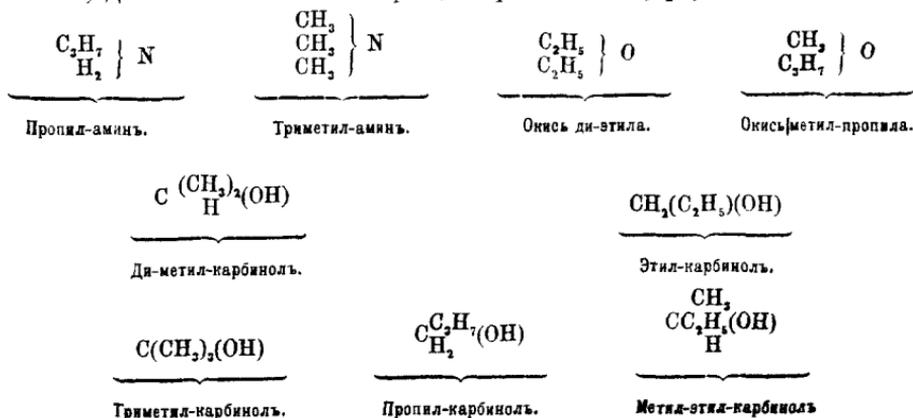
⁴⁾ Ср. въ особенности Ad. Claus, Journ. pr. Chem. (2) 42, 24, 260, 458; 43, 321.

веннымъ образомъ можетъ мѣняться, смотря по метаморфозамъ, претерпѣваемымъ названными тѣлами, такъ что, напр., «центральныя» связи могутъ переходить въ такъ называемыя двойныя и обратно; предполагается, словомъ, обмѣнъ связей. Несмотря на то, что о сущности этого рода связей еще ничего неизвѣстно, тѣмъ не менѣе эти умозрительныя догадки имѣютъ извѣстное значеніе потому, что онѣ способствовали выясненію нѣкоторыхъ интересныхъ фактовъ.

ИЗСЛѢДОВАНИЕ ЯВЛЕНІЙ ИЗОМЕРИИ
НА ОСНОВАНІИ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХЪ ВОЗВРЪНІЙ.

Выше уже было достаточно подробно указано, какое вліяніе оказало изслѣдованіе изомерныхъ отношеній между органическими соединеніями на вопросъ объ ихъ химическомъ строеніи. Въ самомъ дѣлѣ, особенно характернымъ признакомъ того, какъ за послѣднія тридцать лѣтъ разрабатывалась и еще теперь разрабатывается органическая химія, является стремленіе къ нахожденію возможно большаго количества изомеровъ и установленію ихъ структуры. До того, какъ химики заинтересовались производными бензола, объясненіе конституціи метамерныхъ тѣлъ различной группировкой атомовъ въ радикалы считалось вполне достаточнымъ; такимъ именно образомъ толковали рациональный составъ три-метил-аміна, въ отличіе отъ состава его изомера, пропил-аміна. Подобнымъ же образомъ объясняли причину метамеріи окиси ди-этила съ окисью метил-пропила. Наконецъ, тѣмъ же путемъ дошли до объясненія состава вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ, конституція которыхъ была предсказана до ихъ открытія: объяснена была метамерія диметил-карбинола съ этил-карбиноломъ, трп-метил-карбинола съ пропи-л- и изопропил-карбиноломъ, а также съ метил-этил-карбиноломъ ¹⁾ и т. п.

¹⁾ Для поясненія сказаннаго приводимъ рациональныя формулы названныхъ тѣлъ:



Къ такимъ вполнѣ удовлетворительно объясненнымъ случаямъ, съ изученіемъ области ароматическихъ соединений, прибавилась масса новыхъ, которые уже не могли быть приписаны различной группировкѣ атомовъ въ радикалы. Кекуле старался вывести изъ своего ученія о структурѣ бензола объясненіе для одинаковаго строенія его продуктовъ замѣщенія, напр. трехъ ди-бром-бензоловъ, трехъ фенил-ди-карбоновыхъ кислотъ и проч., путемъ предположенія различнаго относительнаго положенія замѣстителей другъ къ другу. Такія соединения названы имъ изомерами по мѣсту. Вопросъ о томъ, какія именно относительныя положенія занимаютъ замѣстители, вступающіе въ бензолъ, или, какъ принято было выражаться, вопросъ объ опредѣленіи химическаго мѣста замѣстителей тщательно изслѣдовался, по инициативѣ Кекуле, многими химиками. Особенно важными работами, значительно способствовавшими рѣшенію сказаннаго вопроса, оказались изслѣдованія Байера надъ конститущіей мезитилена и образующейся изъ него изофталевоѣ кислоты, Грѣбе—надъ нафталиномъ и фталевоѣ кислотой, а Ладенбурга надъ терефталевоѣ кислотой. Названныя и многія другія работы, благодаря остроумнымъ заключеніямъ, изъ нихъ выведеннымъ, съ нѣкоторой достовѣрностью выяснили структуру такъ называемыхъ орто-, пара- и мета-соединеній. Но не было недостатка и въ ошибочныхъ выводахъ: такъ, напр., была неправильно опредѣлена на основаніи теоретическихъ разсужденій конститущія хипона, что давало поводъ къ грубымъ заблужденіямъ до тѣхъ поръ, пока химическія свойства этого тѣла не получили болѣе правильнаго объясненія. Очень важными, въ смыслѣ опредѣленія мѣста замѣстителя, оказались работы Кернера ¹⁾, который ввелъ для этой цѣли непримѣненный до него принципъ.

Изученіе метамерныхъ отношеній у бензольныхъ производныхъ существенно облегчило изслѣдованіе подобныхъ же, но еще болѣе сложныхъ явленій въ области пиридиновыхъ и хинолиновыхъ основаній. Выведенные, на основаніи теоретическихъ разсужденій о структурѣ пиридина, случаи метамеріи пиридин-карбоновыхъ кислотъ и другихъ производныхъ блестящимъ образомъ подтвердились результатами изслѣдованій Вейделя, Скраупа и другихъ. Столь же плодотворными оказались подобныя же разсужденія при изслѣдованіи дериватовъ тиофена, пиррола, индола и другихъ ароматическихъ соединений (напр. полиазиновъ и полиазоловъ).

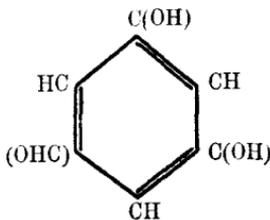
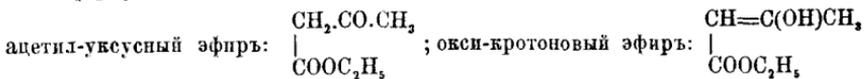
Впрочемъ, достовѣрность, съ которою, казалось, была опредѣлена конститущія метамерныхъ тѣлъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ оставляла же-

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 4, 305.

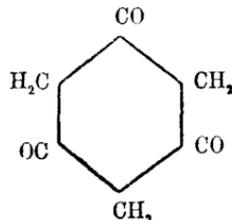
латъ много лучшаго. Знаки, которыми изображалась структура такихъ соединеній, должны были имѣть одно только опредѣленное значеніе; мнѣніе Жерара, что нѣсколько формулъ одновременно могутъ служить выраженіемъ для однихъ и тѣхъ же реакцій, свойственныхъ данному тѣлу, было совершенно оставлено. Между тѣмъ съ теченіемъ времени были собраны наблюденія надъ такими органическими тѣлами, конституція которыхъ, смотря по ихъ химическому характеру, т. е. по обнаруживаемымъ ими реакціямъ, могла съ одинаковымъ удобствомъ выражаться двумя совершенно различными формулами. Ацетил-уксусный эфиръ, напр., по многимъ реакціямъ долженъ быть разсмотрѣнъ какъ тѣло, соотвѣтствующее именно такому названію, по другимъ же реакціямъ онъ представляетъ собою эфиръ окси-кетоновой кислоты. Флороглюцинъ, долгое время и вполне основательно разсматриваемый какъ три-оксibenзолъ, по нѣкоторымъ реакціямъ можетъ быть отмѣченъ и какъ метамерное соединеніе три-карбонила ¹⁾).

Конституція этихъ и другихъ соединеній, напр. изатина, окси-дола, карбостирила, циан-амида и т. д., имѣть, слѣдовательно, двойное значеніе. Какой изъ двухъ возможныхъ формулъ должно быть отдано преимущество, химики, занимающіеся этими вопросами, еще не рѣшили и каждый изъ нихъ держится на этотъ счетъ своего особаго мнѣнія. Байеръ отличаетъ устойчивую модификацію отъ неустойчивой, или такъ называемой псевдоформы; для изатина, напр., формула, содержащая гидроксилъ, соотвѣтствуетъ устойчивой модификаціи; псевдо-изатинъ, напротивъ, не извѣстенъ въ свободномъ видѣ (т. е. не устойчивъ) и существуетъ только въ дериватахъ.

¹⁾ Тавтомерія двухъ названныхъ соединеній можетъ быть пояснена на слѣдующихъ формулахъ:



Флороглюцинъ.



Трикарбонильное соединеніе.

К. Лааръ ¹⁾. тщательно изучавшій эти вопросы, называетъ такого рода явленія тавтомеріей. Общимъ признакомъ такой тавтомеріи является «перемѣна связи или мѣста водородныхъ атомовъ», чему нагляднымъ примѣромъ можетъ служить простѣйшій случай тавтомеріи, представляемый цианистымъ водородомъ. Химическому характеру этого соединения соответствуетъ съ одной стороны структурная формула $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, а съ другой—формула: $\text{C}=\text{N}-\text{H}$, въ которой углеродъ дѣйствуетъ только двумя атомностями; водородный атомъ по первой формулѣ связанъ съ углеродомъ, по второй—съ азотомъ. Лааръ воображаетъ колебательное состояніе внутри цианистоводородной молекулы, въ силу котораго водородный атомъ занимаетъ то одно, то другое мѣсто; онъ предполагаетъ, слѣдовательно, возможность одновременнаго существованія обѣихъ модификацій. Въ виду того, что всѣ случаи тавтомеріи могутъ быть сведены къ измѣненію способа взаимной связи между атомами углерода, азота, кислорода и атомомъ водорода, вмѣсто этого неопредѣленнаго термина В. Мейеромъ предложень лучшій—десмотропія.

Такимъ образомъ мы имѣемъ случаи, гдѣ конституція одного и того же соединения можетъ быть выражена двумя на видъ одинаково обоснованными структурными формулами. Но бываютъ и обратные случаи метамерія, когда два совершенно различныхъ химическихъ соединения одинаковаго состава могутъ быть выражены одной и тою же структурной формулой. І. Вислиценусъ ²⁾ первый установилъ такую идентичность структуры для двухъ различныхъ тѣлъ—бродильно-молочной и пара-молочной кислоты ³⁾. Для объясненія такого рода метамеріи структурная теорія оказывается уже недостаточной. Дальнѣйшими примѣрами метамеріи того же рода могутъ служить кислоты: кротоновая и изокротоновая.

¹⁾ Ber. 18,648; 19,730.

²⁾ Іоаннъ Вислиценусъ родился 24 іюня 1835 г. въ Маломъ Эйхштеттѣ, близъ Кверфурта. До 1872 г. онъ преподавалъ химію въ Цюрихѣ, съ 1871 по 1885 г.—въ Вюрцбургѣ, а съ 1885 г. онъ занимаетъ кафедру химіи и завѣдуетъ первой университетской лабораторіей въ Лейпцигѣ. По смерти Штрекера, котораго онъ замѣстилъ въ Вюрцбургѣ, онъ издалъ его учебникъ химіи въ переработанномъ видѣ. Его экспериментальныя изслѣдованія, обнародованныя большей частью въ „Annalen der Chemie“, касаются почти исключительно органической химіи, въ исторіи которой его имя занимаетъ выдающееся мѣсто. Его особенно важныя работы надъ молочными кислотами привели его уже въ 1873 г. къ заключенію, что причину различія двухъ изъ нихъ слѣдуетъ искать въ пространственномъ расположеніи атомовъ въ молекулѣ. Его умозрительныя спекуляціи надъ геометрической изомеріей, принадлежащія новѣйшему времени, упомянуты выше.

³⁾ Ann. Chem. 167,343.

фумаровая и малеиновая, мезаконовая и цитраконовая. Вислиценусъ назвалъ этотъ родъ метамеріи геометрической изомеріей, а Михаель, тоже долго изучавшій эту область, назвалъ ее аллоизомеріей. Въ последнее время эти явленія названы стереоизомеріей, а вся сильно развивающаяся область науки, занимающаяся ихъ изученіемъ,—стереохиміей. I. Вислиценусъ ¹⁾ воспользовался для объясненія явленій этого рода гипотезой Вантъ-Гоффа и Ле-Беля ²⁾. Эта гипотеза, предназначенная для объясненія оптической активности изомерныхъ тѣлъ, воображаетъ центръ тяжести углероднаго атома помѣщеннымъ въ серединѣ тетраэдра, а четыре сродства этого атома—направленными къ четыремъ угламъ тетраэдра. Когда два углеродныхъ атома взаимно связываются, теряя при этомъ по одной единицѣ сродства, то оба эти атома образуютъ, по мнѣнію Вантъ-Гоффа, а за нимъ и Вислиценуса, одну общую ось, около которой они могутъ быть вращаемы въ противоположныя направленія; при двойной или тройной связи атомовъ возможность такого вращенія исчезаетъ. Вислиценусъ вложилъ эту гипотезу въ основу своихъ возрѣній и руководствовался ею при своихъ новѣйшихъ экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ. Кромѣ того онъ предположилъ, что при вращеніи системы углеродныхъ атомовъ, соединенныхъ простою связью, дѣйствуютъ «еще особыя направляющія силы, такъ называемыя энергіи сродства», опредѣляющія относительное положеніе атомовъ въ пространствѣ. При помощи всѣхъ этихъ гипотетическихъ предположеній Вислиценусъ надѣялся «опредѣлять экспериментальнымъ путемъ пространственное расположеніе атомовъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ».

Теорія, принимающая въ расчетъ несимметричныя углеродныя атомы, дѣйствительно подтвердилась многочисленными и вѣскими наблюденіями. Прежде всего замѣчательнъ тотъ фактъ, что всѣ оптически дѣятельныя органическія соединенія, поскольку ихъ конституція является установленной, содержатъ одинъ или нѣсколько несимметричныхъ углеродныхъ атомовъ. Наблюденія надъ кислотами виноградной, яблочной, миндальной, молочной и другими тѣлами въ достаточной мѣрѣ подтверждаютъ названную теорію. Путь, указанный Пастеромъ ³⁾ и имъ

¹⁾ Ср. „Die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen“ (Лейпцигъ 1887) и „Tageblatt der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden“ (1887).

²⁾ Ср. сочиненіе Вантъ-Гоффа: „Dix années dans l'histoire d'une théorie“ (1887). Вантъ-Гоффъ впервые изложилъ свою идею въ книгѣ: „La chimie dans l'espace“ (1873), переведенной (1874) и на нѣмецкій языкъ (новое изд. перевода появилось въ 1894 г.).—Ле-Бель обнародовалъ ту же гипотезу, независимо отъ Вантъ-Гоффа, въ Bull. Soc. Chim. (2) 22,337.

³⁾ „Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels“ (1860, 1861).

же столь успѣшно примѣненный для выдѣленія дѣятельныхъ модификацій изъ недѣятельныхъ, употреблялся съ тѣхъ поръ во множествѣ случаевъ и всюду сопровождался одинаково успѣшными результатами. Особенно плодотворными оказались спекуляціи такого рода въ области сахаристыхъ веществъ, считавшихся до недавняго прошлаго столь недоступными въ химическомъ отношеніи; изученіемъ послѣднихъ наука обязана блестящимъ изслѣдованіямъ Э. Фишера ¹⁾.

Далѣе, тѣ виды изомеріи, которые найдены Ад. Байеромъ при его весьма важныхъ изслѣдованіяхъ ²⁾ надъ гидрированными фталевыми кислотами, тоже являются въ высшей степени замѣчательнымъ подтвержденіемъ теоріи несимметричнаго углерода въ «кольцеобразныхъ» соединеніяхъ.—Особенно важные результаты дали изслѣдованія надъ изомеріями соединеній, содержащихъ углеродъ съ такъ называемой двойной связью. Предпринятая, съ цѣлью выясненія этихъ явленій, И. Вислиценусомъ и его учениками ³⁾ изслѣдованія надъ кислотами fumarовой и малеиновой, кротоновой и изокротоновой, ангеликовой и тиглиновой и надъ галойдными производными тѣхъ же кислотъ дали весьма поразительные результаты, которые, однако, въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказались не соответствующими теоріи. Получены даже такія противорѣчивыя данныя, которыя подвергаютъ сомнѣнію нѣкоторыя весьма важныя теоретическія положенія, какъ можно убѣдиться изъ возраженій, представленныхъ А. Михаелемъ ⁴⁾ и другими изслѣдователями ⁵⁾.

Идея объясненія нѣкоторыхъ случаевъ изомеріи различнымъ геометрическимъ положеніемъ атомовъ дѣйствовала весьма возбуждающимъ образомъ и привела къ открытію многихъ, до тѣхъ поръ незамѣченныхъ отношеній между изомерными тѣлами. Укажемъ, между прочимъ, на изслѣдованія надъ толан-дихлоридами, бутиленами, изомерными коричными кислотами, кислотами эруковой и брассидиновой и алкилированными янтарными кислотами ⁶⁾.—Для объясненія нѣкоторыхъ явленій, не согласуемыхъ съ теоріей, въ послѣдніе годы придумано множество умозрительныхъ спекуляцій, изъ которыхъ заслуживаютъ упоминанія идеи В. Мейера и Рикке ⁷⁾ о конституціи углероднаго атома и «динамическая гипотеза» нѣкоторыхъ изомерій К. А. Бишоффа ⁸⁾.

¹⁾ Ber. 23,2114; 24,3897. Ср. и другія литературныя данныя по этому предмету въ спец. ист. органич. химіи.

²⁾ Ann. Chem. 245,103; 251,257; 256,1; 258,1,145; 266,169; 269,145.

³⁾ Кромѣ выше цитированнаго труда Вислиценуса см. Ann. Chem. 246,53; 248,1 и 281; 250,224.

⁴⁾ Ср. главнымъ образомъ Journ. pr. Chem. (2) 46,400 и слѣд. и раньше.

⁵⁾ Skraup, Wien. Mon. 12.119. Anschütz, Ann. Chem. 254,175.

⁶⁾ См. спеціальную исторію органической химіи.

⁷⁾ Ber. 21,951.

⁸⁾ Ber. 23,1467.

Всѣ эти стремленія являются слѣдствіемъ неподлежащаго уже болѣе сомнѣнію факта существованія «химико-геометрическихъ» изомерій. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ были произведены подобныя же наблюденія надъ различными соединеніями азота и были сдѣланы попытки объяснить эти изомеріи пространственными отношеніями, конфигураціей азотнаго атома.

Такого рода изомеріи замѣчены главнымъ образомъ у тѣхъ соединений, которые содержатъ азотъ, соединенный съ углеродомъ двойною связью въ формѣ $=C=N$. Главными основами, на которыхъ зиждется формулированная Вернеромъ и Гантчемъ ¹⁾ теорія изомерій азотныхъ соединений, являются работы В. Мейера и Ауверса, также Бекмана и, въ особенности, А. Гантча надъ оксимами альдегидовъ и кетоновъ, равно какъ относящіяся къ новѣйшему времени изслѣдованія послѣдняго надъ гидразонами и карбо-ди-имидами. Нельзя отрицать, что многіе случаи изомерій дѣйствительно нашли удовлетворительное объясненіе въ предположеніи различныхъ пространственныхъ отношеній между атомами углерода и азота.

Вопросъ о томъ, дѣйствительно ли пространственное расположеніе атомовъ внутри молекулы соотвѣтствуетъ предположеннымъ вышеназванными изслѣдователями конфигураціямъ, нельзя разрѣшить съ достовѣрностью, такъ какъ вообще доказательства въ пользу подобныхъ предположеній невозможны. Связанныя съ этими предположеніями надежды на приобрѣтеніе болѣе нагляднаго представленія о способѣ расположенія мельчайшихъ частицъ внутри соединенія во всякомъ случаѣ были преувеличены. Хотя критика, какъ уже было указано, въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ и приступала къ разбору геометрическихъ изомерій ²⁾, но отъ этихъ попытокъ до полнаго уясненія стереохимическихъ теорій еще далеко ³⁾. Для исторически объективнаго сужденія о стереохимии.

¹⁾ Ber. 23,1 и 1243. Касательно другихъ литературныхъ данныхъ см. Grundriss der Stereochemie Гантча. Сущность этой теоріи выражена на стр. 106 названной книги въ слѣдующихъ словахъ: „геометрическая изомерія азотныхъ соединений... основана, выражаясь словами ученія объ атомности, на томъ, что три атомности азота въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ не лежатъ въ одной плоскости“.

²⁾ Особенно энергично оспаривалъ основательность стереохимическихъ воззрѣній на изомерные оксими Ад. Клаусъ (ср. Journ. pr. Chem. (2) 44,312; 45,1 и 556; 46,544.

³⁾ Наглядное представленіе объ успѣхахъ, достигнутыхъ стереохимическими теоріями, даетъ Grundriss der Stereochemie Гантча (Бреславль 1893). Ср. также соч. Ауверса: Die Entwicklung der Stereochemie (Гейдельбергъ 1890) и, наконецъ, издающійся въ весьма обширныхъ размѣрахъ Handbuch der Stereochemie К. А. Бишоффа (при сотрудничествѣ П. И. Вальдена).

для безпристрастнаго разбора ея теорій и относящихся къ нимъ фактовъ время еще не наступило, ибо это учение пока еще находится въ періодъ ранняго развитія.

ВЫРАБОТКА ВАЖНЫХЪ МЕТОДОВЪ ИЗСЛѢДОВАНІЯ ХИМИЧЕСКОЙ КОНСТИТУЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Изъ вышензложеннаго слѣдуетъ, что тщательное изученіе явленій изомеріи существеннымъ образомъ способствовало развитію органической химіи. Эта, именно, группа явленій больше всякой другой двигала впередъ вопросъ о химической конституціи, такъ какъ попытки установленія послѣдней для изомерныхъ тѣлъ совпадали со стремленіями разыскать причины изомеріи. Методы, примѣнявшіеся за послѣднія десятилѣтія къ изслѣдованію раціональнаго состава органическихъ соединеній, выработались большей частью изъ уже раньше употреблявшихся. Пути, ведшіе къ намѣченнымъ цѣлямъ, были указаны подготовительными работами Либиха, Вѣлера, Бунзена, Кольбе, Франкланда, Дюма, Вилліамсона, Жерара, Гофмана, Вюртца и др.

СИНТЕТИЧЕСКІЕ МЕТОДЫ.

Наименѣе разработаннымъ въ то время былъ методъ опредѣленія конституціи соединеній путемъ искусственнаго полученія ихъ изъ тѣлъ болѣе простаго состава. Послѣ того, какъ Вѣлеръ обнаружилъ свое замѣчательное наблюденіе надъ образованіемъ мочевины изъ элементовъ и указалъ такимъ образомъ полный синтезъ названнаго соединенія, проходили цѣлые годы, не отмѣченные никакими успѣшными работами въ этомъ направленіи. Ссылаясь на специальную исторію органической химіи, мы ограничимся здѣсь лишь указаніемъ на болѣе важныя, относящіяся къ пятому десятилѣтію нашего вѣка, открытія Кольбе (синтезъ уксусной кислоты) и Франкланда (полученіе углеводовъ изъ тѣлъ менѣе сложнаго состава).

Синтетическія изслѣдованія приобрѣтали съ тѣхъ поръ все большее значеніе ¹⁾ и, дѣйствительно, конституція многихъ органическихъ тѣлъ впервые могла быть опредѣлена съ достовѣрностью лишь путемъ ихъ искусственнаго полученія. Такъ, напр., раціональный составъ уксусной

¹⁾ Химическая литература обладаетъ съ 1889 года прекраснымъ, построеннымъ на историческихъ основахъ, систематическимъ руководствомъ къ синтезу; это именно трудъ К. Эльбса: *Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen.*

кислоты были установлены на основаніи ея полученія изъ метильныхъ соединений,—изъ ціанистаго метила и метиль-натрія; конституція углеводородовъ опредѣлялась ихъ синтезомъ изъ галогидныхъ алкиловъ съ цинкомъ или натріемъ, конституція кетоновъ—изъ ихъ образованія отъ взаимодѣйствія хлоридовъ кислотъ съ цинкъ-алкилами; истинный составъ оксикислотъ былъ выясненъ благодаря способу полученія ихъ изъ альдегидовъ или кетоновъ и ціанистаго водорода, равно какъ изъ фенолатовъ и углекислоты; натріевыя производныя нѣкоторыхъ кислотныхъ эфировъ, каковы ацет-уксусный и малоновый, повели къ цѣлому ряду синтетическихъ реакцій и вмѣстѣ съ тѣмъ къ открытію новыхъ тѣлъ ¹⁾.

Во всѣхъ отдѣлахъ обширной химико-органической области приходится отмѣчать великіе успѣхи синтетическихъ методовъ. Значеніе послѣднихъ должно быть измѣряемо не количествомъ вновь полученныхъ тѣлъ, а ихъ важностью въ смыслѣ опредѣленія химической конституціи органическихъ соединений. Особенно цѣнными въ этомъ отношеніи оказались синтезы, выведенные путемъ такъ называемой конденсаціи. Со времени обнародованія изслѣдованій Байера, конденсаціей обыкновенно называютъ тѣ процессы, при которыхъ нѣсколько однородныхъ или разнородныхъ молекулъ, выдѣляя воду, соединяются такимъ образомъ, что ихъ углеродные атомы взаимно связываются. Классическимъ примѣромъ такого рода процесса является уже раньше наблюденное превращеніе ацетона подъ вліяніемъ сѣрной кислоты въ окись мезитила или форонъ, а затѣмъ—въ мезитилень. Подобныя же реакціи наблюдались и у другихъ кетоновъ, равно какъ у альдегидовъ; для примѣра укажемъ на конденсацію ацетальдегида—самого по себѣ—въ кротоновый, а съ бензальдегидомъ—въ коричный альдегидъ. Эти и другіе процессы образовали собою переходъ отъ насыщенныхъ соединенийъ къ ненасыщеннымъ и вмѣстѣ съ тѣмъ пролили свѣтъ на конституцію послѣднихъ.

Реакція, найденная Перкиномъ и названная его именемъ, будучи основана на конденсаціи альдегидовъ съ жирными кислотами, дала начало весьма важнымъ изслѣдованіямъ (Фиттига, Клайсена и др.) и способствовала также уясненію рациональнаго состава ненасыщенныхъ кислотъ.

Обстоятельному изслѣдованію явленій конденсаціи посвятилъ все свое вниманіе Адольфъ фонъ-Байеръ ²⁾, пользовавшійся сотрудниче-

¹⁾ Относительно этого и другихъ указанныхъ здѣсь синтезовъ см. специальную исторію органической химіи.

²⁾ Адольфъ фонъ-Байеръ родился 30 ноября 1835 г. въ Берлинѣ, былъ ученикомъ Бунаена и Кекуле и подъ ихъ возбуждающимъ вліяніемъ посвятилъ себя всецѣло органической химіи, которую обогатилъ массой прекрасныхъ и въ высшей степени важныхъ работъ. Его неутомимыя изслѣдованія надъ процессами конденсаціи

ствомъ своихъ многочисленныхъ учениковъ (Э. и О. Фишеръ, Пехманнъ, Кёнигсъ, Кноррь, Э. Бамбергеръ, Пааль и др.). Далѣтъмъ же вопросомъ усердно занялись Кекуле, Фиттигъ, Ладенбургъ, В. Мейеръ, Гантчъ, Клайсенъ, Грэбе и Либерманъ, Перкинъ и вообще всѣ химики, занимающіеся въ новѣйшее время органической химіей, такъ что изученіе явленій конденсаціи даже нѣкоторымъ образомъ наложило характерный отпечатокъ на органическую химію послѣдняго времени. Усердіе въ производствѣ синтезовъ этого рода особенно усилилось съ тѣхъ поръ какъ дознано было, что химическіе процессы, совершающіеся въ растительномъ организмѣ, именно образованіе углеродистыхъ соединеній изъ углекислоты, воды и амміака, основаны главнымъ образомъ на конденсаціи. Въ исторіи органической химіи сохранились нѣкоторые результаты тѣхъ стремленій, которыя были направлены къ подражанію такимъ природнымъ процессамъ, или, по крайней мѣрѣ, къ искусственному полученію растительныхъ веществъ изъ тѣлъ менѣе сложнаго состава; такъ, напримѣръ, были получены синтетически важнѣйшія, большей частью извѣстныя съ прежнихъ временъ, растительныя кислоты: щавелевая—изъ угольной, янтарная—изъ этилена, яблочная и винная—изъ янтарной, а лимонная—изъ ацетона, который, подобно этилену, могъ быть полученъ непосредственно изъ элементовъ.

Всѣ эти и многія другія наблюденія надъ искусственнымъ образованіемъ кислотъ, встрѣчающихся въ растительныхъ и животныхъ организмахъ (изъ послѣднихъ назовемъ кислоты — хелидоновую, вульпиновую и мочевую), способствовали болѣе правильному опредѣленію химической конституціи названныхъ тѣлъ, чѣмъ это было возможно до тѣхъ поръ.

Подобнымъ же образомъ, на основаніи синтеза, можно было вывести вѣрныя заключенія касательно рациональнаго состава растительныхъ пигментовъ и другихъ тѣлъ того же происхожденія, каковы, напримѣръ, ализаринъ, цурпуринъ, индиговая сѣнь, кумаринъ, ванилинъ и др. Съ такимъ же успѣхомъ разрѣшена чрезвычайно важная задача искусственнаго полученія сахаровъ и растительныхъ алкалоидовъ: достаточно указать на выдающіяся изслѣдованія Э. Фишера надъ углеводами и на удачный синтезъ конина, найденный Ладенбургомъ¹⁾. Можно съ

привести его къ особенно цѣннымъ результатамъ, съ которыми мы часто будемъ встрѣчаться въ спеціальной исторіи органической химіи. Изъ его лабораторіи вышли извѣстныя работы Грэбе и Либермана—надъ ализариномъ, Э. и О. Фишеровъ — надъ розанилиномъ и ми. др. Учебная дѣятельность Байера началась съ 1860 г., когда онъ принялъ доцентуру въ Берлинѣ и состоялъ при мѣстной промышленной академіи; съ 1872 г. онъ работалъ въ Страсбургѣ, а съ 1875 г. — въ Мюнхенѣ, гдѣ нашель себѣ обширный кругъ дѣятельности по завѣдыванію лабораторіей, построенной по его же проекту.

¹⁾ Ср. спеціальную ист. органической химіи.

положительностью утверждать, что ясное представление о химической конституции этих и других мало доступных классов тѣлъ, ближайшій составъ которыхъ еще не совсѣмъ изслѣдованъ, будетъ получено не раньше, чѣмъ найденъ будетъ способъ искусственнаго построения этихъ тѣлъ изъ веществъ менѣе сложнаго состава и уже установленной структуры; исторія синтеза органическихъ соединенийъ уже неоднократно подтверждала справедливость такого положенія.

Химическій характеръ органическихъ тѣлъ въ каждомъ частномъ случаѣ является въ высшей степени важнымъ вспомогательнымъ средствомъ для опредѣленія ихъ конституціи и. соотвѣтственно этому, съ самаго начала расцвѣта органической химіи на него обращалось особенное вниманіе. Постараемся отмѣтить въ краткихъ чертахъ нѣкоторые болѣе важные методы, служившіе за послѣднія десятилѣтія для опредѣленія конституціи органическихъ соединенийъ на основаніи ихъ химическаго характера,—ихъ разложеній и превращеній.

Общій принципъ, свойственный всѣмъ этимъ методамъ, въ противоположность синтетическимъ, заключается въ томъ, что сначала изслѣдуютъ продукты, полученные путемъ химическихъ превращеній испытуемаго тѣла, и изъ нихъ уже судятъ о конституціи первоначальнаго соединенія. При многихъ превращеніяхъ сфера химическаго вліянія ограничивается лишь нѣкоторыми элементами или атомными группами, связанными съ углеродомъ, а самъ углеродный остовъ остается безъ измѣненія, при многихъ же другихъ—выдѣляется углеродъ въ формѣ углекислоты, окиси углерода или веществъ болѣе сложнаго состава. Для болѣе подробно изслѣдованныхъ классовъ тѣлъ найдены специфическія реакціи, дающія возможность опредѣлять, относится ли данное, доселѣ неизвѣстное, соединеніе къ той или другой группѣ. Въ послѣднее время обращено особенное вниманіе на усовершенствованіе реакцій этого рода. Чтобы отмѣтить лишь нѣкоторые изъ множества успѣшныхъ результатовъ, достигнутыхъ въ этомъ направленіи, укажемъ на то, что пятихлористымъ фосфоромъ, равно какъ уксуснокислымъ ангидридомъ и іодистымъ водородомъ пользуются какъ превосходными средствами для рѣшенія вопроса, содержится ли въ данномъ органическомъ соединеніи гидроксильная группа и какую именно функцію она выполняетъ. Далѣе, типическими реакціями являются: превращеніе нитросоединеній въ амидныя, превращеніе послѣднихъ въ оксипроизводныя путемъ соотвѣтствующаго окисленія или возстановленія, переходъ ціанидовъ въ карбоновыя кислоты, углеводовъ—въ кислоты, амидосоединеній—въ діазосоединенія и т. д.; эти реакціи, надлежащимъ образомъ выполненныя, весьма быстро вели къ опредѣленію конституціи названныхъ тѣлъ. Наконецъ, заслуживаетъ еще упоминанія

прекрасный методъ, ведущій къ доказательству присутствія карбонильной группы при помощи гидроксил-амина или фенил-гидразина (В. Мейеръ, Э. Фишеръ).

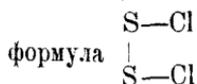
Всѣ здѣсь указанные и многія другія реакціи имѣютъ цѣлью выяснитъ роль элементарныхъ атомовъ и сложныхъ радикаловъ въ органической молекулѣ, дабы этимъ путемъ отчасти разрѣшить вопросъ о конституціи послѣдней. Въ безчисленномъ множествѣ случаевъ эта цѣль вполне достигнута. Примѣняемые для той же цѣли процессы разложенія органическихъ тѣлъ, переходящихъ при этомъ въ тѣла съ меньшимъ количествомъ углерода, практикуются въ безчисленномъ множествѣ формъ и намъ поэтому остается лишь указать на принципиальную сторону этого метода. Этотъ путь диаметрально противоположенъ синтетическому: помощью синтеза опредѣляется конституція органическаго тѣла изъ конституціи его составляющихъ, тогда какъ названнымъ путемъ мы выводимъ соотвѣтствующее заключеніе изъ изученія менѣе сложныхъ продуктовъ разложенія даннаго тѣла. Чтобы ограничиться нѣсколькими примѣрами, укажемъ на весьма важные выводы, сдѣланные Байеромъ изъ процессовъ разложенія производныхъ мочевоы кислоты на тѣла менѣе сложнаго состава; опредѣленная имъ такимъ путемъ конституція названныхъ тѣлъ впоследствии подтвердилась ихъ синтезомъ. Далѣе, укажемъ на замѣчательныя изслѣдованія надъ разложеніемъ ацет-укуснаго эфира, — которыя, идя рука объ руку съ синтезомъ послѣдняго, окончательно выяснили его конституцію (Франкландъ, Гейтеръ, Вислиценусъ и др.). Кроме того заслуживаетъ упоминанія столь часто наблюдаемое выдѣленіе угольной кислоты, муравьиной и т. п. изъ органическихъ веществъ, продукты разложенія которыхъ даютъ возможность судить объ ихъ рациональномъ составѣ. Наглядными примѣрами того, какъ подобнаго рода изслѣдованія сильно двигали впередъ вопросъ о химической конституціи, могутъ служить процессы превращенія (путемъ окисленія) многочисленныхъ соединений, каковы кетоны, хинолиновыя основанія, нафталиновыя производныя, равно какъ соединенія ненасыщенныя; и въ данномъ случаѣ намъ приходится сослаться на специальную исторію органической химіи.

Благодаря вышеуказаннымъ стремленіямъ, благодаря всеобщему примѣненію разныхъ научныхъ методовъ, укоренившихся въ органической химіи, вопросъ о рациональномъ составѣ углеродистыхъ соединений сталъ ближе къ своему разрѣшенію.

Главные теченія въ области общей химіи за послѣднія тридцать лѣтъ.

Ученіе о емкости насыщения элементовъ, игравшее столь важную роль въ развитіи органической химіи, не нашло столь же быстрого и всесторонняго примѣненія въ химіи неорганической. Выше было указано, что Одлингъ уже въ 1854 г. примѣнилъ введенное Франкландомъ понятіе объ атомности къ окисламъ многихъ элементовъ, оставаясь однако на почвѣ ученія о типахъ; послѣ него разные изслѣдователи пытались перенести на неорганическія соединенія тѣ воззрѣнія, которыя столь быстро укрѣпились въ химіи органической относительно сцѣпленія углеродныхъ атомовъ между собою и съ другими элементами; эти идеи они старались проводить какъ въ учебникахъ химіи, такъ и въ разныхъ статьяхъ, публиковавшихся по случаю какого-либо экспериментальнаго изслѣдованія. Эти воззрѣнія оказались весьма цѣлесообразными въ смыслѣ систематизаціи неорганическихъ соединеній: элементы распредѣлялись по группамъ, соотвѣтственно атомности, приписанной каждому изъ нихъ,—и общей связью между элементами, отнесенными къ одной и той же группѣ, являлась ихъ одинаковая емкость насыщения. Такъ, уже Франкландъ относилъ къ одной группѣ азотъ, фосфоръ, мышьякъ и сурьму на томъ основаніи, что всѣ они обладаютъ одинаковой способностью функционировать въ качествѣ трех- и пятиатомныхъ элементовъ. Къ группѣ углерода были причислены кремній, титанъ и цирконій, какъ преимущественно четырехатомные элементы; боръ же, раньше также считавшійся четырехатомнымъ, впоследствии былъ признанъ трехатомнымъ и перенесенъ въ другую группу. Эти и имъ подобныя стремленія, имѣвшія цѣлью установить систематику элементовъ путемъ ихъ распредѣленія, такъ сказать, по химическому достоинству, въ скоромъ времени привели къ установленію весьма важной естественной системы элементовъ.

Вопросъ объ опредѣленіи конституціи неорганическихъ соединений путемъ уясненія, какъ въ тѣлахъ органическихъ, взаимныхъ отношеній между отдѣльными элементами, ихъ составляющими, обсуждался съ гораздо меньшею тщательностью. При тѣлахъ несложнаго состава къ этому вопросу относились вообще слишкомъ легко. Это особенно сказывалось въ тѣхъ произвольныхъ попыткахъ, которыя были направлены къ опредѣленію конституціи неорганическихъ соединений на основаніи выработавшагося представленія, будто атомность элементовъ является неизмѣнной. Такимъ образомъ часто не замѣчали, что химическія свойства тѣлъ вовсе не согласуются съ приписанными имъ структурными формулами: соединенію сѣры съ хлоромъ, напр., приписывалась безъ стѣсненій



, причемъ не обращалось никакого вниманія на тотъ фактъ, что одинъ атомъ сѣры проявляетъ иныя химическія свойства нежели другой; составъ хлорокиси фосфора могъ быть обозначенъ сторонниками постоянной атомности лишь формулой $\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O—Cl} \\ \text{—Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$, которая совершенно неосновательно отличала одинъ хлорный атомъ отъ двухъ другихъ.

Для обозначенія состава болѣе сложныхъ соединений понадобились особыя, весьма стѣснительныя правила. По мнѣнію Вюртца ¹⁾, конституція тѣлъ, богатыхъ кислородомъ, объяснялась большей частью тѣмъ, что кислородные атомы связаны между собою: вспомнимъ про структурную формулу ангидрида іодной кислоты, въ которой семь кислородныхъ атомовъ связывались въ цѣпь, а по концамъ послѣдней располагались два іодныхъ атома, считавшіеся однозначными. Съ вытѣсненіемъ слишкомъ односторонняго предположенія постоянной атомности элементовъ появились и болѣе трезвыя воззрѣнія: вспомнимъ этихъ чисто искусственныхъ попытокъ толкованія; но вѣрные методы для опредѣленія конституціи тѣлъ сложнаго состава въ области неорганической химіи до сихъ поръ почти еще вовсе не выработаны, тогда какъ для соединений органическихъ въ этомъ направленіи достигнуто уже очень многое.

Изъ изслѣдованій послѣднихъ десятилѣтій въ области неорганической химіи самыми плодотворными оказались имѣвшія своимъ предметомъ отдѣльные элементы и, главнымъ образомъ, тѣ изъ нихъ, которые до тѣхъ поръ или вовсе еще не изслѣдовались, или же изслѣдовались лишь очень несовершенно. Такъ были поставлены на ихъ надлежащее мѣсто:

¹⁾ „Leçons de philosophie chimique“, стр 157.

ванадій—работами Роско ¹⁾, ніобъ и танталъ—Мариньякомъ ²⁾, уранъ, золото, молибденъ, титанъ, фторъ и другіе элементы—прекрасными изслѣдованіями Циммермана, Крюсса, Пфордтена, Муассана и др.

Такіе успѣхи могли быть достигнуты лишь путемъ крайне тщательнаго изслѣдованія химическаго характера названныхъ элементовъ; то же самое можно сказать относительно вновь найденныхъ элементовъ, какъ таллій, индій, скандій и германій, которые были изслѣдованы ихъ открывателями самымъ тщательнымъ образомъ.

Всѣ эти изслѣдованія, о которыхъ еще будетъ рѣчь въ специальной исторіи неорганической химіи, имѣли въ виду одну и ту же цѣль,—установленіе химическаго характера, главнымъ образомъ—соединительныхъ отношеній испытываемаго элемента и самое точное опредѣленіе его относительнаго атомнаго вѣса. Кромѣ того стали обращать все больше вниманія на изслѣдованіе физическихъ свойствъ элементовъ. Эти разрозненные свѣдѣнія объ отдѣльныхъ элементахъ были приведены въ систему послѣ того, какъ было дознано съ достовѣрностью, что существуетъ внутренняя зависимость между химическими и физическими свойствами элементовъ съ одной стороны и величинами ихъ атомныхъ вѣсовъ съ другой. Чтобы доказать эту зависимость, естественно прежде всего было необходимо опредѣлить самымъ тщательнымъ образомъ атомные вѣса элементовъ.

Стремленія многихъ изслѣдователей къ возможному совершенствованію методовъ опредѣленія атомныхъ вѣсовъ обнаруживались уже съ давнихъ поръ, еще до того, какъ была дознана важность этого вопроса для систематики элементовъ. Замѣчательныя работы Берцелиуса дополнялись, начиная съ сороковыхъ годовъ, работами Дюма, Мариньяка, Эрмана, Маршана, Пелуза и завершились классическими изслѣдованіями Стаса ³⁾ надъ атомными вѣсами кислорода, хлора, брома.

¹⁾ Роско (Henry E. Roscoe) родился въ 1832 г., былъ ученикомъ Бунзена и состоитъ уже въ теченіе трехъ десятилѣтій профессоромъ химіи въ Манчестерѣ (въ настоящее время при университетѣ Викторіи). Его работы сосредоточены главнымъ образомъ въ области неорганической и физической химіи. Упомянемъ здѣсь объ изданномъ имъ, сообща съ Бунзеномъ, руководствѣ къ фотохимическимъ изслѣдованіямъ.

²⁾ Мариньякъ (J. C. Marignac) родился въ 1817 г. въ Женевѣ, нѣсколько лѣтъ тому назадъ прекратилъ свою учебную дѣятельность, начатую въ 1842 г. въ Женевѣ, и тамъ же умеръ 15 апрѣля 1894 г. Помимо нѣкоторыхъ его изслѣдованій надъ производными нафталина, самыми важными работами его являются тѣ, которые касаются разныхъ частей неорганической химіи вообще и опредѣленія атомныхъ вѣсовъ многихъ элементовъ въ частности. О его жизни и дѣятельности подробно сообщилъ E. Ador: Archives d'és sciences physiques et naturelles, т. 32, стр. 5.

³⁾ Стасъ (Jean Servais Stas) род. въ 1818 г. въ Лѣвенѣ, ум. въ 1891 г. въ

іода, азота, сѣры, серебра и друг. Здѣсь была достигнута наивысшая степень точности, какая только возможна была при наличности средствъ, имѣвшихся въ распоряженіи изслѣдователя. Но такая достоверность относительно величины атомныхъ вѣсовъ простиралась лишь на немногіе элементы, для большинства же другихъ эти величины были приняты крайне неточно. Для поправленія этихъ неточностей очень многое сдѣлано за послѣдніа десятилѣтія ¹⁾.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Гипотеза Прюта, по которой атомные вѣса всѣхъ элементовъ предполагались находящимися въ простомъ отношеніи къ атомному вѣсу водорода, долгое время дѣйствовала подобно ферменту, вызывая одно за другимъ все новыя умозрительныя заключенія касательно взаимной зависимости между элементами и ихъ атомными вѣсами. Эти стремленія все сильнѣе развивались благодаря тому замѣченному факту, что атомные вѣса химически сходныхъ элементовъ или почти одинаковы, или же разнятся между собою на опредѣленную числовую величину. На эту закономерность съ большею или меньшею настоятельностью указывали многіе изслѣдователи въ теченіе почти семидесяти лѣтъ. Для краткости укажемъ лишь на разьясненія по этому вопросу, данныя Дѣберейнеромъ. Л. Гмелиномъ, Петтенкоферомъ, Дюма, Кремерсомъ, Одлингомъ и др. ²⁾. Эти разрозненныя стремленія къ опредѣленію зависимости между атомными вѣсами и природою элементовъ были приведены въ систематическій порядокъ лишь въ послѣднее время.

Въ 1864 г. англичанинъ Нью лэндъсъ ³⁾ и нѣмецкій химикъ Лотаръ Мейеръ ⁴⁾, независимо другъ отъ друга, расположили извѣстное

Брюсселѣ, гдѣ онъ въ продолженіе нѣсколькихъ десятилѣтій состоялъ профессоромъ химіи въ военной школѣ. Его необыкновенныя заслуги въ дѣлѣ опредѣленія атомныхъ вѣсовъ разныхъ элементовъ признаны всѣми. Всѣ его работы опубликованы въ отдѣльныхъ изданіяхъ подъ загл.: „Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques“, „Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques“ и др. Органическая химія и анализъ ядовъ тоже обязаны ему весьма важными изслѣдованіями (см. спец. ист.).

¹⁾ Ср. спец. ист. неорганич. химіи.

²⁾ Ср. Л. Мейеръ: *Moderne Theorien*, стр. 133 (изд. 5-е).

³⁾ *Chem. News* 32,21 и 192. Изъ данныхъ Менделѣва, сообщенныхъ въ его *Основахъ химіи*, слѣдуетъ, что нѣкоторую часть періодическаго закона высказалъ уже въ 1862 г. Шокуртуа (во Франціи).

⁴⁾ Лотаръ Мейеръ родился 19 августа 1830 г., умеръ 29 апрѣля 1895 г. Сначала онъ состоялъ академическимъ преподавателемъ въ Бреславлѣ, Нейштадтѣ-Эберсвальдѣ и Карлсруэ, а съ 1876 г. занималъ кафедру химіи въ Тюбингенѣ. Его первыя эксперимен-

количество элементовъ соответственно величинѣ ихъ атомныхъ вѣсовъ ¹⁾ и при этомъ замѣтили, что слѣдующіе другъ за другомъ элементы обнаруживаютъ на первый взглядъ неправильно мѣняющіяся свойства, между тѣмъ какъ по минованіи извѣстнаго періода химическія и физическія свойства элементовъ начинаютъ напоминать свойства предыдущихъ. а въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже прямо повторяются. Сходные элементы были расположены въ группы или такъ называемыя естественныя семейства, въ отличіе отъ періодовъ, заключавшихъ тѣ элементы, атомные вѣса которыхъ находились въ предѣлахъ между атомными вѣсами двухъ смежныхъ элементовъ одного и того же семейства. Этотъ опытъ расположенія элементовъ по величинѣ ихъ атомныхъ вѣсовъ, съ цѣлью вывести заключенія о зависимости между свойствами элементовъ и ихъ атомными вѣсами, вызвалъ на первыхъ порахъ больше изумленія, нежели сочувствія. Къ попыткѣ Ньюлэндса нѣкоторые относились даже прямо иронически, спрашивая его, не намѣренъ ли онъ съ такимъ же успѣхомъ расположить элементы по начальнымъ буквамъ ихъ названій.

Эти весьма несовершенныя начала въ скоромъ времени, съ 1869 года, когда атомные вѣса нѣкоторыхъ элементовъ были опредѣлены съ большею точностью, были значительно расширены и обработаны Менделѣевымъ ²⁾ и, независимо отъ него, Лотаромъ Мейеромъ ³⁾. Менделѣевъ ⁴⁾ сдѣлалъ весьма смѣлую для того времени попытку располо-

тальныя работы касались вопросовъ химико-физиологическаго характера; позднѣе онъ обратился къ рѣшенію физико-химическихъ задачъ. Результатомъ этихъ занятій было его сочиненіе: *Die modernen Theorien der Chemie* (5-е изд. 1884). Ср. также его Основы теоретической химіи (перев. на русск. яз.). Его вышеназванныя стремленія къ болѣе прочному обоснованію періодической системы элементовъ поощрили его къ тщательной провѣркѣ всѣхъ болѣе или менѣе употребительныхъ данныхъ объ атомныхъ вѣсахъ элементовъ. (Ср. изданный имъ, вмѣстѣ съ К. Зейбертомъ, трудъ: *Die Atomgewichte der Elemente aus den Originalzahlen neu berechnet*. 1883).

¹⁾ Ср. *Moderne Theorien* (1-е изд. 1864).

²⁾ *Zeitschr. Chem.* 1869, 405; подробно: *Ann. Chem., Suppl.* 8, 133.

³⁾ *Suppl.* 7, 354 и новыя изданія его книги *Die Modernen Theorien* п.

⁴⁾ Дмитрій Ивановичъ Менделѣевъ родился въ Тобольскѣ 27 января 1834 г. Окончивъ курсъ въ петербургскомъ педагогическомъ институтѣ онъ въ 1856 г. поступилъ приватъ-доцентомъ въ петербургскій университетъ, гдѣ защитилъ диссертацию „Объ уѣднѣнныхъ объемахъ“ на степень магистра химіи и физики. Въ 1859 г. онъ былъ командированъ за границу, гдѣ пробылъ около двухъ лѣтъ и производилъ изслѣдованія надъ капиллярностью жидкостей, ихъ расширеніемъ и температурой абсолютнаго кипѣнія. Въ 1863 г. онъ былъ назначенъ профессоромъ петербургскаго технологическаго института и въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ дѣятельно занимался техническими вопросами: ѣздилъ на Кавказъ для изученія мѣстной нефти, производилъ сельскохозяйственныя опыты, издавалъ техническія руководства и т. п. Въ 1866 г.

жить элементы соответственно ихъ атомнымъ вѣсамъ, изъ которыхъ далеко еще не всѣ были опредѣлены съ надлежащей достовѣрностью. Этимъ путемъ онъ могъ доказать, что химически сходные элементы, принадлежащія, слѣдовательно, къ одному естественному семейству, слѣдуютъ одинъ за другимъ съ правильною періодичностью. Такимъ образомъ элементы были приведены, какъ принято выражаться, въ естественную систему, которая въ то время, по причинѣ неточности многихъ атомныхъ вѣсовъ, заключала въ себѣ еще много произвольнаго. Но выработанная обоими изслѣдователями основная мысль, что элементы могутъ быть расположены съ одной стороны въ періоды, а съ другой — въ естественныя семейства, далѣе, — что всѣ свойства элементовъ представляютъ періодическія функціи ихъ атомныхъ вѣсовъ, — съ этихъ поръ все болѣе подкрѣплялась многими тщательными изслѣдованіями и подтверждалась всеми изученными для этой цѣли фактами. Сказанное относится главнымъ образомъ къ химической значности элементовъ, ихъ электрохимическому характеру, термохимическимъ и другимъ физическимъ свойствамъ, которые всецѣло находятся въ періодической зависимости отъ величины атомнаго вѣса. Эти стремленія, достойныя особеннаго вниманія, привели къ чрезвычайно важнымъ заключеніямъ и оказались особенно полезными прежде всего для систематики элементовъ.

онъ защитилъ диссертацию: „Изслѣдованіе растворовъ спирта по ихъ удѣльному вѣсу“ на степень доктора химіи. Въ томъ же году онъ занялъ кафедру химіи въ петербургскомъ университетѣ и съ тѣхъ поръ его научная дѣятельность становится столь обширной и разнообразной, что въ краткомъ очеркѣ могутъ быть указаны только его важнѣйшіе труды. Въ 1868—70 гг. онъ издалъ свои „Основы химіи“, гдѣ впервые проведенъ принципъ періодической системы элементовъ. Въ 1871—75 гг. онъ занимался изслѣдованіемъ упругости и расширенія газовъ, результатомъ чего явилось его сочиненіе: „Объ упругости газовъ“. Въ 1876 г. онъ былъ командированъ правительствомъ въ Пенсильванію для осмотра нефтяныхъ мѣсторожденій и на Кавказъ — для изученія экономическихъ условій нефтяного производства и условій добычи нефти, повлекшихъ за собою широкое развитіе нефтяной промышленности въ Россіи. Въ то же время онъ занимался изслѣдованіемъ нефтяныхъ углеводородовъ и разбиралъ вопросъ о происхожденіи нефти. Въ 80-хъ годахъ онъ снова занялся изслѣдованіемъ растворовъ и результатомъ его работъ явилось сочиненіе: „Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу“, выводы котораго нашли себѣ многихъ послѣдователей среди химиковъ всѣхъ странъ. Въ 1888 г. онъ изучалъ на мѣстѣ экономическихъ условія Донецкой каменноугольной промышленности. Въ 1890 г. Менделѣевъ прекратилъ свою учебную дѣятельность при петербургскомъ университетѣ, будучи призванъ правительствомъ къ рѣшенію разныхъ экономическихъ и государственныхъ задачъ. Его научные труды слишкомъ многочисленны и разнообразны, чтобы могли быть перечислены въ краткой замѣткѣ. Полный списокъ ихъ помещенъ въ „Биографическомъ словарѣ с.-петербургскаго университета“.

Дѣло въ томъ, что нѣкоторыя не вполне достовѣрныя величины атомныхъ вѣсовъ могли быть исправлены съ нѣкоторой точностью на основаніи именно періодической системы. Въ самомъ дѣлѣ: такъ какъ каждому элементу принадлежитъ извѣстное мѣсто въ системѣ, то соотвѣтственно этому мѣсту могла быть опредѣлена, между извѣстными границами, числовая величина его атомнаго вѣса. Такимъ образомъ, если для какого-либо элемента былъ извѣстенъ лишь его эквивалентъ, то можно было вывести его атомный вѣсъ на основаніи химическихъ свойствъ, опредѣляющихъ его мѣсто въ естественной системѣ; такой методъ, на примѣръ, былъ успѣшно примѣненъ къ бериллію и индію. Далѣе, если для какого-либо элемента существовало нѣсколько разнорѣчивыхъ данныхъ относительно величины его атомнаго вѣса, то, руководствуясь системой, можно было выбрать наиболѣе подходящую, при чемъ, конечно, требовалась тщательная провѣрка. Этимъ именно путемъ воспользовались для корректуры атомныхъ вѣсовъ молибдена, сурьмы, цезія, теллура и др., и результаты оказались самыми удачными.

Изъ расположенія элементовъ по періодамъ и группамъ были выведены и другія заключенія умозрительнаго свойства, тоже сопровождавшіяся прекраснымъ успѣхомъ. Пробѣлы, имѣвшіеся въ системѣ при ея установленіи и имѣющіеся въ ней и понынѣ, хотя въ меньшемъ количествѣ, предназначены для того, чтобы быть заполненными новыми, до тѣхъ поръ еще неоткрытыми элементами. Менделѣевъ, руководствуясь мѣстомъ этихъ пробѣловъ, попытался не только предсказывать существованіе ненайденныхъ элементовъ и приблизительныя величины ихъ атомныхъ вѣсовъ, но и заранѣе опредѣлить свойства и химическій характеръ неизвѣстныхъ элементовъ и ихъ соединений. Его предсказанія поистинѣ изумительнымъ образомъ оправдались открытіемъ галлія, скандія, германія и установленіемъ свойствъ этихъ вновь открытыхъ элементовъ.

Сознаніе періодической зависимости химическихъ и физическихъ свойствъ всѣхъ элементовъ отъ ихъ атомныхъ вѣсовъ является, такимъ образомъ, слѣдствіемъ естественнаго распредѣленія элементовъ. Раскрытіе причины, лежащей въ основѣ этихъ своеобразныхъ отношеній, и формулированіе ея въ видѣ закона составляетъ задачу будущаго. Уже въ недавнее время надѣялись поднять таинственную завѣсу тѣмъ предположеніемъ, будто всѣ разнообразныя элементы, или по крайней мѣрѣ тѣ изъ нихъ, которые составляютъ естественную группу, должны быть сведены къ болѣе простымъ элементамъ. Мы замѣчаемъ въ этомъ взглядѣ явное созвучіе съ гипотезой Прюта, которая грозила столь пагубнымъ вліяніемъ на правильное развитіе ученія объ атомности, если бы

противъ нея не выступили наиболѣе выдающіеся химики того времени. Въ новѣйшее время этотъ вопросъ выдвинуть Круксомъ¹⁾. Онъ подвергаетъ сомнѣнію существованіе такъ называемыхъ элементовъ какъ простыхъ тѣлъ въ истинномъ смыслѣ слова: по его мнѣнію, всѣ элементы образовались изъ одного первоначальнаго вещества, протила, путемъ постепенной конденсаціи. Этотъ взглядъ представляетъ собою результатъ его наблюденій надъ спектромъ фосфоресценціи и тровой²⁾ земли, которая, благодаря именно ея своеобразному составу изъ различныхъ тѣлъ, и могла дать обильную пищу умозрительнымъ заключеніямъ подобнаго рода.

Но прежде, чѣмъ переходъ одного элемента въ другой не доказанъ неопровержимымъ образомъ, путемъ экспериментальнымъ, химикъ не можетъ и не долженъ отказаться отъ предположенія различныхъ элементарныхъ частицъ, являющихся на его взглядъ недѣлимыми, другими словами, — онъ не долженъ отречься отъ атомной теоріи.

ОБЩЕЕ ЗНАЧЕНІЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХЪ ИЗСЛѢДОВАНІЙ.

Изслѣдованіе зависимости между атомными вѣсами элементовъ и ихъ физическими свойствами является существеннымъ обогащеніемъ пограничной области, отдѣляющей химію отъ физики. Начало опредѣленію взаимной связи между химической конституціей соединеній и ихъ физическими свойствами дано было Коппомъ²⁾ въ сороковыхъ годахъ. Его примѣру послѣдовали многіе химики, сдѣлавшіе этотъ вопросъ главнымъ предме-

¹⁾ Ср. его сочиненіе: *Die Genesis der Elemente* (Брауншвейгъ 1888), а также книгу W. Preyer'a: *Das genetische System der chemischen Elemente* (1893).

²⁾ Коппъ (Hermann Kopp) родился въ 1817 г. въ Ганауѣ, гдѣ его отецъ былъ вліятельнымъ врачомъ. Изучивши химію въ Гейдельбергѣ, онъ, по побуженію Либиха, поселился въ Гиссенѣ, гдѣ состоялъ профессоромъ съ 1841 до 1864 г. Въ 1864 г. онъ переселился въ Гейдельбергъ и тамъ дѣятельно работалъ въ качествѣ профессора химіи почти до самой смерти (1892). О его заслугахъ въ качествѣ исторіографа химіи мы уже упоминали. Всѣ его историческія сочиненія (*Geschichte der Chemie*, 4 тома, 1843—1847; *Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit*, 1873; *Beiträge zur Geschichte der Chemie und die Alchemie in älterer und neuerer Zeit*) отличаются глубокою основательностью и обнаруживаютъ въ авторѣ особенное умѣніе слѣдить за развитіемъ важныхъ научныхъ мыслей и взглядовъ. Возбужденіе, вызванное въ науку его физико-химическими изслѣдованіями, оказалось въ высшей степени плодотворнымъ (см. спец. ист. физич. химіи). — Укажемъ еще на его дѣятельное участіе въ изданіи либиховскаго ежегодника и *Анналовъ химіи и фармаціи*, равно какъ на составленный имъ учебникъ по теоретической химіи (1863, изд. *Graham-Otto*). — Вскорѣ послѣ смерти Коппа А. В. Гофманъ посвятилъ ему прочувствованную статью (*Ber.* 1892, 505).

томъ своихъ изслѣдованій. Успѣхи, достигнутые въ этой области, будутъ отмѣчены нами въ специальной исторіи физической химіи. Здѣсь мы ограничимся лишь указаніемъ на тотъ фактъ, что за послѣднія 30—40 лѣтъ все болѣе укрупнилось убѣжденіе въ томъ, что химическое изслѣдованіе безъ цѣлесообразнаго примѣненія физическихъ средствъ рискуетъ стать черезчуръ одностороннимъ; химики пришли къ заключенію, что имъ не обойтись безъ физико-химическихъ методовъ.

Эти методы нашли самое широкое примѣненіе при опредѣленіи молекулярныхъ вѣсовъ элементовъ и соединений. Способъ опредѣленія плотности пара въ необыкновенномъ множествѣ случаевъ оказался весьма удобнымъ для достиженія сказанной цѣли и имъ часто пользовались для разрѣшенія наиболѣе важныхъ теоретическихъ вопросовъ. Такъ, напр., при помощи этого метода въ послѣднее время установлена емкость насыщенія нѣкоторыхъ элементовъ, каковы: вольфрамъ, ванадій, бериллій, торій, германій и др. Другой легко выполнимый методъ опредѣленія вѣса молекулы былъ выработанъ на основаніи закономѣрныхъ отношеній между молекулярнымъ вѣсомъ вещества и точкой замерзанія, а также упругостью пара его растворовъ (Рауль и де-Коппе). Вообще говоря, общая химія за послѣднее время обогатилась цѣлой массой научныхъ фактовъ благодаря именно изслѣдованіямъ физическихъ свойствъ растворовъ, каковы: электропроводность, осмотическое давленіе, давленіе пара и проч.

Въ доказательство значенія физическихъ методовъ въ дѣлѣ установленія важнѣйшихъ химическихъ свойствъ укажемъ еще на выводъ атомныхъ вѣсовъ элементовъ изъ ихъ теплоемкости, а эквивалентовъ—изъ электролиза солей. Въ специальномъ отдѣлѣ еще будетъ указано, какая масса важныхъ результатовъ достигнута въ области спектральнаго анализа, термохиміи, электрохиміи, ученія о сродствѣхъ и, наконецъ, въ дѣлѣ изслѣдованія зависимости между оптическими свойствами соединений и ихъ химической конституціей; тогда только надлежащимъ образомъ будутъ выяснены взаимныя отношенія между химіей и физикой. Идея о единствѣ всѣхъ силъ и постоянствѣ энергіи, впервые сознанныя физикой, благодаря усиліямъ новѣйшихъ изслѣдователей—Оствальда ¹⁾. Вантъ-Гоффа и др., съ большимъ успѣхомъ

¹⁾ Оствальдъ (Wilhelm Ostwald) родился 2 сентября 1853 г. въ Ригѣ. Сначала онъ работалъ въ дерптскомъ (нынѣ юрьевскомъ) университетѣ, а съ 1880 до 1887 г. состоялъ профессоромъ химіи при рижскомъ политехникумѣ. Съ 1887 г. онъ занимаетъ кафедру физической химіи въ Лейпцигѣ. Его выдающіяся экспериментальныя изслѣдованія значительно обогатили физическую и теоретическую химію. До 1887 г. эти изслѣдованія публиковались въ *Journal für praktische Chemie*, а съ названнаго года—въ основанной Оствальдомъ же газетѣ *Zeitschrift für physikalische Chemie* (частью также въ Сообщеніяхъ коро-

была примѣнена и въ химіи, въ особенности при изученіи явленій сродства.

Отношеніе химіи къ другимъ областямъ науки, подобно ея отношенію къ физикѣ, можетъ быть выяснено лишь путемъ детальнаго разбора отдѣльныхъ фактовъ. Въ этомъ можно убѣдиться изъ историческаго обзора минералогіи, которая тѣсно связана съ неорганической химіей. Связью между химіей и физиологіей является необходимая для послѣдней органическая химія. Куда ни повернуться въ обширной области естественныхъ наукъ, химія для однихъ отраслей естествознанія является прямо незамѣнимой помощницей, а другимъ она вообще полезна въ высокой степени. Исторія этихъ наукъ на каждомъ шагѣ даетъ наглядныя доказательства существованія внутренней связи между ними и химіей.

левско-саксонскаго научнаго общества). Его обширный учебникъ: *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, равно какъ его „Основы теоретической химіи“ (перев. на русск. яз.) пользуются всеобщей извѣстностью.—Особеннаго вниманія заслуживаетъ предпринятое Оствальдомъ изданіе оригинальныхъ трудовъ наиболее извѣстныхъ изслѣдователей, подъ заглавіемъ: „*Klassiker der exakten Wissenschaften*“. Важное практическое значеніе имѣетъ его трудъ: „*Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen*“. Цѣннымъ и своевременнымъ вкладомъ въ науку является также его обширный трудъ: „*Elektrochemie. ihre Geschichte und Lehre*“.

Спеціальная історія отдѣльныхъ отраслей химіи отъ Лавуазье до нашихъ дней.

Введеніе. Въ общей історіи настоящаго періода химіи мы пытались изложить важнѣйшія идеи, приведшія къ выработкѣ научныхъ взглядовъ и теорій, и старались также давать характеристику послѣднихъ. Въ связи съ этимъ мы сообщали данныя о жизни и дѣятельности тѣхъ изслѣдователей, которые оказали замѣтное вліяніе на развитіе химіи и на детальную разработку ея научнаго зданія. Труды нѣкоторыхъ выдающихся химиковъ, относящіеся къ четвертому и пятому десятилѣтіямъ нашего вѣка, могли еще, пожалуй, обнимать значительную часть тѣхъ научныхъ областей, въ которыхъ химія составляетъ преобладающій элементъ, или для которыхъ она является необходимымъ подспорьемъ; вспомнимъ о работахъ Берцеліуса и Либиха, о той глубоко-основательной научно-реформаторской дѣятельности, которую развивали эти ученые въ областяхъ аналитической и чистой химіи, фізіологіи и мінералогіи. Но за послѣднія десятилѣтія накопился неизмѣрно большой запасъ наблюдательнаго матеріала, и прямымъ слѣдствіемъ такого накопленія была необходимость дробнаго раздѣленія труда и почти односторонней спеціализаціи даже въ отдѣльныхъ областяхъ изслѣдованія. Такое явленіе имѣетъ свою невыгодную сторону въ томъ, что, при все возрастающей односторонности, изслѣдователямъ-спеціалистамъ грозитъ опасность потерять изъ виду общія руководящія точки зрѣнія. Примѣромъ фактически совершившагося раздѣленія труда особенно можетъ служить химія органическая, отдѣльная область которой уже сами по себѣ требуютъ исключительнаго вниманія многочисленныхъ талантливыхъ изслѣдователей: стоитъ только подумать о химіи ароматическихъ соединеній, въ особенности же о пиридиновыхъ и хинолиновыхъ основаніяхъ, равно какъ о сходныхъ съ ними соединеніяхъ, богатыхъ азотомъ. Эта спеціализація весьма нагляднымъ образомъ отразилась и въ періодическихъ научныхъ изданіяхъ, появившихся за послѣднее время. Въ прежнія времена анналы Поггендорфа, анналы

Либиха, *Journal für praktische Chemie* и проч. одновременно давали сообщенія о самыхъ разнообразныхъ областяхъ химической науки; въ настоящее же время химія аналитическая, неорганическая, физическая, физиологическая, прикладная, агрикультурная и фармацевтическая имѣютъ каждая свои спеціальныя органы.

Въ нижеслѣдующемъ изложеніи спеціальной исторіи отдѣльныхъ отраслей химіи будетъ обращено вниманіе на тѣ факты и изслѣдованія, которые наиболѣе существеннымъ образомъ способствовали развитію разныхъ частей нашей науки.

Обзоръ аналитической химіи помѣщенъ впереди другихъ, потому что эта область науки являлась и впредь будетъ являться необходимымъ вспомогательнымъ орудіемъ для всѣхъ химическихъ изслѣдованій, слѣдовательно и для всѣхъ отдѣльныхъ отраслей химіи, какъ чистой, такъ и прикладной. За обзоромъ аналитической химіи слѣдуетъ исторія чистой химіи, которая дѣлится на неорганическую и органическую, хотя естественной границы между этими двумя областями уже больше не существуетъ. Къ чистой химіи ближе всѣхъ стоитъ химія физическая, съ исторіей которой неразрывно связана исторія ученія о сродствѣ. Открытію этой важной области, находящейся на рубежѣ физики и химіи, способствовало главнымъ образомъ стремленіе къ отысканію взаимной зависимости между химическими и физическими свойствами тѣлъ. Великое значеніе химіи для правильного развитія другихъ наукъ отражается особенно ясно въ исторіи минералогической, равно какъ физиологической и патологической химіи; эти пограничныя области тоже будутъ освѣщены со стороны ихъ историческаго развитія. Исторія развитія минералогіи, геологіи, растительной и животной физиологіи неразрывно связана съ именами выдающихся химиковъ — Лавуазье, Вокелена, Клапрота, Берцеліуса, Либиха и др.

Подъ конецъ слѣдуетъ техническая химія, исторія развитія которой самымъ блистательнымъ образомъ доказываетъ плодотворное вліяніе научнаго изслѣдованія на процвѣтаніе химической промышленности. Прослѣдить и исторически доказать проникновеніе научнаго духа и точныхъ химическихъ методовъ въ эту обширную область, разрабатывавшуюся раньше исключительно лишь путемъ эмпирическимъ, составляетъ для историка химіи особенно благодарную задачу.

Въ видѣ добавленія мы попытаемся дать въ концѣ книги краткій очеркъ развитія химическаго обученія и его вспомогательныхъ средствъ, добытыхъ въ теченіе XIX вѣка.

Исторія аналитической химіи новаго времени.

Главная задача химіи, заключавшаяся въ изслѣдованіи состава тѣлъ, естественно обуславливала собою стремленіе къ выработкѣ и совершенствованію вспомогательныхъ средствъ, ведущихъ къ опредѣленію истиннаго состава химическихъ соединеній. Такимъ образомъ со времени Лавуазье все болѣе развивались и совершенствовались аналитическіе методы какъ несхолимсе срудіе для рѣшенія сказанной задачи.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЪ НЕОРГАНИЧЕСКИХЪ ТѢЛЪ.

Уже въ періодѣ флогистической химіи Бойлемъ, Гоффманомъ Маргграфомъ и, въ особенности, Бергманомъ и Шееле было собрано множество цѣнныхъ наблюденій, на основаніи которыхъ нѣкоторыя неорганическія тѣла могли быть опредѣляемы съ достаточною достовѣрностью. Знаніемъ разныхъ реактивовъ, соотвѣтствующихъ сказанной цѣли, особенно выдавался Бергманъ. Онъ первый попытался дать систематическое руководство къ качественному анализу тѣлъ мокрымъ путемъ (ср. стр. 119). Изъ предложеннаго имъ хода анализа, по которому вещества отдѣлялись группами, путемъ превращенія ихъ въ нерастворимыя соединенія, развился нынѣ употребительный аналитическій методъ. Совершенствованію послѣдняго до Берцелиуса, который и здѣсь оказался чрезвычайно дѣятельнымъ изслѣдователемъ, значительно содѣйствовали Лампадіусъ и Гёттлингъ. Первый обнародовалъ въ 1801 г. свой *Handbuch zur chemischen Analyse der Mineralien*, а второй издалъ въ 1802 г. *Praktische Anleitung zur prüfenden und zerlegenden Chemie*. Въ этихъ трудахъ сообщены наилучшіе аналитическіе методы того времени.

Качественный методъ изслѣдованія все болѣе развивался благодаря даннымъ, собраннымъ Клапротомъ, Вокеленомъ, Берцелиусомъ, Штроейеромъ и другими при анализѣ минераловъ. О все возрастающей степени развитія этого метода можно судить по руководствамъ аналитической химіи К. Г. Пфаффа и Генриха Розе; трудъ послѣдняго пользовался особеннымъ распространеніемъ и выдержалъ множество изданій.

Далѣе, укажемъ на «Руководство къ качественному химическому анализу» (перев. на русск. яз.) Р. Фрезеніуса, пользующагося широкою и вполне заслуженною извѣстностью благодаря его многочисленнымъ заслугамъ въ области аналитической химіи. Ходъ качественного анализа съ тѣхъ поръ мало измѣнился по существу и сохранился почти въ неизмѣнномъ видѣ въ многочисленныхъ болѣе краткихъ руководствахъ, предназначенныхъ главнымъ образомъ для первоначальнаго обученія аналитическимъ приемамъ ¹⁾.

Качественный анализъ сухимъ путемъ усовершенствовался благодаря всеобщему примѣненію химиками и минералогами паяльной трубки, введенной въ употребленіе Берцеліусомъ ²⁾ и Гаусманомъ. Этотъ важный инструментъ оказался особенно полезнымъ при опредѣленіи составныхъ частей минераловъ. «Реакціи пламени», открытыя Бунзеномъ ³⁾, при всей своей важности, не сдѣлали однако паяльную трубку излишней. Къ болѣе важнымъ успѣхамъ, достигнутымъ въ области анализа сухимъ путемъ, должны быть отнесены спектроскопическія реакціи, которыя, благодаря своей чрезвычайной чувствительности и точности, даютъ возможность находить самыя ничтожныя количества многихъ металловъ; при ихъ помощи и открыты нѣкоторые новые элементы. Спектральный анализъ, дающій возможность по роду свѣта, испускаемаго раскаленными тѣлами, судить о природѣ самихъ тѣлъ, былъ обоснованъ образцовыми изслѣдованіями Кирхгоффа и Бунзена ⁴⁾; хотя уже и до нихъ Тальбо, Миллеръ, Сванъ и другіе изслѣдовали спектры окрашеннаго пламени, но тѣ не сумѣли надлежащимъ образомъ примѣнять свои наблюденія къ анализу тѣлъ. Первое предложеніе касательно пользованія окрашиваніемъ пламени для отличія калия отъ натрія исходило отъ Маргграфа ⁵⁾.

Количественный анализъ неорганическихъ тѣлъ.

Основаніе въ сово м у опредѣленію тѣлъ было положено тщательнымъ изученіемъ отношенія основаній, кислотъ и солей къ разнымъ реактивамъ

¹⁾ Изъ множества такихъ руководствъ заслуживаютъ упоминанія: Бейльштейна, Бирнбаума, Классена, Дрекслея, Медикуса, Мешуткина, Гейтера, Рахмельсберга, Штэдлеръ-Кольбе, Вилля и др.

²⁾ Его брошюра о примѣненіи паяльной трубки впервые появилась въ 1820 г. Ср. также стр. 119.

³⁾ Ann. Chem. 138, 257. Его статья въ болѣе обширномъ видѣ издана также отдѣльной брошюрой.

⁴⁾ Pogg. Ann. 110, 161.

⁵⁾ Ср. стр. 118; тамъ же было упомянуто, что подобное же наблюденіе сдѣлать Шееле.

и главнымъ образомъ такимъ, которые даютъ съ ними трудно или вовсе не растворимые осадки. До Лавуазье были сдѣланы лишь очень скудныя попытки къ количественному опредѣленію тѣлъ, но общій путь количественнаго анализа былъ предначертанъ уже Бергманомъ. Послѣдній впервые высказалъ тотъ основной принципъ, что вещества, подлежащія анализу, должны быть переведены въ подходящую форму опредѣленнаго состава—и изъ вѣса осадка, или какимъ-либо другимъ путемъ полученнаго соединения, долженъ быть вычисленъ вѣсъ тѣла, подлежащаго опредѣленію. Въ то время частью уже были извѣстны, частью же еще изучались реакціи осажденія серебряныхъ растворовъ соляной кислотой, известковыхъ солей—щавелевой или сѣрной кислотой, свинцовыхъ солей—сѣрной печению или сѣрной кислотой и т. д. На необходимость прокаливанія осадковъ до ихъ взвѣшиванія (если они при этомъ не претерпѣваютъ разложенія) указывалъ Клапротъ, который одновременно съ Вокеленомъ принималъ дѣятельное участіе въ разработкѣ количественнаго анализа минераловъ. Наблюденія этихъ двухъ изслѣдователей, въ особенности Клапрота, обращавшаго все свое вниманіе на точное опредѣленіе состава тѣхъ соединений, въ которыя обыкновенно переводились составныя части анализируемыхъ тѣлъ, достигали уже довольно высокой степени точности. Почти такую же точностью отличались анализы солей, производившіеся еще раньше Венцелемъ и почему-то прошедшіе тогда незамѣченными. Стремленія Рихтера, направленные къ установленію количественнаго состава солей, и успѣхи, достигнутые имъ въ этой области, были уже достаточно охарактеризованы въ общей исторіи того періода. Несмотря на неособенную точность своихъ анализовъ, Рихтеръ тѣмъ не менѣе умѣлъ извлекать изъ нихъ важныя и правильныя заключенія.

Лавуазье, который съ самаго начала своей научной карьеры правильно уяснилъ себѣ всю важность вѣсовыхъ отношеній и количественнаго анализа, изслѣдовалъ главнымъ образомъ составъ кислородныхъ соединений: онъ, напримѣръ, довольно точно установилъ отношеніе между углеродомъ и кислородомъ въ угольной кислотѣ, тогда какъ отношеніе водорода къ кислороду въ водѣ было опредѣлено имъ лишь приблизительно. а отношеніе фосфора къ кислороду въ фосфорной кислотѣ—даже очень неточно. Данныя, найденныя имъ для состава воды и углекислоты, Лавуазье гениальнымъ образомъ примѣнилъ къ установленію состава органическихъ тѣлъ; для количественнаго же опредѣленія веществъ неорганическихъ и для ихъ отдѣленія другъ отъ друга онъ никакихъ оригинальныхъ методовъ не предлагалъ.

Гораздо большихъ результатовъ достигъ въ этой области Пру, ана-

литическія изслѣдованія котораго, какъ уже было указано, послужили къ точному уясненію закона постоянныхъ отношеній и доказали прерывистость измѣненія отношеній соединительныхъ. Своимъ упроченіемъ и дальнѣйшимъ расширеніемъ количественный анализъ обязанъ также обоснованію стехіометріи, нашедшей твердую опору въ атомной теоріи Дальтона, ибо стехіометрическіе законы давали возможность контролировать результаты количественнаго анализа.

Главныя стремленія того времени были направлены къ опредѣленію относительныхъ атомныхъ и соединительныхъ вѣсовъ. На блестящіе успѣхи, достигнутые въ этой области работами Берцеліуса, было уже указано: Берцеліусъ создалъ новые методы количественнаго опредѣленія и усовершенствовалъ прежніе, провѣрилъ способы отдѣленія тѣлъ и нашелъ болѣе удобные пути для достиженія той же цѣли. Его изслѣдованія надъ составомъ химическихъ соединений простирались на всѣ болѣе или менѣе извѣстные элементы. Имъ же, главнымъ образомъ, былъ выработанъ принципъ установленія атомныхъ вѣсовъ, а какой степени точности онъ достигъ въ своихъ изслѣдованіяхъ,—объ этомъ свидѣлствуютъ уже упомянутыя его таблицы атомныхъ вѣсовъ, публиковавшіяся съ 1818 года.

Разработка и совершенствованіе методовъ количественнаго анализа были особенно подвинуты впередъ благодаря возникшей со временъ Берцеліуса великой задачѣ опредѣленія съ наиболѣе возможной тщательностью относительныхъ атомныхъ вѣсовъ какъ постоянныхъ величинъ атомистической теоріи, такъ какъ, въ видахъ разрѣшенія этой задачи, для каждаго элемента необходимо было получать различными путями одну и ту же постоянную величину, которая могла бы быть принята какъ основа для состава всѣхъ соединеній даннаго элемента. Попытки, направленные къ округленію этихъ постоянныхъ числовыхъ величинъ въ угоду гипотезъ, были въ послѣдствіи рѣшительно отвергнуты на основаніи точныхъ опредѣленій. Изъ этихъ послѣднихъ особеннаго вниманія заслуживаютъ изслѣдованія Дюма, Мариньяка, Стаса, Эрмана и Маршана ¹⁾. Количественный анализъ обязанъ своимъ систематическимъ развитіемъ преимущественно изслѣдованіямъ минераловъ по той причинѣ, что для послѣднихъ требовались главнымъ образомъ методы отдѣленія составныхъ частей другъ отъ друга. Послѣ цѣнныхъ подготовительныхъ работъ Шееле и Бергмана, которымъ, между прочимъ, принадлежитъ методъ сплавленія силикатовъ съ углекислыми щелочами, а также

¹⁾ См. Lothar Meyer и K. Seubert: Die Atomgewichte der Elemente (1883).

опытовъ Клапрота, Вокелена и Пру.—особенно важными въ этомъ отношеніи оказались работы Берцеліуса, открывшія совершенно новыя, до тѣхъ поръ невѣданные пути: достаточно указать на его способъ перевода силикатовъ въ растворимое состояніе при помощи плавиковоы кислоты и методъ отдѣленія металловъ другъ отъ друга при посредствѣ хлора. Берцеліусъ ввелъ въ обычай брать для анализа возможно меньшія дозы вещества вмѣсто рекомендованныхъ Клапротомъ большихъ количествъ. Онъ также ввелъ въ употребленіе названную его именемъ спиртовую лампу, облегчившую прокаливаніе осадковъ, и онъ же ввелъ въ обычай сжиганіе фильтра и взвѣшиваніе его золы. Вообще, онъ первый испробовалъ множество практическихъ приспособленій и ввелъ массу искусственныхъ приѣмовъ при производствѣ анализа. Наиболѣе значительныя аналитическія изслѣдованія Берцеліуса, какъ, напримѣръ, его анализъ платиновыхъ рудъ и минеральныхъ водъ, обнаружили въ немъ необыкновенный талантъ къ нахожденію цѣлесообразныхъ отдѣлительныхъ методовъ.

Его ученики, изъ которыхъ особенно выдавались Генрихъ Розе ¹⁾ и Фр. Велеръ, воспользовались результатами, добытыми ихъ учителемъ, значительно расширивъ ихъ собственными наблюденіями, и сдѣлали ихъ общимъ достояніемъ при помощи прекрасно составленныхъ руководствъ ²⁾ къ анализу минераловъ и вообще химическихъ тѣлъ. Фрезениусъ ³⁾,

¹⁾ Братья Генрихъ и Густавъ Розе принадлежали къ берлинской семьѣ, имѣвшей своихъ представителей въ нѣсколькихъ поколѣніяхъ химиковъ. Ихъ дѣдъ, Валентинъ Розе Старшій, ученикъ Маргграфа, и отецъ ихъ, Валентинъ Розе Младшій, были дѣльными фармацевтами и химиками. Густавъ Розе (род. 1798, ум. 1873), былъ профессоромъ минералогіи въ Берлинѣ и имѣлъ къ химіи лишь посредственное отношеніе. Зато старшій братъ, Генрихъ Розе (род. 1795, ум. 1864), весьма усердно занимался химіей и обогатилъ ее чрезвычайно важными изслѣдованіями, главнымъ образомъ въ аналитической и неорганической области (см. спец. ист. послѣдней). Онъ всѣми чувствами былъ преданъ научнымъ идеямъ своего учителя Берцеліуса, о чемъ краснорѣчиво свидѣтельствовала его рѣчь, посвященная памяти послѣдняго. Въ своемъ двухтомномъ трудѣ: „Handbuch der analytischen Chemie“ Генрихъ Розе мастерски свелъ въ систему всѣ бывшіе извѣстными къ тому времени методы качественного и количественнаго анализа.

²⁾ Н. Rose: Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. Fr. Wöhler: Die Mineralanalyse in Beispielen.

³⁾ Фрезениусъ (C. Remigius Fresenius) родился (1818) во Фрауфуртѣ на/М. Съ 1841 г. онъ состоялъ ассистентомъ у Либиха. Въ 1848 г. онъ открылъ въ Висбаденѣ свою всѣмъ извѣстную лабораторію, которая съ тѣхъ поръ все болѣе расширяется и посѣщается массами практикантовъ. Его руководство къ химическому анализу (качественная часть впервые издана въ 1841 г., а количественная—въ 1846 г.) пользуется необыкновенно широкимъ распространеніемъ, о чемъ свидѣлствуютъ его многочисленныя изданія. Внезапная кончина прекратила дѣятельность Фрезениуса 10 іюня 1897 г.

главный представитель аналитической химии настоящего времени, тоже разработал и упрочил эту область науки во всех ея деталях проверкой и приведением в систему всех прежде употребительных методов и, в особенности, открытием новых. Основанием журнала *Zeitschrift für analytische Chemie* (съ 1862 г.) Фрезениусъ создалъ центръ, сосредоточившій въ себѣ химико-аналитическія стремленія новаго времени. — На участіи другихъ изслѣдователей (Бломстранда, Бунзена, Либиха, Пелуза, Раммельсберга, Шерера, С. Шнейдера, Штроемейера, Томсона, Тёрнера, Вилклера и др.) въ разработкѣ количественнаго анализа мы подробнѣе останавливаться не можемъ.

Замѣтимъ еще, что для количественнаго опредѣленія многихъ металловъ стали пользоваться гальваническимъ токомъ. Начало этому методу было положено Гиббсомъ, который въ 1865 г. выработалъ электролитическій методъ опредѣленія мѣди; за нимъ выступили со своими предложеніями и другіе химики, но главная заслуга разработки этого метода принадлежитъ А. Классену ¹⁾. Этотъ методъ анализа оказался особенно полезнымъ въ горнозаводскомъ дѣлѣ, гдѣ онъ уже и теперь составляетъ весьма важную часть пробирнаго искусства. Это искусство, ограничивавшееся сначала однимъ лишь опредѣленіемъ благородныхъ металловъ сухимъ путемъ, съ теченіемъ времени, благодаря главнымъ образомъ опытамъ Платтнера и его образцовому руководству: *«Die Probierkunst mit dem Lötrohr»* (Лейпцигъ 1835), развилось въ весьма важный отдѣлъ аналитической химіи ²⁾.

ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗЪ, ТИТРИМЕТРИЯ.

За послѣднія 75 лѣтъ рядомъ съ вѣсовыми методами анализа развивались и объемные, шедшіе на встрѣчу главнымъ образомъ потребностямъ техники и фармаціи, которымъ они и обязаны своимъ широкимъ примѣненіемъ. Такъ какъ при наличности титровальнаго анализа по раз установленному нормальному раствору нѣтъ надобности въ дальнѣйшемъ взвѣшиваніи, и вся задача анализирующаго исчерпывается лишь отчитываніемъ израсходованныхъ объемныхъ частей, то этимъ методомъ достигается большой выигрышь во времени и вмѣстѣ съ тѣмъ достаточная точность; этимъ выполняются тѣ требованія, которыя вообще могутъ быть предъявляемы къ техническому анализу.

¹⁾ Ср. его соч. *Handbuch der chemischen Analyse durch Electrolyse*.

²⁾ Ср. Kerl: *Metallurgische Probierkunst* (1866), Balling: *Probierkunde* (1879) и *Fortschritte im Probierwesen* (1887).

Начало возникновенія объемныхъ аналитическихъ методовъ слѣдуетъ искать въ попыткахъ разныхъ изслѣдователей, въ особенности Декруазилля и Вокелена, примѣнять ихъ эмпирически къ сравнительному опредѣленію достоинства химическихъ продуктовъ; но заслуга научной разработки этихъ методовъ принадлежитъ Гей-Люссаку.

Гей-Люссакъ съ величайшею тщательностью обработалъ свои руководства къ хлорометриі (1824), алкалиметриі (1828) и опредѣленію серебра и хлора (1832) ¹⁾.

Несмотря на доставляемые имъ надежные результаты, объемный анализъ лишь очень медленно получалъ должную оцѣнку. Примѣненіе марганцовокислота кали къ опредѣленію желѣза (Маргеритъ 1846) и нормальныхъ растворовъ іода и сѣрнистой кислоты (Бунзенъ и др.), при помощи которыхъ одной реакціей можно опредѣлить значительное количество тѣлъ, представляетъ особенно выдающіеся моменты въ исторіи титриметриі, которая, съ введеніемъ только что названныхъ реактивовъ, быстро развилась въ важную отрасль аналитической химіи, не уступающую по значенію анализу вѣсовому. Главнымъ двигателемъ объемнаго анализа мокрымъ путемъ являлся Фридрихъ Моръ, который частью улучшилъ прежніе методы, частью же прибавилъ новые. Онъ приобрѣлъ особенную извѣстность своей книгой: *Lehrbuch der chemischen Titriermethode* ²⁾. Изъ множества другихъ изслѣдователей, обрабатывавшихъ эту область и обогатившихъ ее цѣнными нововведеніями, назовемъ еще Г. Фольгарда ³⁾ (Volhard), создавшаго точный и многосторонне примѣнимый методъ титрованія.

Въ области органической химіи титриметриі не могла еще столь прочно укорениться, какъ въ химіи неорганической; къ тому же органическая химія не располагаетъ еще достаточно точными методами этого рода. Изъ немногихъ существующихъ укажемъ на методъ опредѣленія сахара (Фелингъ и др.), мочевины (Либихъ), фенола и проч.

РАЗВИТІЕ МЕТОДОВЪ ГАЗОВАГО АНАЛИЗА.

Исторія развитія объемнаго анализа мокрымъ путемъ естественноведеть къ изложенію стремленій, направленныхъ къ опредѣленію качества и коли-

¹⁾ Ср. его соч.: *Instruction sur l'essai des matières par la voie humide* (1833).

²⁾ Новѣйшее изданіе этой книги обработано А. Классеномъ. Изъ другихъ руководствъ по титриметриі заслуживаютъ упоминанія—К. Винклера, Меджуса, Флейшера и др.

³⁾ Ср. *Ann. Chem.* 190, 1 и слѣд.

чества газовъ. Здѣсь заслуживаетъ вниманія тотъ своеобразный фактъ, что систематическій качественный анализъ этого рода тѣль сталъ развиваться лишь далеко послѣ того, какъ были выработаны количественные методы ихъ опредѣленія. Послѣ первыхъ попытокъ въ этомъ направленіи, исходившихъ отъ Шееле, Пристлея, Кавендиша и Лавуазье, къ работамъ которыхъ, между прочимъ, въ началѣ нашего вѣка присоединились изслѣдованія Дальтона, Гей-Люссака, Генри, Соссюра и другихъ, количественный анализъ газовъ, благодаря основательнымъ работамъ Бунзена¹⁾, достигъ такой степени полноты и законченности, что методы этого анализа, основаннаго на поглощеніи и сжиганіи испытуемыхъ газовъ, причислены къ наиболѣе точнымъ и вплоть до настоящаго времени нуждались лишь въ весьма ничтожныхъ улучшеніяхъ и поправкахъ.

Рядомъ съ методами Бунзена, главнымъ образомъ для техническаго анализа газовъ, были выработаны другіе, сходные съ первыми по основному принципу, но дающіе возможность съ достаточною точностью опредѣлять такъ называемые промышленные газы въ короткій срокъ и съ помощью аппаратовъ несложной конструкціи. Заслуга упрощенія средствъ и обобщенія методовъ въ этой области принадлежитъ К. Винклеру и В. Гемпелю²⁾.

Качественный анализъ газовъ получилъ систематическое развитіе лишь въ новѣйшее время. Винклеръ и тутъ дѣйствовалъ съ большимъ успѣхомъ: цѣлесообразнымъ приведеніемъ газовъ въ послѣдовательное соприкосновеніе съ поглощающими веществами онъ отдѣлялъ ихъ въ различныя группы; другими словами, онъ воспользовался въ данномъ случаѣ методомъ, аналогичнымъ тому, какой уже съ давнихъ поръ практикуется въ анализѣ твердыхъ веществъ мокрымъ путемъ.

Благодаря выработкѣ газоаналитическихъ методовъ вниманіе химиковъ къ газамъ все болѣе возрастало, что самымъ плодотворнымъ образомъ отражалось на развитіи теоретической и практической химіи.

¹⁾ Эти работы начались въ 1838 г. и были изложены въ книгѣ Бунзена: „Gasometrische Methoden“ (Брауншвейгъ 1857, 2-е изд. 1877). Кольбе еще въ 1843 г. ознакомилъ химиковъ съ нѣкоторыми методами Бунзена въ редактированномъ имъ словарѣ (статья объ аэдиометрахъ).

²⁾ Ср. Cl. Winkler: *Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase* (1877) и *Lehrbuch der technischen Gasanalyse* (2-е изд. 1892). W. Hempel: *Neue Methoden zur Analyse der Gase* (1880) и *Gasanalytische Methoden* (1890).

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВЪ.

Уже выше было указано, что въ умахъ химиковъ лишь очень поздно созрѣло сознаніе о присутствіи въ животныхъ и растительныхъ продуктахъ (названныхъ общимъ терминомъ органическихъ) углерода, водорода и кислорода (а весьма часто и азота) въ качествѣ постоянныхъ составныхъ частей. Лавуазье и тутъ выказалъ блестящимъ образомъ свой проникательный взглядъ и свое особенное умѣніе выводить общія заключенія изъ отдѣльныхъ фактовъ. Собственно говоря, нѣкоторыя явленія этого рода были замѣчены и прежними наблюдателями. Такъ, Ванъ-Гельмонтъ, а за тѣмъ Бойль замѣтили образованіе воды при сжиганіи спирта, воска и проч., Пристлей констатировалъ фактъ образованія углекислоты при этихъ процессахъ, Шелле высказался (1777) въ томъ смыслѣ, что оба названныхъ тѣла являются продуктами сгаранія маслъ. Убѣдившись въ томъ, что углекислота состоитъ изъ углерода и кислорода, а вода — изъ водорода и кислорода, Лавуазье вывелъ отсюда обратное заключеніе о составѣ органическихъ веществъ. Такимъ образомъ, опредѣленіемъ важнѣйшихъ элементовъ органическихъ соединеній была достигнута первая ступень качественного органическаго анализа. Принципъ опредѣленія составныхъ частей органическихъ тѣлъ путемъ перевода ихъ въ соединенія извѣстной формы съ тѣхъ поръ остался тотъ же. Такъ, напр., опредѣляли азотъ, признанный уже Лавуазье составною частью нѣкоторыхъ органическихъ соединеній¹⁾, путемъ его превращенія въ амміакъ или въ ціанистую соль натрія (Бертолле, Лассэнъ), фосфоръ и сѣру — превращеніемъ въ соответствующія кислоты и т. п.

Опредѣленіе элементарныхъ составныхъ частей органическихъ веществъ въ отдѣльности достигается такимъ образомъ довольно просто, но дѣло усложняется, когда приходится опредѣлять нѣсколько составныхъ частей разомъ. Систематическій ходъ качественного органическаго анализа въ томъ смыслѣ, какъ онъ существуетъ для неорганически хъ основаній и кислотъ, до сихъ поръ еще не достигъ надлежащаго развитія²⁾: во многихъ случаяхъ приходится довольствоваться частными характерными реакціями органическихъ веществъ, какъ напр. при изслѣдованіи пигментовъ, алкалоидовъ, протейновыхъ веществъ, углеводовъ и проч.

¹⁾ Какъ неясны были въ началѣ нашего вѣка представленія о составѣ органическихъ тѣлъ, свидѣтельствуетъ тотъ фактъ, что еще Пру считалъ доказаннымъ присутствіе азота въ искусной кислотѣ.

²⁾ Ср. Barfoed: Qualitative Analyse organischer Körper.

Количественный анализ органических тѣлъ развился на основаніи констатированнаго факта, что продуктами старанія этихъ тѣлъ являются углекислота и вода. Такимъ образомъ для точнаго количественнаго опредѣленія углерода и водорода примѣняень, только въ болѣе усовершенствованномъ видѣ, тотъ же путь, который служить для качественного опредѣленія этихъ составныхъ частей. И въ этомъ случаѣ заслуга перваго указанія правильнаго пути принадлежитъ Лавуазье: онъ подвергалъ вещества, подлежащія анализу, процессу окончательнаго сгорания и опредѣлялъ полученные продукты,—углекислоту и воду (последнюю—косвеннымъ путемъ). Чтобы судить изъ полученныхъ результатовъ о количествѣ углерода и водорода въ испытуемомъ веществѣ, Лавуазье долженъ былъ знать количественный составъ углекислоты и воды, но въ виду того, что послѣднія данныя были опредѣлены имъ недостаточно точно ¹⁾, то и результатъ анализа не могъ получиться съ надлежащей точностью, тѣмъ болѣе, что методъ сжиганія уже самъ по себѣ достаточно сопряженъ съ ошибками.

При анализѣ легко сгорающихъ веществъ Лавуазье поступалъ слѣдующимъ образомъ: онъ сжигалъ взвѣшенное количество испытуемаго вещества въ стеклянномъ колоколѣ, содержащемъ опредѣленный объемъ кислорода и перекинутомъ надъ ртутью, а затѣмъ опредѣлялъ объемъ образовавшейся углекислоты и оставшагося кислорода; изъ полученныхъ данныхъ онъ вычислялъ количества углерода, кислорода и водорода. Для трудно сжигаемыхъ веществъ (сахаръ, смолы) Лавуазье, какъ явствуетъ изъ его недавно обнаруженнаго дневника ²⁾, употреблялъ вмѣсто свободного кислорода такія тѣла, которыя легко отдаютъ свой кислородъ при высокой температурѣ, напр. окись ртути, сурикъ; онъ примѣнялъ, слѣдовательно, тотъ путь, который оставался руководящимъ и впоследствии; образующуюся при этомъ углекислоту (вслѣдствіе окисленія) онъ опредѣлялъ и вѣсовымъ способомъ, при посредствѣ калийной щелочи.

Если бы эти опыты Лавуазье были обнаружены своевременно, органической анализъ несомнѣнно развивался бы быстрѣе, чѣмъ это происходило въ дѣйствительности. Тогда старанія Дальтона (1803), Соссюра, Тенара (1807) и другихъ опредѣлять составъ органическихъ соединеній путемъ взрыва ихъ паровъ съ кислородомъ и анализированія продуктовъ

¹⁾ Числа, найденныя Лавуазье для состава углекислоты и воды, были слѣдующія (вѣрные данныя заключены въ скобкахъ):

Углекислота	{	Углерода 28% (27,2)
		Водорода 72% (72,8)
Вода	{	Водорода 13,1% (11,1)
		Кислорода 86,9% (88,9)

²⁾ Oeuvres de Lavoisier III, 773.

были бы излишни. Гей-Люсакъ и Тенаръ ¹⁾ обнаружили болѣе удачную попытку разрѣшенія этой задачи: они сжигали органическія вещества съ хлорнокислымъ кали и изъ количества образовавшейся углекислоты и объема кислорода они вычисляли количества углерода и кислорода, содержащихся въ соединеніи; во многихъ случаяхъ они получали довольно надежные результаты. Сравнительно съ этимъ способомъ, неудобнымъ уже вслѣдствіе чрезчуръ стремительнаго сжиганія, значительнымъ шагомъ впередъ былъ методъ Берцелиуса ²⁾: онъ смѣшивалъ анализируемое вещество съ хлорнокислымъ кали и хлористымъ натріемъ, чѣмъ достигалось постепенное разложеніе вещества и, кромѣ того, приобреталась возможность непосредственнаго опредѣленія не только углекислоты, но и воды (при помощи хлористаго кальція). Дальнѣйшее совершенствованіе анализа заключалось въ примѣненіи Гей-Люссакомъ ³⁾ (1835) окиси мѣди въ качествѣ окисляющаго средства. Усовершенствованіемъ всего метода, введеніемъ удобнаго шароваго аппарата и упрощеніемъ, благодаря этому, всѣхъ манипуляцій—наука обязана Либиху ⁴⁾.

Съ этихъ поръ органической элементарный анализъ по существу не измѣнился: преобразованія коснулись съ одной стороны лишь сжигательныхъ приборовъ (введены газовыя печи разнообразной конструкции), а съ другой—способа сжиганія. Касательно послѣдняго укажемъ на методъ Коффера ⁵⁾, основанный на томъ, что вещество сжигается въ струѣ кислорода и при посредствѣ платиновой черни. Предложенія сжигать органическія вещества въ струѣ кислорода исходили уже отъ Гесса, Эрмана и Маршана, Вѣлера и др.

Въ новѣйшее время Мессингеромъ произведены весьма успѣшные опыты опредѣленія количественнаго содержанія углерода въ органическихъ соединеніяхъ мокрымъ путемъ,—окисленіемъ ихъ при посредствѣ марганцовокислаго кали.

Точное опредѣленіе азота въ органическихъ веществахъ впервые оказалось возможнымъ благодаря прекрасному методу Дюма ⁶⁾ (1830); для многихъ азотосодержащихъ соединеній оказался удобнымъ позднѣе выработанный методъ Вилля и Варрентрана ⁷⁾, по которому азотъ опредѣляется путемъ его обращенія въ амміакъ. Къ самому послѣднему вре-

¹⁾ Recherches physico-chimiques II, 265.

²⁾ Ann. of. Philos. 4,330 и 401.

³⁾ Schweigger's Journal 16,16; 18,369.

⁴⁾ Pogg. Ann. 21,1; см. также его соч.: Anleitung zur Analyse organischer Körper.

⁵⁾ Ber. 9,1377.

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. 44,133 и 172; 47,196.

⁷⁾ Ann. Chem. 39,257.

мени относится способ Кіельдаля¹⁾, который, послѣ нѣкоторыхъ усовершенствованій, съ особеннымъ удобствомъ сталъ примѣняться въ агрокультурно-химическихъ анализахъ (для опредѣленія протеина).

Были сдѣланы попытки одновременнаго опредѣленія углерода, водорода и азота помощью одной операци, но онѣ не имѣли должнаго успѣха. О многочисленныхъ методахъ опредѣленія галоидовъ, сѣры, фосфора и другихъ, рѣже встрѣчающихся въ органическихъ тѣлахъ, элементовъ мы упоминаемъ лишь вскользь²⁾.

Методы анализа неорганическихъ и органическихъ тѣлъ получили значительное примѣненіе въ судебно-химическихъ вопросахъ, равно какъ во всѣхъ отрасляхъ техники и въ гигиенѣ. Приведемъ краткія историческія данныя, относящіяся къ этимъ видамъ анализа.

Анализъ ядовъ могъ достигнуть той высокой степени совершенства, на которой онъ теперь находится, лишь послѣ того, какъ были выработаны и прочно обоснованы аналитическіе методы вообще. Фрезеніусъ³⁾ въ 1844 г. прекраснымъ образомъ охарактеризовалъ положеніе и задачу судебного химика того времени. Объ успѣхахъ, достигнутыхъ съ тѣхъ поръ химіей ядовъ, краснорѣчиво свидѣтельствуютъ появлявшіяся въ разные времена руководства по судебно-химическому анализу⁴⁾.

Кромѣ Фрезеніуса разработкой судебно-аналитическихъ методовъ успѣшно занимались I. и P. Отто, Стасъ, Гуземанъ, Драгендорфъ, Моръ и др. Особенно важное значеніе для развитія этой области имѣлъ методъ опредѣленія алкалоидовъ (Стасъ-Отто). Въ новѣйшее время, въ виду открытія птомаиновъ⁵⁾, этотъ методъ долженъ былъ претерпѣть нѣкоторое видоизмѣненіе, такъ какъ тождественность нѣкоторыхъ реакцій этихъ ядовитыхъ продуктовъ гніенія съ реакціями растительныхъ алкалоидовъ можетъ давать (и дѣйствительно давала) поводъ къ роковому смѣшиванію.

Спеціальную отрасль аналитической химіи образуютъ методы химико-техническихъ испытаній. Такъ какъ этотъ родъ анализа требуетъ для своего выполненія [возможно меньше времени при достаточной точности, то, какъ уже было замѣчено, къ услугамъ техники оказался особенно пригоднымъ объемный методъ. Быстрота, съ которою количественно

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 22,366; 24,199.

²⁾ Ср. Фрезеніусъ: Руководство къ колич. анализу.

³⁾ Ann. Chem. 49, 275.

⁴⁾ Ограничиваемся здѣсь лишь указаніемъ на книгу Otto: Anleitung zur Ausmittlung der Gifte (6-e изд. 1884 г.).

⁵⁾ См. след. исторію фізіологической химіи.

опредѣляются титриметрическимъ путемъ щелочи и кислоты, хлоръ, многочисленныя металлы въ ихъ соединеніяхъ и проч., даетъ возможность подвергать техническія производства постоянному контролю, что, конечно, связано съ неисчислимыми выгодами.

Одного взгляда на новѣйшія руководства по химико-техническому анализу ¹⁾ достаточно, чтобы убѣдиться въ высокой степени развитія послѣдняго. Съ теченіемъ времени было найдено множество способовъ испытанія какъ неорганическихъ, такъ и органическихъ продуктовъ: вспомнимъ о поляризационномъ методѣ опредѣленія сахара, о быстро выполняемомъ способѣ испытанія теплопроизводительности горючихъ матеріаловъ, объ испытаніи каменноугольныхъ пигментовъ путемъ пробнаго крашенія и специфическихъ реакцій, объ опредѣленіи спиртовъ, эфировъ, бѣлковины, крахмала и многихъ другихъ методахъ, укоренившихся въ химической практикѣ, агрокультурной химіи и проч.

Для технолога и гигиениста особенную важность имѣло развитіе методовъ анализа пищевыхъ и вкусовыхъ веществъ; фармацевту иногда тоже приходится обращаться къ этимъ методамъ. При ихъ помощи аналитикъ оказывается въ состояніи опредѣлять истинную природу названныхъ веществъ и обнаруживать въ нихъ всякаго рода фальсификацію. Стоитъ только подумать о быстро выполняемыхъ методахъ изслѣдованія молока, масла, муки и другихъ пищевыхъ и вкусовыхъ (вино, пиво, кофе и проч.) веществъ, чтобы убѣдиться въ истинной благодатности этого прикладнаго анализа. Благодаря чисто муравьиной работѣ многочисленныхъ изслѣдователей методы, укоренившіеся въ этой области, развились въ сравнительно короткій срокъ. Трудъ Кёнига: *Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel* (Берлинъ 1883) даетъ наглядное и законченное представленіе какъ о всѣхъ успѣхахъ, достигнутыхъ въ этой области, такъ и о степени участія въ ней разныхъ химиковъ ²⁾. Гигіена имѣетъ въ учебникѣ С. Flügge: *Lehrbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden* прекрасное руководство къ выполненію работъ этого рода.

Въ той мѣрѣ, какъ выяснялась и оцѣнивалась вся важность анализа пищевыхъ и вкусовыхъ продуктовъ, рядомъ съ совершенствованіемъ методовъ возрастала потребность въ устройствѣ соответствующихъ лабораторій, гдѣ производились бы постоянныя изслѣдованія въ сказанномъ

¹⁾ Укажемъ здѣсь на труды Поста (Брауншвейгъ) и Бекмана (Берлинъ).

²⁾ Хорошую коллекцію трудовъ по этимъ вопросамъ представляетъ „Bibliothek für Nahrungsmittelchemiker“ (изданіе Ephraim'a въ Лейпцигѣ).

направленіи. Дѣйствительность идетъ на встрѣчу давно высказанному многими желанію, чтобы государство контролировало какъ эти лабораторіи, такъ и занимающихся въ нихъ химиковъ. Что эта отрасль анализа получила должную оцѣнку, доказываетъ тотъ фактъ, что въ университетахъ и высшихъ техническихъ учебныхъ заведеніяхъ обращается все больше вниманія на практическое ознакомленіе слушателей съ методами химико-техническихъ испытаній.

Успѣхи чистой химіи отъ Лавуазье до нашихъ дней.

Изложивши въ общей исторіи настоящаго періода лишь главныя теченія, господствовавшія въ химіи, мы въ настоящемъ отдѣлѣ изъ массы наблюдений и безчисленныхъ экспериментальныхъ изслѣдованій извлечемъ главнымъ образомъ тѣ, которыя существенно способствовали развитію химическихъ знаній. Весь этотъ богатый матеріаль распределенъ между двумя обширными областями неорганической и органической химіи. Обративъ вниманіе на работы послѣднихъ пяти десятилѣтій, мы замѣчаемъ, что органическая химія все болѣе и болѣе получала перевѣсъ надъ неорганической; тѣмъ не менѣе послѣдняя все-таки является основой, на которой зиждется химія органическая. хотя и нельзя отрицать, что наиболѣе важныя основныя понятія и ученія, каковы ученія объ атомности, химической конституціи и проч., были впервые выведены изъ соединеній органическихъ.

Спеціальная исторія неорганической химіи.

Въ общей части уже было подробно изложено, какой переворотъ въ воззрѣніяхъ на составъ тѣлъ былъ произведенъ въ наукѣ системой Лавуазье. Большое количество веществъ, считавшихся до тѣхъ поръ сложными, были отнесены къ элементамъ; другія, считавшіяся элементами, оказались химическими соединеніями, или признаны были таковыми на основаніи ихъ аналогіи съ другими. Процессъ выясненія, начатый Лавуазье, быстро подвигался впередъ благодаря усиліямъ Клапрота, Вокелена, Пру, Дэви, Берцеліуса, Гей-Люссака и другихъ. Но работы, имѣющія цѣлью окончательное выясненіе природы всѣхъ элементовъ и ихъ соединеній, еще далеко не исчерпаны: къ длинному ряду элементовъ прибавляются все новыя, требующіе опредѣленія ихъ отношеній къ другимъ элементамъ путемъ тщательнаго изученія ихъ химическихъ свойствъ. Польза, оказанная дѣлу классификаціи элементовъ такъ называемой періодической системой, была уже выяснена выше.

ИСТОРИЧЕСКІЯ ДАННЫЯ ОБЪ ОТКРЫТИИ ЭЛЕМЕНТОВЪ И ОПРЕДѢЛЕНІИ ИХЪ
АТОМНЫХЪ ВѢСОВЪ.

Свѣдѣнія объ элементахъ значительно расширились вскорѣ послѣ смерти Лавуазье и въ той именно мѣрѣ, въ какой совершенствовался ходъ химическаго анализа. Лавуазье, самъ новыхъ элементовъ не открывшій, могъ насчитать въ своемъ *Traité de Chimie* лишь 23 достовѣрныхъ элемента, но число послѣднихъ въ скоромъ времени возросло по меньшей мѣрѣ до 66.

Къ средствамъ, доставленнымъ усовершенствованнымъ анализомъ, вскорѣ присоединились и другія, особенно успѣшно способствовавшія открытію новыхъ элементовъ. Изъ нихъ укажемъ на примѣненіе гальваническаго тока къ разложенію химическихъ соединеній и достиженію высокихъ температуръ и на разложеніе галлоидныхъ соединеній при помощи щелочныхъ металловъ. Наконецъ, превосходнымъ орудіемъ къ открытію цѣлаго ряда наиболѣе важныхъ элементовъ оказался спектральный анализъ.

Со времени возникновенія атомной теоріи, къ первой задачѣ химіи, заключающейся въ качественномъ изученіи новооткрытаго элемента и его соединеній, присоединилась другая, болѣе высокая, — опредѣленіе его относительнаго атомнаго вѣса и выясненіе состава его соединеній съ другими элементами на основаніи атомистической гипотезы.

Кислородъ впервые признанъ въ качествѣ элемента Лавуазье и этотъ взглядъ на него сохранился и впослѣдствіи: азотъ же нѣкоторое время разсматривался Дэви (1808), а также Берцелиусомъ (1810)¹⁾, какъ соединеніе неизвѣстнаго элемента *nitricum* съ кислородомъ, такъ какъ лишь этимъ путемъ считали возможнымъ объяснять основныя свойства амміака, въ которомъ тоже предполагалось присутствіе кислорода. Берцелиусъ лишь въ 1820 г. отказался отъ этого предположенія, тогда какъ Дэви уже до этого отдалъ предпочтеніе болѣе простому взгляду, по которому азотъ былъ признанъ элементомъ.

Водородъ тоже нѣкоторое время считался Берцелиусомъ кислороднымъ соединеніемъ. Подобная же участь постигла сѣру и фосфоръ, которые разсматривались какъ соединенія водорода и кислорода съ другими, неизвѣстными элементами. Выше (стр. 197) уже было упомянуто, что и хлоръ разсматривался многими выдающимися химиками какъ окиселъ гипотетическаго элемента; въ томъ же мѣстѣ было указано, какое замѣтное вліяніе

¹⁾ Ср. Корр, *Gesch. der Chemie* 3, 218.

имѣлъ этотъ взглядъ на развитіе нѣкоторыхъ важныхъ вопросовъ химіи. Еще до того, какъ это ложное предположеніе было оставлено Берцелиусомъ, къ хлору присоединился іодъ, открытый Куртуа (1811) въ золѣ морскихъ растений и признанный, благодаря прекраснымъ изслѣдованіямъ Дэви и, въ особенности, Гей-Люссака ¹⁾, элементомъ, аналогичнымъ съ хлоромъ. Бромъ былъ найденъ (1826) Баларомъ ²⁾ въ маточныхъ растворахъ морскихъ солей; его изслѣдованію существеннымъ образомъ способствовали работы Лёвига (1829) ³⁾. Бромомъ на долгое время завершился циклъ элементовъ, названныхъ Берцелиусомъ галоидами. Фторъ, находящійся въ плавиковой кислотѣ въ соединеніи съ водородомъ, несмотря на напряженныя усилія прежнихъ изслѣдователей ⁴⁾, былъ полученъ лишь въ новѣйшее время Муассаномъ ⁵⁾ путемъ надлежаще выполненнаго электролиза плавиковой кислоты. Какъ и слѣдовало ожидать, онъ оказался элементомъ съ наибольшей химической энергіей. Эти изслѣдованія принадлежатъ къ наиболѣе выдающимся изъ произведенныхъ въ области неорганической химіи за послѣднее время.

Атомныя вѣса, эти важныя постоянныя величины элементовъ, были опредѣлены для доселѣ указанныхъ металлоидовъ съ большою точностью и каждый изъ нихъ нѣсколькими методами. Для азота, хлора, брома и іода были доставлены самыя достовѣрныя данныя классическими изслѣдованіями Мариньяка ⁶⁾ и Стаса ⁷⁾; для фтора, въ связи съ прежними данными, можетъ быть признано заключительнымъ опредѣленіе Христензена ⁸⁾. Въ послѣднее время были повторены опыты надъ опредѣленіемъ отношенія между атомными вѣсами водорода и кислорода и найдены данныя, нѣсколько отличныя отъ прежнихъ, а именно

¹⁾ Ann. de Chimie 91, 5.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (2) 32, 337.

³⁾ Лёвигъ (K. J. Lövig), ученикъ Л. Гмелина и Мичерлиха, род. въ 1803 г., умеръ (1890) въ преклонномъ возрастѣ въ Бреславлѣ, гдѣ съ 1853 до 1889 г. состоялъ профессоромъ химіи; отъ 1833 до 1853 г. онъ работалъ въ Дюрихѣ. Изъ его болѣе крупныхъ сочиненій заслуживаютъ упоминанія: Das Brom und seine chemische Verhältnisse (1829) и учебникъ химіи (2-е изд. 1846, 1-е изд. 1832), который долгое время служилъ весьма употребительнымъ руководствомъ. Его важнѣйшія экспериментальныя изслѣдованія указаны въ соответствующихъ мѣстахъ спец. исторіи. (Ср. его некрологъ, написанный Ландольтомъ, Ber. 23, 905.)

⁴⁾ Ср. въ особенности Gore, Philos. Transact. 1869, 173.

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. (6) 12, 472 (1887). Comptes rendus 109, 861. Ann. Chim. Phys. (6) 24, 224.

⁶⁾ Ann. Chem. 44, 1; 59, 284; 60, 180.

⁷⁾ „Untersuchungen über die Gesetze der chem. proportionen“ (Лейпцигъ 1867).

⁸⁾ Journ. pr. Chemie (2) 35, 541.

1,0032 : 16 ¹⁾). На установление величинъ этихъ постоянныхъ обращено величайшее вниманіе столь выдающихся изслѣдователей новѣйшаго времени, какъ Кукъ и Ричардсъ, лордъ Рэлей, Кейзеръ, Нойсесъ и др.

Сѣра была извѣстна уже съ давнихъ поръ, но она признана элементомъ лишь со временъ Лавуазье. Химически сходный съ нею теллуръ, открытый въ 1782 г. Мюллеръ-фонъ-Рейхенштейномъ, былъ изслѣдованъ и наименованъ Клапротомъ ²⁾ въ 1789 г., но болѣе подробно онъ былъ изученъ лишь благодаря работамъ Берцелиуса ³⁾ и другихъ. Селенъ былъ открытъ Берцелиусомъ ⁴⁾ въ 1817 г. и имъ же изслѣдованъ подробнѣйшимъ образомъ въ связи съ его наиболѣе важными соединениями. Атомные вѣса двухъ послѣднихъ элементовъ опредѣлены съ достовѣрностью лишь въ новѣйшее время, а именно: для селена ⁵⁾ 79,07 и теллура ⁶⁾ 125, тогда какъ по прежнимъ опредѣленіямъ для послѣдняго принимался долгое время атомный вѣсъ 127—128. Это обстоятельство вѣроятно объясняется тѣмъ, что къ теллуру легко примѣшиваются другіе элементы съ болѣе высокимъ атомнымъ вѣсомъ. Для атомнаго вѣса сѣры, со времени обнародованія работъ Стаса, считается наиболѣе достовѣрнымъ число 31,98.

Открытие сходныхъ съ азотомъ элементовъ — фосфора, мышьяка, сурьмы, къ которымъ можетъ быть присоединенъ и висмутъ, относится еще къ прежнимъ временамъ, но точное изслѣдованіе этихъ элементовъ вообще и ихъ соединеній въ особенности произведено лишь недавно. Атомный вѣсъ фосфора былъ правильно опредѣленъ уже Берцелиусомъ ⁷⁾ и подтвержденъ Дюма ⁸⁾ ($P = 31,02$). Точно также число, найденное Берцелиусомъ для атомнаго вѣса мышьяка (75,0), было подтверждено работами Пелуза и Дюма, тогда какъ для атомнаго вѣса сурьмы, какъ оказывается изъ тщательныхъ изслѣдованій Р. Шнейдера и Кука, Берцелиусомъ было принято слишкомъ большое число.

Боръ былъ открытъ одновременно Гей-Люссакомъ ⁹⁾ и Дэви: они изолировали его изъ борной кислоты, которую уже Лавуазье раз-

¹⁾ Ср. Ostwald: Lehrbuch d. allgem. Chemie I, 43 и слѣд. (2-е изд.). Оствальдъ рекомендуетъ кислородъ въ качествѣ единицы для атомныхъ вѣсовъ вмѣсто принимавшагося до сихъ поръ водорода.

²⁾ Crell's Annalen 1, 91.

³⁾ Pogg. Ann. 32, 28.

⁴⁾ Schweigger's Journ. 23, 309 и 430.

⁵⁾ Eckmann и Pettersson, Ber. 9, 1210.

⁶⁾ Brauner, Ber. 16, 3055. Zeitschr. Physik. Chem. 4, 344.

⁷⁾ Schweiger's Journ. 23, 119.

⁸⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 55, 171.

⁹⁾ Recherches phys. chim. 1, 275.

сматривалъ какъ окисель неизвѣстнаго элемента. Руководствуясь подобными же соображеніями, Берцеліусъ ¹⁾ открылъ въ кремневой кислотѣ соединенный съ кислородомъ кремній (1810), но полученіе этого элемента въ чистомъ видѣ удалось ему лишь въ 1823 г. дѣйствіемъ металлическаго калия на кремнефтористый калий ²⁾. Этимъ былъ созданъ важный методъ изолированія нѣкоторыхъ элементовъ.

Сознаніе того факта, что алмазь и графитъ представляютъ модификаціи одного и того же элемента—углерода, принадлежитъ началу новаго періода. Признанію тождественности химической природы этихъ трехъ тѣлъ, кромѣ изслѣдованій Лавуазье (1773) и Теннана (1796), особенно содѣйствовало доказательство, приведенное Мэкензи, что при сжиганіи одинаковыхъ вѣсовыхъ частей графита, древеснаго угля и алмаза получаются равныя количества углекислоты.

Явленіе аллотропіи,—каковымъ терминомъ Берцеліусъ обозначалъ существованіе одного и того же вещества въ разныхъ модификаціяхъ, особенно часто наблюдалось у металлоидовъ. Самый древній примѣръ аллотропіи представлялъ именно углеродъ, модификаціи котораго наиболѣе рѣзкимъ образомъ отличались одна отъ другой. Изслѣдованіе этихъ модификацій, въ особенности же стремленіе превращать аморфный уголь въ алмазь, продолжается до сихъ поръ ³⁾.

Самый замѣчательный случай аллотропіи былъ найденъ съ превращеніемъ кислорода въ столь энергичный въ химическомъ смыслѣ озонъ. открытіе котораго удалось Шенбейну ⁴⁾, послѣ того какъ Ванъ-Марумъ еще въ 1785 г. указывалъ на своеобразное измѣненіе кислорода подъ вліяніемъ электрическихъ искръ. Вещественная однородность озона съ кислородомъ была доказана прекрасными изслѣдованіями Шенбейна, Мариньяка и Деларива, а работами Эндрюса ⁵⁾ и въ особенности Сорэ ⁶⁾ были опредѣлены взаимныя отношенія между кислородомъ и озономъ, равно какъ доказанъ составъ молекулы озона изъ трехъ кислородныхъ атомовъ.

Аллотропическія видоизмѣненія сѣры впервые были изслѣдованы Мичерлихомъ, селена—Берцеліусомъ и позднѣе Гитторфомъ. Превращеніе обыкновеннаго фосфора въ красный наблюдалось уже Берцеліусомъ, но впервые съ достовѣрностью было доказано Шреттеромъ ⁷⁾

¹⁾ Philos. Transact. 1809, стр. 75.

²⁾ Pogg. Ann. 1, 165.

³⁾ Cp. Moissan, Comptes rendus 116, 218.

⁴⁾ Pogg. Ann. 50, 616 (1840).

⁵⁾ Ann. Chem. 97, 371; Pogg. Ann. 112, 241.

⁶⁾ Ann. Chem. Suppl. 5, 148.

⁷⁾ Pogg. Ann. 81, 276.

(1845), а переходъ фосфора въ металлическую модификацію доказанъ Гитторфомъ. Наблюденія надъ черной сѣрой и двумя другими модификаціями того же элемента, изъ которыхъ одна растворима въ водѣ, принадлежитъ новѣйшему времени ¹⁾, равно какъ наблюденіе надъ еще однимъ новымъ видоизмѣненіемъ фосфора ²⁾. Доказательствомъ существованія кристаллическихъ модификацій бора и кремнія, бывшихъ извѣстными долгое время лишь въ аморфномъ видѣ, наука обязана Вѣлеру. Изъ наблюденій Ли, Шнейдера и другихъ надъ серебромъ слѣдуетъ, что явленія аллотропіи присущи и металламъ; тѣмъ не менѣе этотъ фактъ еще не вполне установленъ. Во всякомъ случаѣ, способность многихъ элементовъ, особенно неметаллическихъ, существовать въ различныхъ формахъ составляетъ весьма распространенное явленіе.

Укажемъ еще на открытіе аллотропическихъ видоизмѣненій химическихъ соединеній: сѣрнистаго серебра, іодной ртути, мышьяковистокислаго ангидрида и др.

Къ металлическимъ элементамъ, насчитаннымъ Лавуазье, съ теченіемъ времени прибавилось много новыхъ, объ открытіи которыхъ мы тутъ сообщимъ вкратцѣ. О замѣчательномъ открытіи калия и натрія было уже подробно сообщено въ общей части, въ связи съ возникшей по этому поводу полемикой о природѣ хлора, такъ какъ открытіе этихъ элементовъ оказало глубокое вліяніе на развитіе важныхъ химическихъ ученій. Относительные атомные вѣса этихъ двухъ щелочныхъ металловъ Берцеліусъ опредѣлилъ довольно точно, но онъ приписывалъ имъ величину въ четыре раза больше той, которая принята въ настоящее время. Подобныя же числа въ послѣдствіи были найдены Мариньякомъ, Дюма и Стасомъ при ихъ вышеупомянутыхъ изслѣдованіяхъ.

Литій открылъ въ 1817 г. ученикъ Берцеліуса Арфведзонъ ³⁾ какъ составную часть разныхъ минераловъ, напр. петалита; онъ обнаружилъ аналогію этого металла съ щелочными, но не могъ получить его въ свободномъ видѣ. Элементъ былъ изолированъ и ближе изученъ лишь въ 1855 г. Бунзеномъ и Матиссеномъ ⁴⁾, получившими его въ чистомъ видѣ путемъ электролитическаго разложенія хлористаго литія. Красное окрашиваніе, сообщаемое солями литія спиртовому пламени, впервые замѣтилъ К. Г. Гмелинъ (1818).

Открытіе рубидія и цезія ⁵⁾ въ лепидолитѣ и дюркгеймскомъ

¹⁾ Knapp, Journ. pr. Chem. **43**, 305; Engel, Comptes rendus **112**, 866.

²⁾ Vernon. Philos. Mag. **32**, 365.

³⁾ Schweigger's Journ. **22**, 93.

⁴⁾ Ann. Chem. **94**, 107.

⁵⁾ Бунзенъ и Кирхгоффъ, Pogg. Ann. **110**, 167; **113**, 337; **118**, 94.

разсолѣ при помощи спектральнаго анализа было первый плодъ, принесенный химіи этимъ новымъ методомъ. Въ виду того, что химическія реакціи солей этихъ двухъ металловъ сходны съ реакціями солей калія, то ихъ присутствіе безъ помощи спектроскопа никоимъ образомъ не могло бы быть обнаружено. Дѣйствительно, за нѣсколько лѣтъ до открытія цезія, искусный аналитикъ Платтнеръ изслѣдовалъ богатый цезіемъ минераль поллуксъ ¹⁾ и никакъ не могъ себѣ объяснить недочетъ, образовавшійся въ его вычисленіяхъ вслѣдствіе того, что онъ принялъ сѣрно-кислый цезій за смѣсь сѣрнокислыхъ солей натрія и калія. Атомные вѣса рубидія и цезія были съ достовѣрностью опредѣлены Бунзеномъ (для цезія, вслѣдствіе недостаточности матеріала, раньше принимался слишкомъ малый атомный вѣсъ). Атомный вѣсъ литія былъ окончательно опредѣленъ Стасомъ въ 7,01.

Металлы кальцій, стронцій, барій и магній впервые были изолированы Дэви изъ ихъ амальгамъ, приготовленныхъ Зеебекомъ. Еще задолго до этого баритовая и известковая земли разсматривались какъ окислы неизвѣстныхъ металловъ. Стронціановая земля была найдена Клапротомъ и Голе, независимо другъ отъ друга, и отмѣчена ими какъ соответствующая известковой землѣ. Атомные вѣса четырехъ названныхъ элементовъ были опредѣлены Берцелиусомъ, Мариньякомъ и Дюма.

Магній, получающій все большее значеніе въ технику, въ послѣднее время введенъ К. Винклеромъ ²⁾ въ качествѣ прекраснаго средства для возстановленія металлическихъ окисловъ. Винклеръ пользуется имъ въ своихъ обширныхъ опытахъ для опредѣленія отношенія къ нему различныхъ окисловъ и вмѣстѣ съ тѣмъ для изученія способности возстановленныхъ элементовъ соединяться съ водородомъ. Результаты этихъ изслѣдованій оказались въ высшей степени важными и немало способствовали расширенію круга свѣдѣній о многихъ элементахъ.

Бериллій, окисель котораго былъ найденъ (1798) Вокеленомъ въ минераль бериллѣ, впервые былъ изолированъ Велеромъ ³⁾ въ 1828 г. изъ его хлористаго соединенія при посредствѣ металлическаго калія. Его атомный вѣсъ далъ поводъ къ весьма важной полемикѣ, такъ какъ трудно было рѣшить, слѣдуетъ ли принять этотъ атомный вѣсъ равнымъ его удвоенному или утроенному эквиваленту; лишь въ послѣднее время, благодаря изслѣдованіямъ Нильсона и Петтерсона ⁴⁾.

¹⁾ Pogg. Ann. 69, 443.

²⁾ Ber. 24, 873 и 1969.

³⁾ Pogg. Ann. 13, 577.

⁴⁾ Journ. pr. Chemie (2) 33, 15.

вопросъ рѣшенъ въ томъ смыслѣ, что бериллію, какъ элементу двуатомному, долженъ быть приписанъ атомный вѣсъ 9,1. Это число, судя по новѣйшимъ изслѣдованіямъ Крюсса и Мората, должно быть еще немного уменьшено.

Кадмій впервые былъ наблюденъ Штроейеромъ въ 1817 г., затѣмъ онъ открывался и другими химиками и признанъ какъ элементъ, химически сходный съ цинкомъ. Его атомный вѣсъ съ точностью опредѣлили въ послѣднее время Патридже

Таллій открытъ въ 1861 г. Круксомъ ¹⁾ въ отбросахъ сѣрнокислотнаго завода, богатыхъ селеномъ. Его открытію способствовали характерныя спектральныя свойства его солей. Химическія свойства этого элемента, сходнаго съ одной стороны со свинцомъ, съ другой—со щелочами, главнымъ образомъ были изучены Ламу. Его атомный вѣсъ былъ установленъ Круксомъ.

Алюминій былъ впервые изолированъ Вёлеромъ ²⁾ въ 1827 г. изъ его хлористаго соединенія помощью калия. Этимъ открытіемъ было подтверждено существовавшее уже съ давнихъ поръ предположеніе, что глиноземъ представляетъ собою окисель металла. Фабрикація этого необыкновенно распространеннаго металла помощью электрическаго тока составляетъ уже приобрѣтеніе новѣйшей техники (см. ист. технической химіи).—Индій и галлій, образующіе одну группу съ алюминіемъ, открыты лишь въ послѣднее время; первый въ 1863 г. Рейхомъ и Рихтеромъ ³⁾ какъ составная часть фрейбергской цинковой обманки, а второй—Лекокъ-де-Буабодраномъ ⁴⁾ тоже въ цинковыхъ рудахъ. Къ открытію этихъ двухъ металловъ привели ихъ характерныя спектроскопическія свойства. Атомные вѣса этихъ элементовъ были опредѣлены ихъ открывателями; атомный вѣсъ индія, кромѣ того, былъ еще особенно точно опредѣленъ Винклеромъ ⁵⁾ и Булзеномъ ⁶⁾. Атомный вѣсъ алюминія самымъ тщательнымъ образомъ опредѣлилъ Малле.

Необыкновенныя затрудненія встрѣтило изолированіе металловъ, образующихъ такъ называемыя группы цера и итрія. Несмотря на то, что итровая земля (смѣшанная, во всякомъ случаѣ, съ другими землями) найдена Гадолиномъ уже около ста лѣтъ тому назадъ и что съ тѣхъ поръ самые выдающіеся изслѣдователи не переставали заниматься этой

¹⁾ Chem. News 3,193.

²⁾ Pogg. Ann. 11,146.

³⁾ Journ. pr. Chemie 89,444; 90,172; 92,480.

⁴⁾ Comptes rendus 81,493 и 1100.

⁵⁾ Journ. pr. Chem. 102,282.

⁶⁾ Pogg. Ann. 141,28.

областью, химія церовыхъ металловъ тѣмъ не менѣе еще по настоящее время несвободна отъ темныхъ мѣстъ, которымъ, можетъ быть, еще долго придется ждать желаннаго выясненія. Клапротъ и, одновременно съ нимъ, Берцеліусъ добыли изъ минерала церита церовую землю и опредѣлили ее какъ окисель металла. Послѣ этого Мозандеръ открылъ въ необработанной итровой землѣ два новыхъ окисла, соотвѣтствующіе металлы которыхъ, лантанъ и дидимъ, имъ же были изолированы. Нѣсколько лѣтъ спустя (1843) онъ присоединилъ къ нимъ еще два другихъ металла — эрбій и тербій, существованіе и природа которыхъ еще по сую пору не вполне установлены, несмотря на тщательное изслѣдованіе ихъ. Тѣмъ временемъ былъ подробнѣе изученъ итрій: итровая земля, считавшаяся прежде однородной, оказалась смѣсью окисловъ нѣсколькихъ металловъ, изъ коихъ только нѣкоторые (скандій—Нильсономъ, иттербій—Мариньякомъ) могли быть получены въ чистомъ видѣ. Въ новѣйшее время химія этой группы элементовъ обогатилась работами Крюсса, Винклера, Беттендорфа и др.

Кобальтъ и никкель, открытіе которыхъ, какъ уже было указано (стр. 124), принадлежитъ предшествующему періоду, въ послѣднее время были предметомъ особенно важныхъ изслѣдованій благодаря, главнымъ образомъ, замѣчательнымъ соединеніямъ, которыя они способны образовать (см. ниже). Указанія Крюсса и Шмидта ¹⁾, будто при полученіи этихъ металловъ обыкновеннымъ путемъ они содержатъ примѣсь неизвѣстнаго до сихъ поръ элемента гномія, по доказательствамъ Винклера ²⁾ основаны на заблужденіи: послѣдній путемъ самыхъ тщательныхъ опредѣленій установилъ атомные вѣса этихъ элементовъ съ наиболѣе возможной достоверностью.

Элементы молибденъ, вольфрамы и уранъ, образующіе одну группу съ хромомъ, были открыты, какъ и самъ хромъ, въ первыхъ десятилѣтіяхъ новаго періода. Изслѣдованіе этихъ элементовъ и ихъ соединеній продолжается до сихъ поръ, въ виду чрезвычайнаго разнообразія соединеній, образуемыхъ названными элементами съ другими (см. ниже).

Хромъ былъ открытъ въ 1797 г. Вокеленомъ какъ составная часть «краснаго свинцоваго шпата». Вокеленомъ же немало изслѣдованы и хромовыя соединенія. Клапротъ одновременно съ нимъ тоже высказалъ предположеніе о присутствіи новаго элемента въ названномъ минералѣ. Молибденъ и вольфрамы, существованіе кислородныхъ соединеній которыхъ было предположено еще Шееле и Бергманомъ, были

¹⁾ Ber. 22.

²⁾ Ber. 22, 890, Zeitschr. anorg. Chemie 4, 10.

открыты въ 1783 г.: молибденъ—Гіельмомъ, вольфрамъ—Дельгуйаромъ (d'Elhujar). Уранъ, или точнѣе—его окисель, принятый за элементъ, былъ указанъ въ 1798 г. Клапротомъ какъ главная составная часть смолистой обманки. Лишь Пелиго ¹⁾ удалось исправить допущенную при этомъ ошибку: онъ доказалъ, что мнимый элементъ содержитъ кислородъ и далъ способъ получения чистаго урана. Найденные Пелиго атомные вѣса урана и хрома были впослѣдствіи подтверждены по существу новыми изслѣдованіями К. Циммермана и Берлина, а въ новѣйшее время—работами Мейнеке. Для атомнаго вѣса молибдена Дюма, Раммельсбергъ и другіе нашли нѣсколько большее число, чѣмъ то, которое далъ Берцеліусъ. Атомный вѣсъ вольфрама (183,5) опредѣленъ Шнейдеромъ, Маршаномъ и другими.

Элементы, химически сходные съ оловомъ: титанъ, цирконій и торій, къ которымъ въ новѣйшее время присоединился германій, принадлежатъ главнымъ образомъ исторіи настоящаго вѣка. Хотя окислы титана и цирконія были найдены уже въ концѣ прошлаго столѣтія, но изолированіе самихъ элементовъ удалось лишь Берцеліусу путемъ уже упомянутаго метода,—разложеніемъ ихъ двойныхъ фтористыхъ солей металлическимъ калиемъ. Торова землѣ и самъ торій тоже были открыты Берцеліусомъ (1828) ²⁾. Атомный вѣсъ этого элемента былъ окончательно установленъ лишь Нильсономъ и въ новѣйшее время подтвержденъ изслѣдованіемъ плотности паровъ хлористаго торія ³⁾. Германій, одинъ изъ самыхъ младшихъ элементовъ, открытъ Винклеромъ ⁴⁾ и сдѣланъ имъ исходнымъ пунктомъ прекрасныхъ изслѣдованій ⁵⁾, выяснившихъ характеръ элемента и его соединеній до мельчайшихъ подробностей. Поводъ къ исканію новаго элемента данъ былъ изслѣдователю анализомъ серебряной руды, найденной близъ Фрейберга: этотъ анализъ показывалъ постоянный недочетъ на 7%, что навело Винклера на мысль о присутствіи въ испытуемой рудѣ вещества, не подчиняющагося аналитическимъ методамъ, выработаннымъ для уже извѣстныхъ элементовъ. Подобный же случай мы видѣли при

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 5, 5.

²⁾ Pogg. Ann. 16, 385.

³⁾ Nilson и Krüss, Ber. 20, 1671.

⁴⁾ Винклеръ (Clemens Winkler) род. въ 1838 г. До 1873 г. онъ занимался горнымъ дѣломъ, а съ 1873 г. состоитъ профессоромъ химіи при горной академіи въ Фрейбергѣ (Саксонія). Неорганическая и техническая химія обязаны Винклеру прекрасными изслѣдованіями, часто заключающими въ себѣ значительные успѣхи въ видѣ новыхъ способовъ, чрезвычайно важныхъ въ практикѣ. Его важнѣйшія работы указаны въ соответствующихъ мѣстахъ спец. исторіи аналитической и неорганической химіи.

⁵⁾ Journ. pr. Chem. (2) 34, 177; 36, 177.

открытіи цезія. Атомному вѣсу германія, установленному Вилклеромъ, вполне соответствуетъ мѣсто, занимаемое этимъ элементомъ въ періодической системѣ.

Элементы, химически сродные сурьмѣ и висмуту: ванадій, танталъ и ніобій подробно изслѣдованы лишь недавно. Ванадій, открытый уже въ 1801 г. Дель-Ріо какъ составная часть нѣкоторыхъ свинцовыхъ рудъ и ближе изученный Зефштрёмомъ, полученъ въ металлическомъ видѣ лишь въ 1867 г. Роско ¹⁾, который доказалъ, что прежній такъ называемый ванадинъ содержалъ кислородъ, а по временамъ и азотъ. Химическія свойства этого элемента и его соединений, равно какъ его атомный вѣсъ, опредѣлены были Роско самымъ тщательнымъ образомъ.

На новые элементы, содержащіеся въ минералахъ колумбитъ и танталитъ и получившіе въ послѣдствіи названія танталъ и ніобій, указывалось уже въ изслѣдованіяхъ Гатшетта, Экеберга, Волластона и Берцелиуса, произведенныхъ въ первыхъ двухъ десятилѣтіяхъ нашего вѣка, при чемъ однако сами элементы еще не были извѣстны. Работы Генриха Розе ²⁾ тоже не привели еще ни къ изолированію этихъ элементовъ, ни къ изученію ихъ соединений, такъ какъ и Розе принималъ окисель ніобія подъ-ніобъ за самый элементъ. Лишь работами Бломстранда ³⁾ и Мариньяка ⁴⁾ даны были твердыя точки опоры какъ для сужденія о химическихъ свойствахъ обоихъ элементовъ и ихъ соединений, такъ и для установленія ихъ атомныхъ вѣсовъ.

Металлы платиновой группы всѣ, за исключеніемъ самой платины ⁵⁾, открыты въ настоящемъ вѣкѣ какъ примѣси къ платиновой рудѣ; сама же платина была окончательно изучена лишь тогда, когда были найдены цѣлесообразные способы для ея очищенія отъ такъ называемыхъ спутниковъ. Способъ обработки платины для посуды, столь важный для цѣлей научной и технической химіи, тоже принадлежитъ новому времени.

Палладій поступилъ въ продажу въ 1803 г. подъ своимъ теперешнимъ названіемъ какъ неизвѣстный до тѣхъ поръ металлъ. Онъ былъ изолированъ Волластономъ ⁶⁾ изъ платиновой руды. Замѣчательная способность палладія соединяться съ водородомъ впервые была замѣчена

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 6,86.

²⁾ Pogg. Ann. 99,80; 104,432.

³⁾ Ann. Chim. Phys. (4) 8,5.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. 97,37.

⁵⁾ См. стр. 124.

⁶⁾ Philos. Transact. 1804,428.

Грæемомъ ¹⁾). Открытiе палладiя привело Волластона къ открытiю другого платиноваго металла родiя, которому онъ далъ это названiе вслѣдствiе красно-розоваго цвѣта растворовъ его солей. Родiй былъ подробно изученъ Берцелиусомъ ²⁾, тщательно изслѣдовавшимъ всѣ вообще платиновые металлы, а также Клаусомъ ³⁾. Заслуга отдѣленiя родiя отъ другихъ платиновыхъ металловъ принадлежитъ главнымъ образомъ Бунзену ⁴⁾, равно какъ Девилю и Дебрэ. На иридий и осмiй, остающiеся послѣ растворенiя платиновой руды, впервые обратилъ вниманiе химиковъ Теннантъ ⁵⁾; способъ полученiя этихъ двухъ элементовъ, имѣющихъ наибольшiе (изъ доселѣ извѣстныхъ) удѣльные вѣса, указали, главнымъ образомъ, Девилю и Дебрэ ⁶⁾. Рутенiй, наконецъ, тоже былъ открытъ въ платиновыхъ рудахъ К. Э. Клаусомъ ⁷⁾, которому наука обязана главными свѣдѣнiями какъ о самомъ элементѣ и его атомномъ вѣсѣ, такъ и о его соединенiяхъ. Въ послѣднее время изслѣдованiемъ рутенiя и его кислородныхъ соединенiй занимался Дебрэ ⁸⁾.

Атомные вѣса платиновыхъ металловъ еще очень недавно только отчасти были извѣстны съ достаточною достовѣрностью. Для платины, напр., считали данную Берцелиусомъ величину 196,7 наиболѣе достовѣрной, пока Зейбертъ (1880) ⁹⁾ не доказалъ, что это число превышаетъ истинное по меньшей мѣрѣ на двѣ единицы. Атомные вѣса палладiя, родiя и осмiя тоже были опредѣлены Берцелиусомъ, но нуждались еще въ окончательной провѣркѣ, особенно атомный вѣсъ осмiя. Въ новѣйшее время эта провѣрка была самымъ тщательнымъ образомъ произведена Зейбертомъ ¹⁰⁾ для иридия, родiя и осмiя, Кейзеромъ ¹¹⁾ — для палладiя и Жоли ¹²⁾ — для рутенiя. Этими новыми опредѣленiями были приведены въ порядокъ столь важныя постоянныя величины палладiевой и платиновой группы. Выбѣстъ съ тѣмъ восторжествовала и естественная система элементовъ, въ которой, благодаря именно послѣднимъ

¹⁾ Philos. Mag. (4) 32,516.

²⁾ Pogg. Ann. 13,437.

³⁾ „Beiträge zur Chemie der Platinmetalle“ (Dorpat 1854).

⁴⁾ Ann. Chem. 146,265.

⁵⁾ Philos. Transact. 1804,40.

⁶⁾ Comptes rendus. 81.839; 82.1076,

⁷⁾ Ann. Chem. 56,257; 59,284.

⁸⁾ Comptes rendus 106,100 и 328.

⁹⁾ Ann. Chem. 207,29; Ber. 21,2179; далѣ Dittmar и Arthur тамъ же 21, Ref. 412.

¹⁰⁾ Ber. 11,1770. Ann. Chem. 261,257; 260,314.

¹¹⁾ Amer. Chem. Journ. 11,398.

¹²⁾ Comptes rendus 108,946.

опредѣленіямъ, названные элементы получили соотвѣтствующія имъ мѣста, требуемая теоріей.

Краткій обзоръ элементовъ, открытыхъ въ новомъ періодѣ, съ достаточной ясностью характеризуетъ размѣръ успѣховъ, достигнутыхъ въ этой области. Съ тѣхъ поръ, какъ каждому элементу стараются указать соотвѣтствующее ему мѣсто въ системѣ, открытіе новыхъ элементовъ приобрѣло совершенно иную прелесть и гораздо высшее значеніе, нежели раньше. Теперь на первомъ планѣ стоитъ вопросъ о правильномъ опредѣленіи атомнаго вѣса и возможно болѣе подробномъ изслѣдованіи химическаго характера новооткрытаго элемента, дабы надлежащимъ образомъ помѣстить его въ систему. Ни при одномъ изъ новооткрытыхъ элементовъ эти старанія не увѣнчались такимъ успѣхомъ, какъ при германіи.

Но періодической системѣ приходится встрѣчаться и съ затрудненіями, какія, напр., имѣли мѣсто въ самое послѣднее время, съ открытіемъ двухъ наиболѣе новыхъ элементовъ — аргона и гелія. Аргонъ недавно открытъ (1894) двумя англійскими изслѣдователями Рэлеемъ и Рамсеемъ въ атмосферномъ воздухѣ. Его присутствіе до сихъ поръ ускользало отъ вниманія химиковъ вслѣдствіе его чрезвычайнаго сходства съ азотомъ, но названные изслѣдователи обнаружили его благодаря замѣченному факту, что атомный вѣсъ азота, изолированнаго изъ воздуха, выше атомнаго вѣса того же элемента, полученнаго другими реакціями. Свое названіе этотъ новый элементъ получилъ вслѣдствіе его крайне слабой химической энергіи, по которой онъ уступаетъ даже азоту. Гелій былъ замѣченъ еще въ 1890 г. Гиллебрандомъ: при кипяченіи минерала клевета съ сѣрной кислотою былъ полученъ газъ, который названный изслѣдователь принялъ за азотъ, но Рамсэй въ 1895 г. доказалъ, что этотъ мнимый азотъ есть не что иное какъ смѣсь аргона и гелія, до тѣхъ поръ извѣстнаго только въ атмосферѣ солнца (откуда и его названіе). Теперь этотъ же элементъ найденъ и въ нѣкоторыхъ другихъ рѣдкихъ минералахъ, равно какъ въ газахъ нѣкоторыхъ минеральныхъ источниковъ. Подобно аргону, онъ также обладаетъ чрезвычайно слабо выраженной химической энергіей ¹⁾.

Эти два новооткрытыхъ элемента создали непредвидѣнныя затрудненія для періодической системы, въ которой имъ до сихъ поръ не найдено надлежащаго мѣста ²⁾. Подобные факты, доказывающіе несо-

¹⁾ Заслуживаетъ вниманія тотъ фактъ, что по даннымъ, выведеннымъ изъ опредѣленія теплоемкости аргона и гелія, ихъ молекулы заключаютъ по одному атому.

²⁾ Нѣкоторые химики (Буабодранъ, Томсенъ) предлагаютъ выдѣлить ихъ въ особую группу «недѣятельныхъ элементовъ».

вершенство періодической системы, вызвали со стороны нѣкоторыхъ химиковъ попытки внести въ эту систему нѣкоторыя преобразованія и поправки, изъ которыхъ заслуживаютъ упоминанія недавно обнародованныя идеи Томсена и Траубе. Томсенъ помѣщаетъ во главѣ таблицы водородъ, а остальные элементы распредѣляетъ на три главныя группы, помѣщенные одна подъ другою; такой способъ расположенія элементовъ, по его мнѣнію, сообщаетъ системѣ большую наглядность и обезпечиваетъ за многими рѣдкими элементами болѣе соответствующее имъ мѣсто въ системѣ. Траубе высказываетъ то положеніе, что объемъ, занимаемый атомомъ, представляетъ собою настолько же важную постоянную величину, какъ и его масса; соответственно этому онъ находитъ, что система элементовъ, имѣющая въ основѣ атомныя вѣса и атомныя объемы, была бы болѣе естественной, а потому и болѣе правильной, чѣмъ та, которая основана на однихъ только атомныхъ вѣсахъ элементовъ.

Химическая литература заключаетъ въ себѣ много данныхъ о такихъ мнимо-новыхъ элементахъ, которые съ теченіемъ времени оказывались или уже раньше извѣстными, или же смѣсями частью извѣстныхъ, частью неизвѣстныхъ веществъ. Укажемъ мимоходомъ на производившіеся въ концѣ прошлаго и началѣ настоящаго вѣка фантастическіе опыты Винтерля ¹⁾, которому казалось, будто ему удалось разложить нѣкоторые металлы на отдѣльные элементы. Но и выдающіеся изслѣдователи часто впадали въ ошибки, объяснимыя развѣ лишь недостатками аналитическихъ методовъ того времени. Такъ, напр., Бергманъ принималъ (1781) фосфористое желѣзо, полученное изъ хладноломкаго желѣза дѣйствіемъ соляной кислоты, за новый металл, который онъ назвалъ *sidegum*. Рихтеръ принялъ нечистый никкель за новый элементъ и назвалъ его *nickolanum*. Даже Берцеліусу казалось въ 1815 г., будто ему удалось обнаружить въ шведскихъ минералахъ неизвѣстную до тѣхъ поръ землю, но онъ самъ исправилъ свою ошибку, опредѣливъ въ мнимо-новомъ тѣлѣ фосфорнокислый итроземъ. Исторія церовыхъ металловъ, къ которымъ относятся какъ итрій, такъ и танталъ съ ніобіемъ, представляетъ много примѣровъ подобныхъ заблужденій. Даже въ наши дни существуетъ еще рядъ новыхъ элементовъ, однородный характеръ которыхъ весьма сомнителенъ; таковы, напр., деципій, мозандрій, филиппій и т. п. ²⁾. Столь же скудны еще наши свѣдѣнія относительно самыхъ младшихъ элементовъ маэрія ³⁾, люція, руссія (Баррьеръ,

¹⁾ См. Kopp, *Gesch. d. Chemie* II, 282.

²⁾ *Comptes rendus* 87, 148, 559, 632.

³⁾ *Monit. Scientif.* 1892, 514.

Хрущовъ) и проч., что и о нихъ пока нельзя еще сказать ничего положительнаго.

РАСПИРЕНИЕ СВѢДѢНІЙ О НЕОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЯХЪ.

Въ общей части этой книги уже были указаны точки зрѣнія, выработавшіяся въ новомъ періодѣ относительно неорганическихъ соединеній вообще и воззрѣнія на конституцію кислотъ, солей и основаній въ частности. Здѣсь намъ остается изложить ходъ развитія специальныхъ знаній въ этой области. Объ обсужденіи предмета во всѣхъ деталяхъ, конечно, не можетъ быть и рѣчи; намъ приходится обратить вниманіе лишь на тѣ особенно важныя экспериментальныя изслѣдованія, которыя существеннымъ образомъ способствовали развитію химической науки.

Водородныя соединенія галоидовъ.

Замѣчательное отношеніе водорода къ хлору,—легкая соединяемость обоихъ газовъ впервые была изслѣдована Дэви и Гей-Люссакомъ, а позднѣе была предметомъ важныхъ физико-химическихъ изысканій Роско и Бунзена ¹⁾. Ближайшему ознакомленію съ самимъ хлористымъ водородомъ способствовали, главнымъ образомъ, опыты Дэви и Фарадэя ²⁾, указавшихъ способъ сгущенія этого газа, равно какъ опыты Роско и Диттмара ³⁾, которые выяснили химическія отношенія между соляной кислотою и водою. Водородныя соединенія іода и брома были изслѣдованы работами Гей-Люссака и Балара. Фтористый водородъ былъ изученъ благодаря основательнымъ изслѣдованіямъ Гей-Люссака, Тенара и Берцелиуса, а въ безводномъ состояніи—Грему ⁴⁾ и Горе ⁵⁾. Никле въ 1869 г. палъ жертвой страшнаго дѣйствія безводной плавиковой кислоты. Объ аналогіи между фторомъ и хлоромъ впервые высказался Амперъ.

Кислородныя соединенія водорода и галоидовъ.

Выше уже были изложены изслѣдованія, приведшія къ установленію состава воды; первое довольно безукоризненное опредѣленіе ея составныхъ частей было сдѣлано Берцелиусомъ и Дюлонгомъ ⁶⁾. Вслѣд-

¹⁾ Pogg. Ann. 100,43. Ann. Chem. 96,357. Ср. также исторію физической химіи.

²⁾ Philos. Transact. 1823,164.

³⁾ Ann. Chem. 112,337.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 47,5.

⁵⁾ Philos. Transact. 1869,173.

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. 15,386.

ствіе открытія перекиси водорода ¹⁾ вода оказалась уже не единственнымъ водороднымъ окисломъ. Химическія свойства этой перекиси, изслѣдованныя Тенаромъ, Шенбейномъ и другими, а въ новѣйшее время Шене ²⁾ и Траубе ³⁾, характеризуютъ ее какъ одно изъ наиболѣе замѣчательныхъ неорганическихъ соединеній, играющее немаловажную роль и въ нѣкоторыхъ природныхъ процессахъ. Въ виду и технического значенія, пріобрѣтеннаго перекисью водорода, интересъ къ этому соединенію еще болѣе возрастаетъ.

Разнообразныя степени окисленія хлора, іода и брома съ самаго начала нашего вѣка служили объектомъ важныхъ изслѣдованій; изъ нихъ укажемъ на изслѣдованіе Гей-Люссакомъ хлористой кислоты, Стадіономъ—хлорной, Дэви и Стадіономъ—двуокиси хлора, равно какъ на изученіе другими изслѣдователями кислотъ хлорноватой ⁴⁾ и хлорноватистой ⁵⁾. Свѣдѣнія о нѣкоторыхъ соединеніяхъ этого класса были выяснены главнымъ образомъ новѣйшими опытами Пебала ⁶⁾, установившаго природу такъ называемаго эйхлорина и двуокиси хлора.—Кислородныя соединенія іода стали извѣстны благодаря изслѣдованіямъ Дэви и Магнуса. Іодная кислота, открытая Магнусомъ ⁷⁾, привела къ ознакомленію съ разнообразными типами солей, изъ состава которыхъ были выведены весьма важныя заключенія относительно емкости насыщеніе іода и галоидовъ вообще.—Отмѣтимъ мимоходомъ, что фторъ признанъ единственнымъ элементомъ, не дающимъ съ кислородомъ никакихъ соединеній.

Соединенія съры, селена и теллура.

Къ давно извѣстнымъ соединеніямъ съры съ кислородомъ,—кислотамъ сѣрнистой и сѣрной, ангидридъ которой былъ найденъ Фогелемъ и Дѣберейнеромъ, въ скоромъ времени прибавились и другія, именно—сѣрноватистая кислота, открытая Гей-Люссакомъ, и сѣрноватая—Вельтеромъ и Гей-Люссакомъ (1819). Конституція первой кислоты, которую правильнѣе было бы назвать тиосѣрной, установлена съ достовѣрностью лишь въ послѣднее время ⁸⁾. Тиокислоты, содержащія

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 8,306 (1818).

²⁾ Ann. Chem. 192,258 (тамъ же и литература).

³⁾ Ber. 20,3345; 22,1496; 26,1471.

⁴⁾ Millon, Ann. Chim. Phys. (3) 7,298.

⁵⁾ Balard, Ann. Chim. Phys. 57,225.

⁶⁾ Ann. Chem. 177,1; 213,113.

⁷⁾ Pogg. Ann. 28,514.

⁸⁾ Schorlemmer, Journ. Chem. Soc. (2) 7,256.

большія количества сѣры и стоящія въ близкомъ отношеніи къ сѣрной кислотѣ, были изучены въ началѣ сороковыхъ годовъ Ланглюа, Фордо и Жели, а также Вакенродеромъ. Вопросъ о дѣйствительномъ существованіи пентатіоновой кислоты, открытой послѣднимъ, еще недавно вызвалъ весьма оживленные дебаты ¹⁾.

Въ послѣднее время къ вышеназваннымъ кислотамъ сѣры прибавилась еще одна, открытая Шютценбергеромъ ²⁾, гидросѣрнистая кислота, химическія свойства которой представляютъ большой интересъ. Къ двумъ окисламъ сѣры Р. Веберъ ³⁾ присоединилъ еще одинъ, такъ называемый полоторный сѣрный окисель S_2O_3 . Наконецъ, укажемъ еще на надсѣрную кислоту, о возможности существованія которой высказался Бертелло. Вопросъ о ея истинномъ составѣ, соответствующемъ составу марганцовой кислоты, былъ разрѣшенъ лишь новѣйшими изслѣдованіями. Развитие фабрикаціи сѣрной кислоты чрезвычайно способствовало подъему всей химической индустріи.—Свѣдѣнія о простыхъ производныхъ сѣрной кислоты,—о ея амидѣ и имидѣ, о фторосульфоновой кислотѣ и проч. принадлежать самому послѣднему времени ⁴⁾.

Соединенія селена съ водородомъ и кислородомъ были тщательно изучены Берцелиусомъ. За нимъ послѣдовалъ Мичерлихъ, который открылъ селеновую кислоту и, благодаря главнымъ образомъ изоморфизму сѣрнокислыхъ и селеновокислыхъ солей, доставилъ краснорѣчивое подтвержденіе аналогіи между сѣрой и селеномъ. Такое химическое сходство между обоими элементами сказывается однако не во всѣхъ пунктахъ, какъ это доказалъ недавно Михаелисъ ⁵⁾ для солей селенистой кислоты, которымъ онъ приписываетъ конституцію, отличную отъ конститущіи солей сѣрнистой кислоты.

Хлористыя соединенія сѣры, селена и теллура, изученіе которыхъ немало облегчило характеристику этихъ элементовъ, были изслѣдованы въ разныя времена. Еще недавно Михаелисъ изслѣдовалъ четыреххлористый теллуръ, чѣмъ была доказана четырехатомность теллура.

СОЕДИНЕНІЯ ЭЛЕМЕНТОВЪ ГРУППЫ АЗОТА И ПРОЧИХЪ МЕТАЛЛОИДОВЪ.

Если бы мы пожелали указать даже лишь наиболѣе важныя работы, послужившія къ открытію и изученію водородныхъ, кислородныхъ и га-

¹⁾ Comptes rendus 69,169.

²⁾ Curtius и Henkel, Journ. pr. Chem. (2) 37,37; Debus, Ann. Chem. 244,76.

³⁾ Pogg. Ann. 156,53.

⁴⁾ W. Traube, Ber. 26,607. Thorpe, Zeitschr. anorg. Chemie 3,63.

⁵⁾ Ann. Chem. 241,150.

лоидныхъ соединеній азота, фосфора, мышьяка и сурьмы, то и тогда намъ пришлось бы перечислить чрезвычайно длинный рядъ изслѣдованій. Мы укажемъ на работы Дэви, Бертолле и Генри, которыми былъ установленъ составъ амміака, считавшагося до тѣхъ поръ кислородосодержащимъ.

Открытие трехводородистаго фосфора Жанжамбромъ (1783) и получение этого тѣла въ чистомъ видѣ Пеллетье оказали свое плодотворное вліяніе лишь послѣ обнародованія важныхъ изслѣдованій Дэви. Послѣдній опредѣлилъ составъ названнаго газа и указалъ на его аналогію съ амміакомъ, что впоследствии еще явственнѣе было отмѣчено Генрихомъ Розе. Жидкій фосфористый водородъ открылъ П. Тенаръ ¹⁾ и онъ же призналъ въ немъ причину самовоспламеняемости не вполнѣ чистаго трехводородистаго фосфора. — Мышьяковистый и сурьянистый водороды, соответствующіе по составу амміаку, были впервые получены въ чистомъ видѣ Субейраномъ ²⁾ и Пфаффомъ ³⁾. Первое изъ названныхъ соединеній стоило жизни (1815) Гелену, не знавшему его ядовитыхъ свойствъ; въ послѣднее время такая же участь постигла Г. Шульце (въ С.-Яго). Извѣстно, какую роль играетъ образованіе мышьяковистаго водорода при опредѣленіи незначительныхъ количествъ мышьяка въ судебномъ химическомъ анализѣ (методъ Марша).

Кислородныя соединенія азота, какъ уже было указано, играли выдающуюся роль въ исторіи атомистической теоріи: они привели къ подтвержденію закона кратныхъ отношеній, хотя въ то время еще не для всѣхъ степеней окисленія былъ опредѣленъ ихъ истинный составъ. Рядъ азотныхъ окисловъ, извѣстныхъ со временъ Дальтона, былъ впоследствии дополненъ азотноватой кислотой, отношеніе которой къ другимъ кислотамъ было выяснено работами Берцелиуса, Гей-Люссака и Дюлонга, а затѣмъ еще—ангидридомъ азотной кислоты, который былъ открытъ Сень-Клеръ-Девиллемъ. Нѣкоторыя неясности относительно кислотъ азотистой и азотноватой были большею частью устранены новѣйшими изслѣдованіями Газенбаха ⁴⁾, Лунге ⁵⁾, Рамсэя и другихъ. Открытіе азотноватистой кислоты ⁶⁾, соответствующей закиси азота, существенно дополнило рядъ азотныхъ окискислтовъ.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 14,5. Ср. новѣйшіе опыты Гаттермана и Гаускнехта, Ber. 23,1174.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (2) 23,307

³⁾ Pogg. Ann. 40,135.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. (2) 4,1.

⁵⁾ Ber. 18,1376; 21,67.

⁶⁾ Divers, Proc. Roy. Soc. 19,425; Zorn, Ber. 10,1306. Въ послѣднее время эта кислота получена В. Вислиценусомъ и Паалемъ путемъ взаимодействія азотистой кислоты и гидросил-аміина (Ber. 26,771, 1026).

Здѣсь должно быть упомянуто еще открытіе гидроксил-амина ¹⁾. химическія свойства котораго послужили къ ознакомленію со многими замѣчательными соединеніями, главнымъ образомъ изъ области органической химіи. Гидроксил-аминъ, давно извѣстный въ растворахъ, былъ полученъ въ свободномъ видѣ лишь въ послѣднее время ²⁾. Сѣрно-азотныя кислоты, открытыя Фреми, лишь недавно признаны, соответственно ихъ истинному составу, сульфокислотными производными амміака и гидроксил-амина ³⁾. Отмѣтимъ также открытіе амидо-амина ⁴⁾, такъ называемаго гидразина (діамидъ $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$), аналогичнаго въ нѣкоторомъ отношеніи гидроксил-амину и пополнившаго давно замѣченный пробѣлъ. Взаимодѣйствіемъ этого гидразина съ органическими соединеніями уже теперь полученъ длинный рядъ въ высшей степени важныхъ тѣлъ. Такъ, напр., изъ производнаго гидразина Курціусомъ впервые получена и подробно изслѣдована, несмотря на большія трудности, азотно-водородная кислота (N_2H), одинаково замѣчательная какъ по составу, такъ и по свойствамъ ⁵⁾. Другіе способы получения той же кислоты указаны В. Вислиценусомъ ⁶⁾ и Э. Нельтингомъ ⁷⁾.

Изъ кислородныхъ соединеній фосфора ко времени Лавуазье были извѣстны кислоты фосфористая и фосфорная, но обѣ—лишь очень несовершенно. Дэви указалъ способъ получения первой кислоты въ чистомъ видѣ дѣйствіемъ воды на треххлористый фосфоръ; химическая конститущія этой кислоты была выяснена лишь позднѣйшими работами. Путь къ изученію взаимныхъ отношеній между кислотами орто-, пиро- и мета-фосфорной былъ намѣченъ работами Кларка, Гей-Люссака, Штроемейера, и существенно выработанъ прекрасными изслѣдованіями Грэема ⁸⁾; основываясь на послѣднихъ, Либихъ и построилъ свою важную теорію многоосновныхъ кислотъ ⁹⁾. Фосфорноватистая кислота, соли которой были открыты Дюлонгомъ (1816), была предметомъ важныхъ опытовъ и оживленныхъ дебатовъ ¹⁰⁾. Въ послѣднее время къ названнымъ кислороднымъ соединеніямъ фосфора прибавилась еще фосфорноватая кислота ¹¹⁾.

¹⁾ Lossen, Ann. Chem. Suppl. 6,220.

²⁾ Lobry de Bruyn, Rec. des travaux chim. 10,101.

³⁾ Ср. изслѣдованія Raschig'a: Ann. Chem. 241,161 (тамъ же указана и прежняя литература).

⁴⁾ Curtius, Ber. 20,1632.

⁵⁾ Ber. 23,3023; 24,341. Journ. pr. Chem. (2) 43,207.

⁶⁾ Ber. 25,2084.

⁷⁾ Ber. 26,86.

⁸⁾ Philos. Transact. (1833) 2,253.

⁹⁾ См. стр. 201.

¹⁰⁾ Ср. Wurtz, Ann. Chem. 43,318; 68,41.

¹¹⁾ Salzer, Ann. Chem. 187,322; 194,28; 211,1; 232,114. Säuger, тамъ же 232,1.

Особенный интерес возбудило открытіе галоидныхъ соединеній азота и фосфора въ виду чрезвычайной реагирующей способности этихъ тѣлъ, благодаря которой они стали примѣняться для полученія другихъ соединеній. Хлористый азотъ былъ открытъ Дюлонгомъ ¹⁾ и причинилъ своему открывателю тяжелыя пораненія, вслѣдствіе непредусмотрѣннаго взрыва.

Въ послѣднее время это опасное тѣло, составъ котораго до тѣхъ поръ еще не былъ точно установляемъ, было предметомъ важныхъ опытовъ Гаттермана ²⁾, которому удалось получить чистый хлористый азотъ NCl_3 . Аналогичный ему іодистый азотъ впервые полученъ Серулласомъ ³⁾. Опредѣленію состава этого тѣла способствовали изслѣдованія Бунзена, Штальшмидта, а въ послѣднее время Рашига ⁴⁾.

Хлористыя соединенія фосфора, столь важныя для реакцій взаимодѣйствія органическихъ тѣлъ, были открыты уже въ первомъ десятилѣтіи нашего вѣка: треххлористый фосфоръ—Гей-Люссакомъ и Тенаромъ, а пятихлористый—Дэви. Въ послѣднее время открытъ Муассаномъ трехфтористый фосфоръ. Пятифтористый фосфоръ, впервые наблюденный Торне ⁵⁾, приобретаетъ теперь особенный интересъ благодаря тому факту, что онъ не разлагается даже при высокихъ температурахъ, тогда какъ остальные пятигалоидныя соединенія фосфора при такихъ температурахъ претерпѣваютъ разложеніе.

Хлорокись фосфора, важная какъ реактивъ на нѣкоторыя органическія соединенія, была открыта Вюртцомъ, пятихлористая сурьма—Генрихомъ Розе. Бромокись фосфора, соответствующая хлорокиси, была найдена еще до послѣдней, а фторокись фосфора открыта лишь недавно (Муассанъ).

Галоидныя соединенія бора и кремнія были изучены, главнымъ образомъ, благодаря работамъ Берцелиуса, а позднѣе—Велера и Девиля ⁶⁾, и образовали собою матеріалъ для полученія какъ самихъ элементовъ, такъ и ихъ наиболѣе важныхъ соединеній. Вообще, названныя соединенія чрезвычайнымъ образомъ обогатили химію бора и кремнія: вспомнимъ, напримѣръ, объ открытіи боръ-азота и водородистаго кремнія ⁷⁾.

¹⁾ Schweigger's Journal 8,302.

²⁾ Ber. 21,751.

³⁾ Ann. Chim. Phys. 42,200.

⁴⁾ Ann. Chem. 230,212.

⁵⁾ Ann. Chem. 182,201.

⁶⁾ Ann. Chem. 105,67 и слѣд.

⁷⁾ Wöhler и Buff, Ann. Chem. 102,120.

Тщательному изслѣдованію летучихъ соединеній кремнія мы обязаны окончательнымъ установленіемъ атомнаго вѣса этого элемента и опредѣленіемъ состава кремневой кислоты, которой до тѣхъ поръ приписывалось совершенно иная формула. Въ послѣднее время важныя изслѣдованія ¹⁾ надъ галогидными соединеніями бора и кремнія произведены Муассаномъ, Бессономъ и Сабатье.

Простѣйшія соединенія углерода, относимыя къ неорганической химіи, большей частью открыты и изслѣдованы къ началу нашего вѣка. Объ углекислотѣ и окиси углерода мы уже сообщали. Изученіемъ явленій горѣнія и, въ особенности, процессовъ, совершающихся въ пламени углеродосодержащихъ тѣлъ, гдѣ оба названныхъ газа играютъ выдающуюся роль, впервые занимался Дэви; его замѣчательные опыты сильно подвинули впередъ вопросъ о сущности этихъ явленій. Укажемъ еще на изслѣдованія о теоріи свѣтящаго пламени, производившіяся позднѣе Фравкландомъ, Блохманомъ и Гейманомъ.

Въ новѣйшее время, съ появленіемъ ацетиленоваго освѣщенія, химики занимались изслѣдованіемъ пламени ацетилена въ видахъ дальнѣйшаго выясненія причинъ свѣченія. Въ общемъ эти изслѣдованія привели къ подтвержденію стараго взгляда Дэви на этотъ вопросъ.

Хлорокись углерода (фозгенъ), оказавшаяся столь важнымъ реактивомъ при взаимодействіи многихъ органическихъ тѣлъ, была изучена Дэви (1811), а сѣрокись углерода—лишь въ новѣйшее время Ганомъ ²⁾.

Сѣрнистый углеродъ былъ замѣченъ еще въ 1796 г. Лампадіусомъ и ближе изслѣдованъ въ 1802 г. Клеманомъ и Дезормомъ; техническое примѣненіе онъ приобрѣлъ лишь въ послѣднее время. Истинный составъ этого соединенія былъ опредѣленъ Вокеленомъ и Берцелиусомъ, тогда какъ до нихъ высказывались самыя фантастическія предположенія о присутствіи въ немъ водорода, азота и т. п.

На глубокое вліяніе, оказанное на развитіе химіи классическими изслѣдованіями Гей-Люссака надъ ціаномъ и его соединеніями, было уже указано въ общей исторіи настоящаго періода.

РАЗВИТІЕ СВѢДѢНІЙ О СОЕДИНЕНІЯХЪ МЕТАЛЛОВЪ.

Изъ безконечнаго ряда изслѣдованій, расширившихъ кругъ нашихъ свѣдѣній о металлическихъ соединеніяхъ и вмѣстѣ съ тѣмъ выяснившихъ химическій характеръ самихъ металловъ, мы укажемъ лишь наиболѣе

¹⁾ Comptes rendus, т. 112 и 113.

²⁾ Ann. Chem. Suppl. 5, 236. Свойства чистой сѣрокиси углерода были впервые установлены лишь Клазономъ (Journ. pr. Chem. (2) 35, 64).

важныя и въ той именно мѣрѣ, въ какой они не были еще упомянуты въ общей части этой книги.

Открыватели щелочныхъ металловъ немало содѣйствовали также изслѣдованію ихъ соединеній: такъ, мы обязаны Дэви изученіемъ окисей натрія и калия, Гей-Люссаку и Тенару—изученіемъ перекисей тѣхъ же металловъ, а Бунзену—изслѣдованіемъ соединеній рубидія и цезія. Перекись натрія въ послѣднее время стала доступна даже техническому полученію. Въ исторіи технической химіи будетъ указано, какое вліяніе имѣло изслѣдованіе щелочныхъ соединеній на развитіе химической промышленности.

Перекиси барія и кальція были изслѣдованы Гей-Люссаккомъ и Тенаромъ. Хлорную известь изучалъ Баларъ, который впервые высказалъ мнѣніе, еще и нынѣ раздѣляемое нѣкоторыми химиками, что названное тѣло представляетъ двойное соединеніе хлористаго кальція съ хлорноватистокислой известью. Съ теченіемъ времени, на основаніи многочисленныхъ изслѣдованій, выработался другой взглядъ, по которому хлорная известь разсматривается какъ хлорокись кальція. Этотъ взглядъ подалъ поводъ къ оживленной полемикѣ въ средѣ химиковъ¹⁾.

Работы, приведшія къ ознакомленію съ соединеніями бериллія и таллія, были уже цитированы выше (стр. 336). Свѣдѣнія объ окислахъ мѣди расширились съ открытіемъ новыхъ кислородныхъ соединеній (Герихъ Розе²⁾ и Тенаръ) и основныхъ мѣдныхъ солей. Свѣдѣнія объ окислахъ серебра дополнились закисью и перекисью серебра, найденными Вѣлеромъ; замѣтимъ однако, что существованіе закиси серебра энергично оспаривалось въ послѣднее время³⁾. Мимоходомъ укажемъ, что уже Дэви съ успѣхомъ примѣнялъ серебряныя соли для фиксированія свѣтовыхъ впечатлѣній⁴⁾.

Химики, участвовавшіе въ открытіи и изслѣдованіи алюминія, индія и галлія, своими работами содѣйствовали также ознакомленію съ соединеніями этихъ элементовъ. При изслѣдованіи соединеній глинозема, чистой химіи часто приходилось разрѣшать технически трудные вопросы, каковы, напримѣръ, приготовленіе ультрамарина, фарфора, стекла и проч.

Соединенія металловъ группы желѣза были предметомъ много-

¹⁾ Ср. работы Гёпнера, Вольтерса, Краута, Лунге и др.

²⁾ Pogg. Ann. 120, 1.

³⁾ Wöhler, Ann. Chem. 20, 1; Friedheim, Ber. 21, 316. Пфурдтенъ, которому казалось, что ему впервые удалось доказать существованіе закиси серебра, недавно высказался въ пользу существованія „гидрата серебра“ (Ber. 21, 2288).

⁴⁾ Подробности—въ ист. физич. химіи.

численныхъ изслѣдованій. Изслѣдованіе степеней окисленія марганца было произведено Либихомъ и Вёлеромъ ¹⁾, затѣмъ Мичерлихомъ ²⁾, а въ новѣйшее время—Франке ³⁾. Ближайшему ознакомленію съ хлористыми и фтористыми соединеніями марганца способствовали работы Христензена. Къ двумъ окисламъ желѣза, указаннымъ Пру и изслѣдованнымъ Берцеліусомъ, прибавилась открытая и изслѣдованная Фреми желѣзная кислота, существованіе которой подозрѣвалъ еще Шееле. Цианистыя соединенія желѣза были изучены благодаря прекраснымъ изслѣдованіямъ Гей-Люссака, Берцеліуса, Либиха, а также Гмелина, открывшаго желѣзносиеродистый кали; нынѣшнія возрѣнія на эти тѣла выработались именно на основаніи названныхъ изслѣдованій. Плѣйфэромъ открыты нитропруссидныя соединенія желѣза, близко стоящія къ цианистымъ; ихъ конституція, впрочемъ, до сихъ поръ еще недостаточно выяснена.

Особеннаго вниманія заслуживаютъ открытыя въ новѣйшее время соединенія, образуемая желѣзомъ и никкелемъ ⁴⁾ съ окисью углерода. если эти металлы въ мелко раздробленномъ видѣ привести въ соприкосновеніе съ названнымъ газомъ. Изъ этихъ соединеній особенный интересъ какъ въ химическомъ, такъ и въ физическомъ отношеніи представляетъ никкель-тетракарбониль $Ni(CO)_4$; можно надѣяться, что при помощи этого соединенія окончательно разрѣшится вопросъ о точномъ атомномъ вѣсѣ никкеля. Возможно ли будетъ, какъ надѣется Мондъ, и металлургическое полученіе никкеля при посредствѣ его карбонильнаго соединенія,—это вопросъ будущаго.

Карбиды металловъ и металлоидовъ, открытые въ послѣднее время Муассаномъ ⁵⁾, тоже представляютъ собою въ высшей степени интересныя соединенія. Нѣкоторые изъ нихъ уже получили важное техническое примѣненіе; таковы: карбидъ кальція—какъ источникъ для полученія ацетилена и карборундъ (карбидъ кремнія)—какъ прекрасное точильное средство, превосходящее корундъ.

Химія кобальтовыхъ солей обогатилась открытіемъ амміачныхъ соединеній кобальта, замѣчательныхъ вслѣдствіе ихъ чрезвычайнаго разнообразія. Эти соединенія были впервые наблюдаемы въ 1851 г., а ихъ взаимныя отношенія были выяснены изслѣдованіями Фр. Розе, Гиббса,

¹⁾ Pogg. Ann. 21,584.

²⁾ Pogg. Ann. 25,287.

³⁾ Journ. pr. Chem. (2) 36,31,166,451.

⁴⁾ Mond, Langer и Quincke, Journ. Chem. Soc. 57,749; Ber. 24,2248. Berthelot, Comptes rendus 112,1343.

⁵⁾ См. Comptes rendus 117,679 и томы 115 и 116 того же журнала.

Фреми и въ особенности Гёргенсена ¹⁾). Послѣдній существенно приблизилъ къ разрѣшенію чрезвычайно трудный вопросъ о химической конституціи названныхъ тѣлъ тѣмъ, что систематически изслѣдовалъ амміачныя соединения другихъ, аналогичныхъ кобальту металловъ — хрома и родія ²⁾).

Разнообразная соединительная способность, обнаруживаемая принадлежащими къ одной группѣ элементами молибденомъ, вольфрамомъ и ураномъ относительно другихъ элементовъ, была вполне выяснена лишь недавно. Прекрасныя изслѣдованія Берцелиуса надъ молибденовыми соединениями были существенно дополнены работами Крюсса ³⁾ надъ сѣрнистымъ молибденомъ и Мутмана ⁴⁾ — надъ окислами молибдена, равно какъ и прежними изслѣдованіями Бломстранда, Дебрэ, Лихти и Кемпе надъ галогидными соединениями молибдена. Хлористыя соединения вольфрама изслѣдованы во всемъ ихъ разнообразіи Роско, чѣмъ значительно были расширены свѣдѣнія о емкости насыщения этого элемента. Область сложныхъ солей вольфрамовыхъ кислотъ усердно разрабатывалась Маргериттомъ, Шейблеромъ, Мариньякомъ и Кнорре. Выясненіе конституціи какъ этихъ соединений, такъ и фосфорномолибденовыхъ и фосфорновольфрамовыхъ кислотъ, составляетъ еще задачу будущаго. Къ области такъ называемыхъ «комплексныхъ» кислотъ относятся вольфрамванадиновая и молибденванадиновая, которыя недавно изслѣдованы Фридгеймомъ. Химическій характеръ урана и его соединений наиболѣе успѣшнымъ образомъ изслѣдованъ прекрасными работами Циммермана ⁵⁾, которыя явились весьма существеннымъ дополненіемъ къ прежнимъ изслѣдованіямъ Пелиго, Роско и другихъ.

Изъ соединений олова и сродныхъ ему элементовъ особенный интересъ возбуждали изоморфныя двойныя хлористыя соединения ⁶⁾ вслѣдствіе того, что при ихъ посредствѣ была доказана принадлежность кремнія, титана, цирконія и германія къ одной группѣ съ оловомъ. Своеобразность титана была выяснена открытіемъ его азотныхъ соединений ⁷⁾, а въ новѣйшее время — изученіемъ различныхъ степеней его соединения съ сѣрой ⁸⁾.

¹⁾ Ср. Journ. pr. Chem. (2) 23,227; 31,49 и 262.

²⁾ Journ. pr. Chem. (2) 25,83,321; 30,1.

³⁾ Ann. Chem. 225,1.

⁴⁾ Ann. Chem. 238,109.

⁵⁾ Ann. Chem. 213,285 (тамъ же и историч. данныя); 216,1; 232,274; см. также Alibegoff, тамъ же 233,177.

⁶⁾ Margnias, Ann. des Mines (5) 15,221.

⁷⁾ Wöhler, Ann. Chem. 73,43.

⁸⁾ Ann. Chem. 234,257.

Ванадій наиболѣе полнымъ образомъ былъ изученъ Роско ¹⁾, который изслѣдовалъ разныя степени соединенія этого элемента съ кислородомъ, хлоромъ и проч. и устранилъ прежніе ошибочныя взгляды на составъ этихъ соединеній. Работы Герланда ²⁾ надъ солями ванадина и ванадиновыми кислотами, равно какъ работы Гауера надъ ванадиновокислыми солями, тоже немало расширили свѣдѣнія объ этомъ элементѣ.

Цитированными работами также было отведено надлежащее мѣсто среди другихъ элементовъ ніобію и танталу, химическій характеръ которыхъ былъ раньше совершенно неизвѣстенъ и выяснился лишь послѣ опредѣленія истиннаго состава хлористыхъ соединеній этихъ двухъ элементовъ и хлорокси ніобія ³⁾, равно какъ по изслѣдованіи фтористыхъ соединеній ніобія и ніобистаго водорода ⁴⁾.

О соединеніяхъ золота въ новѣйшее время обнаружены цѣнныя изслѣдованія Крюсса ⁵⁾, существенно дополнившія прежнія работы Пру, Берцелиуса, Фигье и др. и послужившія къ установленію химическаго характера и атомнаго вѣса этого элемента.

Литературныя данныя о платинѣ весьма обширны и даютъ свѣдѣнія о прекрасныхъ экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ. Мы упомянемъ лишь объ открытіи своеобразнаго дѣйствія платины при конденсаціи въ ней кислорода, далѣе — о многочисленныхъ работахъ надъ платинаммоніевыми соединеніями, изъ которыхъ первое открыто Магнусомъ ⁶⁾; своеобразныя особенности этихъ соединеній изслѣдованы работами Гро, Рейзе, Клэва, Томсона, Бломстранда и другихъ. Опредѣленію конституціи этихъ столь разнообразно составленныхъ тѣлъ значительно способствовалъ недавно изданный трудъ Іергенсена ⁷⁾: *Zur Konstitution der Platinbasen*. Хлорплатиновыя соединенія окиси углерода, впервые открытыя Шютценбергеромъ, были въ новѣйшее время объектомъ прекрасныхъ изслѣдованій ⁸⁾ Миліуса и Фёрстера, Туллингера и другихъ, существенно содѣйствовавшихъ выясненію конституціи этихъ соединеній.

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 7,70.

²⁾ Ber. 9,874; 10,2109; 11,98.

³⁾ Deville и Troost, Comptes rendus 60,1221.

⁴⁾ Krüss и Nilson, Ber. 20,1676.

⁵⁾ Ann. Chem. 237,274 (тамъ же историч. данныя); 238,30 и 231; Ber. 21,126.

⁶⁾ Pogg. Ann. 14,242.

⁷⁾ Journ. pr. Chem. (2) 33.

⁸⁾ Ber. 24,2291,2434,3751.

Обозрѣвъ обширную область неорганической химіи съ ея входящимъ до 70 количествомъ элементовъ и ихъ безчисленными соединеніями, мы замѣчаемъ, что руководящую роль при приведеніи этихъ соединеній въ систему прежде всего играла атомная теорія. Стремленіе выяснитъ періодическія отношенія между свойствами элементовъ и ихъ атомными вѣсами внесло все больше ясности въ пестрый хаосъ элементовъ и ихъ соединеній. Вопросъ о конституціи послѣднихъ допускаетъ въ большинствѣ случаевъ простое и удовлетворительное рѣшеніе. Однако же, какъ только составъ неорганическихъ тѣлъ становится болѣе сложнымъ, обыкновенныя средства, служащія для рѣшенія такихъ вопросовъ, оказываются уже недостаточными. Вслѣдствіе этого составъ многочисленныхъ соединеній, давно извѣстный эмпирически, не могъ еще опредѣлиться въ смыслѣ рациональномъ; достаточно вспомнить объ амміачныхъ соединеніяхъ металловъ, о поликремневыхъ и вольфрамовыхъ кислотахъ, о цѣлой группѣ комплексныхъ кислотъ и т. п. Даже конституція проще составленныхъ карбонильныхъ соединеній никкеля, желѣза и проч. тоже до сихъ поръ не установлена съ достовѣрностью.

Спеціальная історія органічної хімії въ XIX вѣкѣ.

Очеркъ первоначальнаго развитія органічної хімії былъ уже данъ въ общей історіи новаго періода; тамъ же намъ приходилось говорить о нѣкоторыхъ болѣе важныхъ работахъ въ этой области въ той мѣрѣ, въ какой сказывалось ихъ руководящее вліяніе на выработку основныхъ теоретическихъ возрѣній. Въ этомъ отдѣлѣ мы попытаемся извлечь изъ необъятной массы работъ, относящихся къ области органической хіміи, наиболѣе существенныя, скомбинировать ихъ по внутреннему содержанию, а не по времени обнародованія, и обратить вниманіе главнымъ образомъ на тѣ изъ нихъ, которыя способствовали разрѣшенію вопроса о химической конституціи цѣлыхъ классовъ тѣлъ. Общія точки зрѣнія, которыми руководствовались отдѣльные изслѣдователи при такого рода работахъ, охарактеризованы уже въ общей части этой книги съ достаточной обстоятельностью.

Прежде нежели развитіе органической хіміи могло пойти самостоятельнымъ путемъ, должны были быть выполнены два основныхъ условія: во-первыхъ, необходимо было опредѣлить эмпирической составъ органическихъ тѣлъ; какъ былъ рѣшенъ этотъ вопросъ, — уже было изложено въ історіи аналитической хіміи. Во-вторыхъ, необходимо было доказать, что органическія тѣла подчиняются тѣмъ же законамъ, которымъ подчинены тѣла неорганическія, — что они, слѣдовательно, не занимаютъ того изолированнаго положенія, которое многіе имъ приписывали. Главная заслуга въ устраненіи границы между обоими родами соединеній принадлежитъ Берцеліусу, стремленія котораго въ сказанномъ направленіи надлежащимъ образомъ уже были освѣщены выше.

Важнѣйшіе методы, сохранявшіе свое руководящее значеніе и при выполненіи новѣйшихъ изслѣдованій въ области органической хіміи, были доставлены основательными работами Гей-Люссака надъ ціаномъ и ціанистыми соединеніями, Либиха и Вёлера — надъ бензойномъ и мочевою кислотою, Бунзена — надъ соединеніями какодила, Дюма и Пелиго — надъ древеснымъ спиртомъ, а также позднѣйшими изслѣдованіями Кольбе,

Франкланда, А. В. Гофмана, Вилліамсона, Вюртца, Жерара, Кекуле и другихъ. Многія изъ этихъ работъ уже были указаны въ общемъ отдѣлѣ, въ виду оказаннаго ими вліянія на развитіе взглядовъ о химической конституціи; тѣмъ не менѣе здѣсь намъ придется къ нимъ возвращаться.

Для систематики органическихъ соединеній особенную важность имѣло выясненіе различія въ свойствахъ такъ называемыхъ насыщенныхъ, ненасыщенныхъ и ароматическихъ тѣлъ. Определенные методы дѣленія и характеристики этихъ трехъ классовъ выработались лишь въ теченіе послѣднихъ десятилѣтій по мѣрѣ того, какъ расширялись свѣдѣнія объ этихъ тѣлахъ вообще и тѣлахъ двухъ послѣднихъ категорій въ особенности. Въ послѣднее время особенно важное значеніе при изученіи органическихъ соединеній приобрѣло изслѣдованіе ихъ физическихъ свойствъ; это тѣмъ болѣе естественно, что весьма часто только такими изслѣдованіями и можетъ быть приближенъ къ разрѣшенію вопросъ о химической конституціи этихъ соединеній.

УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХЪ ПРОИЗВОДНЫЯ.

Углеводороды, изъ которыхъ, какъ изъ наиболѣе простыхъ органическихъ соединеній, въ новѣйшее время преимущественно производятся всѣ остальные, соотвѣтственно такому типическому значенію, были предметомъ многочисленныхъ изслѣдованій. Дѣйствительно, изъ такихъ именно работъ и развились въ высшей степени важныя ученія: вспомнимъ, что определеніе состава метана и этилена привело къ установленію закона кратныхъ отношеній и къ построенію атомной теоріи, что опыты Фарадѣя надъ бутненомъ имѣли значеніе для развитія понятія о полимеріи; далѣе, укажемъ на важныя работы Реньо и другихъ надъ этиленомъ и его галондо-замѣщенными, доставившія обильную пищу теоріямъ замѣщенія, и, наконецъ, на работы Кекуле и его учениковъ надъ бензоломъ и его производными. Все это такія изслѣдованія, изъ которыхъ прямо вытекали изысканія послѣднихъ двухъ десятилѣтій.

Новые способы полученія углеводородовъ были доставлены около 60 лѣтъ тому назадъ изслѣдованіями Мичерлиха надъ бензиномъ: образованіе послѣдняго изъ бензойной кислоты путемъ отщепленія угольной оказалось типическимъ для цѣлаго ряда подобныхъ реакцій: стоитъ только указать на образованіе кумола изъ куминовой кислоты, метана—изъ уксусной, хлороформа—изъ трихлоруксусной и т. д. Теоретически важень былъ открытый Кольбе способъ полученія углеводородовъ электролизомъ щелочныхъ солей жирныхъ кислотъ, равно какъ данный Франкландомъ методъ образованія этихъ тѣлъ путемъ взаимодействія іодистыхъ алки-

ловъ съ металлическимъ цинкомъ; эти успѣшные опыты привели къ полученію цинковыхъ алкиловъ и раскрыли чрезвычайно плодородную, до тѣхъ поръ мало обработанную область синтеза органическихъ соединений (ср. стр. 298). Первые опыты Вюртца¹⁾, давшіе возможность соединять разные алкильные радикалы въ углеводороды дѣйствіемъ натрія на два іодистыхъ алкила, оказались въ послѣдствіи особенно плодотворными въ области ароматическихъ соединений: по образцу этой реакціи были получены синтетическимъ путемъ гомологи бензола, конституція которыхъ легко опредѣлялась изъ этого простого способа образованія²⁾).

Другой синтезъ³⁾ бензолныхъ гомологовъ, основанный на своемъ образномъ взаимодействіи хлористаго алюминія со смѣсями бензола и хлористыхъ производныхъ, напр. хлористаго метила, оказался весьма успѣшнымъ и полезнымъ также для искусственнаго полученія другихъ соединений, какъ кетоны, кислоты и проч. Какъ ни основательно изучены эти реакціи, мы тѣмъ не менѣе не имѣемъ надлежащаго объясненія дѣйствию хлористаго алюминія. Можно однако считать доказаннымъ, что причину такого дѣйствія слѣдуетъ искать во временномъ образованіи своеобразныхъ промежуточныхъ соединений хлористаго алюминія съ ароматическими углеводородами (Густавсонъ).

Заслуживаетъ упоминанія введенный Бертело⁴⁾ способъ полученія углеводородовъ изъ разныхъ органическихъ соединений дѣйствіемъ іодистаго водорода при высокой температурѣ; этотъ способъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ привелъ къ весьма важнымъ результатамъ. Какъ на дополненіе къ этой реакціи укажемъ на столь часто примѣняемый способъ превращенія кислородосодержащихъ тѣлъ въ углеводороды, путемъ нагрѣванія ихъ съ цинковой пылью⁵⁾; этотъ именно методъ привелъ къ весьма важнымъ заключеніямъ относительно конституціи названныхъ тѣлъ. Работы Бертело надъ ацетиленомъ, Бутлерова и другихъ—надъ бутиленами и амиленами, Фрейнда—надъ триметиленомъ, Либермана—надъ аллиленомъ и многія другія изслѣдованія значительно расширили наши свѣдѣнія о своеобразныхъ ненасыщенныхъ углеводородахъ. Замѣчательные процессы изомеризаціи соединений этого рода недавно были выяснены важными опытами Фаворскаго⁶⁾.

Изъ чрезвычайно многочисленныхъ изслѣдованій надъ ароматиче-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 44, 275.

²⁾ Ср. Fittig, Ann. Chem. 131, 301.

³⁾ Friedel и Crafts, Comptes rendus, т. 84, 85 и слѣд.

⁴⁾ Ann. Chem. Phys. (4) 20, 392.

⁵⁾ Baeyer, Ann. Chem. 140, 295.

⁶⁾ Journ. pr. Chem. (2) 37, 382, 417, 532.

скими углеводородами, конституція которыхъ давала поводъ къ живому обмѣну мѣтнѣй между химиками, упомянемъ, кромѣ вышеуказанныхъ, работы Фиттига ¹⁾ и Байера ²⁾ надъ мезитиленомъ, опредѣленнымъ въ качествѣ «симметричнаго» триметил-бензола, далѣе—работу Грэбе ³⁾ надъ нафталиномъ, Грэбе и Либермана ⁴⁾—надъ антраценомъ. Изъ послѣднихъ двухъ работъ были выведены весьма важныя заключенія относительно химической конституціи этихъ давно извѣстныхъ углеводородовъ; нафталинъ и антраценъ стали разсматриваться съ тѣхъ поръ какъ стоящіе въ прямомъ отношеніи къ бензолу.

О другихъ углеводородахъ сложнаго состава, находящихся въ каменноугольномъ дегтѣ, тоже были получены болѣе ясныя представленія: такъ, напр., фенантренъ, изомерный съ антраценомъ, изслѣдованіями Фиттига и Грэбе ⁵⁾ опредѣленъ какъ дифениленовое производное этилена, флуоренъ опытами Фиттига ⁶⁾ опредѣленъ какъ дифениленметанъ, а хризенъ синтезомъ Грэбе ⁷⁾ признанъ фенилен-нафтиленэтиленомъ. Химическая природа ретена и пирена выяснена изслѣдованіями Бамбергера ⁸⁾. Наконецъ, важныя опыты Крэмера и Шпилькера ⁹⁾ доставили наглядное представленіе о томъ, какъ именно при перегонкѣ каменнаго угля могутъ образоваться нѣкоторыя соединенія, получаемыя изъ каменноугольнаго дегтя.

Работы надъ гидросоединеніями углеводородовъ ароматическаго ряда, принадлежащія преимущественно новому времени, раскрыли обширную область углеводородовъ, весьма замѣчательныхъ по свойствамъ; достаточно упомянуть объ обширныхъ изслѣдованіяхъ Бамбергера ¹⁰⁾, Байера ¹¹⁾ и Марковникова ¹²⁾*). Послѣдній отнесъ къ гидросоединеніямъ цѣлый

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1866, стр. 518.

²⁾ Ann. Chem. 140,306.

³⁾ Ann. Chem. 149,22.

⁴⁾ Ann. Chem. Suppl. 7,257.

⁵⁾ Ann. Chem. 166,361; 167,131.

⁶⁾ Ann. Chem. 193,134.

⁷⁾ Ber. 12,1078.

⁸⁾ Ann. Chem. 229,102; Ber. 20,365.

⁹⁾ Ber. 23,78,3266.

¹⁰⁾ Ср. между прочимъ Ber. 22,767; 24,2463.

¹¹⁾ Ber. 25,2122; 26,229,820.

¹²⁾ Journ. r. Chem. (2) 45,561; 46,86 и слѣд. (тамъ же и литература).

*) Владимиръ Васильевичъ Марковниковъ родился въ 1839 г. По окончаніи курса наукъ въ казанскомъ университетѣ онъ поступилъ лаборантомъ къ А. М. Буллерову. По защитѣ диссертациі на степень магистра химіи онъ былъ избранъ доцентомъ по кафедрѣ химіи въ казанскомъ университетѣ, а позднѣе тамъ-же профессоромъ. Въ 1869 г. была издана его докторская диссертациія: „Матеріалы по вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ“.

рядъ такъ называемыхъ нафтеновъ, содержащихся въ нефти. Нѣкоторыя гидросоединенія обнаруживаютъ важныя отношенія къ тѣламъ ряда терпеновъ, которыя, будучи скудно изслѣдованы въ прежнее время, становятся все болѣе доступными нашему знанію теперь, благодаря прекраснымъ систематическимъ работамъ Валлаха¹⁾). Помощью опредѣленныхъ реакцій оказалось возможнымъ внести нѣкоторый порядокъ въ пестрый хаосъ „эфирныхъ маслъ“. Въ новѣйшее время, благодаря прекраснымъ изслѣдованіямъ Байера, удалось проникнуть поглубже и въ конституцію терпеновъ²⁾).

Укажемъ еще на замѣчательныя работы Э. и О. Фишеръ, Цинке и др. надъ фенильными производными метана вообще и трифенил-метаномъ въ частности. Э. и О. Фишеръ доказали, что трифенил-метанъ является родоначальникомъ анилиновыхъ пигментовъ, чѣмъ и выяснили конституцію этихъ въ высшей степени важныхъ тѣлъ.

Стремленія химиковъ разсматривать органическія соединенія какъ производныя углеводородовъ становятся все настойчивѣе и обнаруживаются также въ способѣ обозначенія этихъ соединеній. Въ послѣднее время эти стремленія нашли себѣ выраженіе въ предложеніяхъ международной комиссіи³⁾), старавшейся упорядочить номенклатуру органическихъ соединеній, внося въ нее больше однородности. Въ этой новой номенклатурѣ главную роль какъ исходныя тѣла играютъ углеводороды. Во всякомъ случаѣ, весьма сомнительно, чтобы подобнымъ путемъ можно было удовлетворительно рѣшить вопросъ для всѣхъ безъ исключенія частныхъ областей органической химіи.

Въ 1872 г. онъ покинулъ Казань и, послѣ кратковременной дѣятельности при новороссійскомъ университетѣ, занялъ катедру химіи въ Москвѣ, гдѣ послѣ долговѣстныхъ усилій ему удалось выстроить первую въ Россіи большую лабораторію, приспособленную не только для практическихъ занятій, но и для научныхъ изслѣдованій. Изъ многочисленныхъ трудовъ Марковникова отмѣтимъ изслѣдованія надъ продуктами замѣщенія кислотъ и ихъ изомерами, надъ нафтенами и нафтеновыми кислотами, надъ суберономъ и проч.—Его работы печатались главнымъ образомъ въ петербургскомъ „Журналѣ Физико-химическаго Общества“, въ „Liebig's Annalen“, въ „Journal für praktische Chemie“ и отдѣльными изданіями.

¹⁾ Ср. Ann. Chem., томы 225, 227, 230, 238, 239, 241, 258, 269, 275, 277 и докладъ о терпенахъ въ Ber. 24, 1525.

²⁾ Ber. 26, 820, 2267, 2558, 2861.

³⁾ Ср. Rapport de la sous-commission nommée par le congrès chimique de 1889 и т. д. (Парижъ 1892); далѣе, докладъ А. Пикте въ Archives des sciences phys. et natur. (Май 1892) и Тимана въ Ber. 26, 1595.

СПИРТЫ И СХОДНЫЯ СЪ НИМИ ТѢЛА.

Близкія отношенія между углеводородами и спиртами были выяснены лишь послѣ того, какъ превращеніемъ метана въ хлористый метиль и соответственнымъ разложеніемъ послѣдняго былъ полученъ метиловый спиртъ,—первый членъ длиннаго ряда тѣлъ этого рода. Эти спирты, разсматривавшіеся раньше какъ гидрокиси гипотетическихъ радикаловъ, были признаны, въ виду указаннаго способа образованія, гидроксильными производными углеводородовъ. Въ общемъ отдѣлѣ уже было выяснено, какое вліяніе на развитіе теперешнихъ возрѣній имѣли изслѣдованія Вилліамсона надъ образованіемъ эфировъ и взгляды Кольбе на конституцію спиртовъ.

Къ выдающимся работамъ, способствовавшимъ обоснованію нашихъ свѣдѣній о спиртахъ, относятся изслѣдованія Дюма и Пелиго¹⁾ надъ древеснымъ спиртомъ, аналогію котораго съ этиловымъ алкоголемъ они установили весьма яснымъ образомъ. Истинный составъ послѣдняго былъ опредѣленъ Соссюромъ; раньше этого, со временъ Лавуазье, правильно опредѣливаемаго качественнаго составъ виннаго спирта, но не количественныя отношенія его составныхъ частей, на этотъ счетъ существовали совершенно ложныя представленія. Не менѣе важенъ былъ тотъ фактъ, что эталь, открытый Шеврелемъ, былъ признанъ Дюма и Пелиго аналогомъ спирта, несмотря на кажущееся несходство между ними. Кагуръ²⁾ доказалъ такую же аналогію для получаемаго изъ сивушныхъ маселъ амидоваго спирта, къ которому въ послѣдствіи присоединился изобутиловый³⁾.

Замѣчательное въ исторіи этого класса тѣлъ открытіе вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ, какъ уже было упомянуто выше, было предсказано Кольбе. Рядъ вторичныхъ карбиноловъ былъ открытъ Фриделемъ находженіемъ изопропиловаго спирта, а третичныхъ — Бутлеровымъ, получившимъ триметил-карбиноль. Способы образованія этихъ тѣлъ, а именно—изопропиловаго алкоголя изъ ацетона посредствомъ притока водорода, а триметил-карбинола изъ хлористаго ацетила и цинк-метила, съ тѣхъ поръ неоднократно примѣнялись для полученія аналогичныхъ соединеній.

Карбинолы другихъ рядовъ подробно изслѣдовали: Каниццаро, открывшій простѣйшій карбиноль ароматическаго ряда,—бензиловый спиртъ⁴⁾,

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 58,5; 61,93.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 70,81; 75,193.

³⁾ Wurtz, Ann. Chem. 93,107.

⁴⁾ Ann. Chem. 124,324.

и Кагуръ и Гофманъ, открывшіе аллиловый спирт¹⁾). Точными свѣдѣніями о разныхъ новыхъ первичныхъ карбинолахъ жирнаго ряда мы обязаны цѣннымъ систематическимъ изслѣдованіямъ Либена и Росси²⁾). Всѣ вышеназванныя работы имѣли большое значеніе для выработки воззрѣній на химическую конституцію вообще и на изомерию органическихъ соединеній въ частности.

Знакомству съ многокислотными спиртами дали начало уже упомянутыя важныя изслѣдованія Бертелло надъ глицериномъ, представителемъ трехкислотныхъ карбиноловъ, и въ особенности Вюртца — надъ двухкислотными гликолами. Въ дополненіе къ нимъ укажемъ на замѣчательное открытіе полиэтиленовыхъ спиртовъ и окиси этилена, отличающейся чрезвычайной реагирующей способностью³⁾).

Сознаніе о принадлежности нѣкоторыхъ родовъ сахара къ многокислотнымъ спиртамъ относится къ новѣйшему времени. Такъ, напр., признаны: маннитъ — гекса-оксигексаномъ, арабитъ, рамнитъ и пентитъ — пента-оксипентавами. „Углеводы“, какъ альдегиды и кетоны этихъ тѣлъ, по даннымъ новѣйшаго времени находятся съ ними въ весьма близкой связи.

Спиртовые производныя, названныя простыми эфирами, съ обыкновеннымъ этиловымъ эфиромъ во главѣ, часто были предметомъ важныхъ изслѣдованій. Полемика о конституціи эфира и способѣ его образованія, длившаяся цѣлые годы, разрѣшилась, наконецъ, работами Вилліамсона и Шанселя, приведшими къ замѣчательному открытію смѣшанныхъ эфировъ⁴⁾). Свѣдѣнія о сложныхъ эфирахъ значительно расширились за послѣднія шестьдесятъ лѣтъ. Къ нейтральнымъ эфирамъ кислотъ, число которыхъ все увеличивалось (перечень отдѣльныхъ, даже наиболѣе важныхъ изслѣдованій занялъ бы слишкомъ много мѣста), присоединились такъ называемыя эфирокислоты, химическій характеръ которыхъ былъ выясненъ изслѣдованіями Геннеля, Серулласа, Магнуса и Реньо надъ кислотами эфиросѣрной и этионовой, Пелуза — эфирофосфорными. Мичерлиха — эфирощавелевой, равно какъ работами новѣйшаго времени, напр. надъ фенил-эфиросѣрной (Бауманъ) и эфирощавелевой (Аншютцъ) кислотами.

Нѣкоторыя соединенія, полученныя изъ этиловаго спирта и другихъ карбиноловъ, благодаря своей реагирующей способности играли выдающуюся роль въ синтезѣ органическихъ тѣлъ: достаточно напомнить объ открытіи этилата натрія (Либихъ) и хлор-углекислаго эфира (Дюма);

¹⁾ Ann. Chem. 100,356.

²⁾ Ann. Chem. 158,137.

³⁾ Wurtz, Comptes rendus 48,101; 49,813.

⁴⁾ Ср. стр. 246.

дальше,—объ изслѣдованіи важныхъ продуктовъ окисленія спирта азотной кислотой (Дебю).

Свѣдѣнія о тѣлахъ, весьма близкихъ къ спиртамъ и носящихъ общее названіе феноловъ, получили свое начало отъ изслѣдованія карболовой кислоты и ея производныхъ (Лоранъ)¹⁾. На аналогію феноловъ со спиртами впервые указалъ Жераръ. Для уясненія химической природы этого класса тѣлъ, въ особенности для ихъ технического полученія имѣлъ большое значеніе наблюденный какъ Вюртцомъ²⁾, такъ и Кекуле³⁾ случай образованія фенола изъ бензолсульфоновой кислоты и расплавленного кали. Эта реакція въ скоромъ времени привела къ полученію большого количества одно-и многокислотныхъ феноловъ, нафтоловъ и другихъ оксипроизводныхъ нафталина, ди- и три-оксибензоловъ и т. д. Характеръ этихъ тѣлъ оказался чрезвычайно замѣчательнымъ и разностороннимъ не только въ техническомъ, но и въ чисто научномъ смыслѣ; достаточно напомнить о способности нѣкоторыхъ феноловъ переходить въ хиноны и о разнообразныхъ превращеніяхъ, претерпѣваемыхъ ими отъ дѣйствія хлора и брома. Особеннаго вниманія въ этомъ отношеніи заслуживаютъ прекрасныя изслѣдованія Цинке⁴⁾ и его учениковъ; благодаря этимъ изслѣдованіямъ изъ характера своеобразныхъ продуктовъ разложенія феноловъ могли быть выведены важныя заключенія о конституціи первоначальныхъ соединений.

КАРБОНОВЫЯ КИСЛОТЫ.

Съ тѣхъ поръ, какъ стали заниматься систематическимъ изученіемъ кислотъ, получаемыхъ изъ животныхъ и растительныхъ жировъ и другихъ естественныхъ продуктовъ, передъ химической наукой открылась чрезвычайно широкая и плодотворная область изслѣдованія. Важныя работы, выполненныя, по инициативѣ Либиха, его учениками Варрентраппомъ, Рохледеромъ, Бромейзомъ, Фелингомъ, Редтенбахеромъ и другими надъ разными жирными кислотами, и изслѣдованія Гейнтца⁵⁾ надъ кислотами пальмитиновой и стеариновой не только дополнили существеннымъ образомъ прежнія изслѣдованія Шевреля надъ жирами, но и привели къ открытію новыхъ обширныхъ областей. Этими работами были

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 3, 195. Открывателемъ карболовой кислоты былъ Рунге.

²⁾ Ann. Chem. 144, 121.

³⁾ Lehrbuch d. org. Chemie III, 13.

⁴⁾ Ср. Ber. 21, 3540; 22, 1024, 1467; 23, 230, 1706, 2200 и т. д.; Ann. Chem. 261, 208.

⁵⁾ Ann. Chem. 84, 297; 88, 297. Journ. pr. Chem. 56, 1.

доставлены важные методы отдѣленія жирныхъ кислотъ. Но общія узы, связывающія тѣла этого класса, были найдены лишь послѣ того, какъ научились надлежащимъ образомъ толковать ихъ конституцію. Въ общей части этой книги мы уже указали на увѣнчавшіяся полнымъ успѣхомъ стремленія Кольбе, который первый разсматривалъ искусную кислоту какъ метил-карбоновую и опытнымъ путемъ доказалъ правильность такого взгляда. Воззрѣнія на конституцію всего класса тѣлъ выработались именно на основаніи искусной кислоты, какъ наилучше изслѣдованной. Особенно важное значеніе въ этомъ отношеніи имѣло основательное опредѣленіе атомистическаго состава искусной кислоты (Берцелиусъ 1814) и ея отношенія къ винному спирту (Деберейнеръ).

Послѣ выясненія конституціи карбоновыхъ кислотъ оказалось возможнымъ открытіе новыхъ членовъ этого класса, предвидѣнныхъ Кольбе, и заполненіе существовавшихъ пробѣловъ. Отмѣтимъ какъ особенно важныя открытія изомасляной кислоты ¹⁾, соединеній, изомерныхъ съ давно извѣстной валеріановой, и кислотъ, богатыхъ углеродомъ. Систематическимъ изслѣдованіемъ этихъ тѣлъ успѣшно занимались Либенъ и Росси ²⁾. Краффтъ и другіе.

Свѣдѣнія о многоосновныхъ насыщенныхъ карбоновыхъ кислотахъ, конституція которыхъ тоже выяснилась надлежащимъ образомъ только благодаря способу толкованія Кольбе, существенно расширились работами Берцелиуса, Фелинга и др. надъ янтарной кислотой, синтезъ которой изъ ціанистаго этилена указанъ Симпсономъ, далѣе—изслѣдованіемъ Арппе ³⁾ надъ адипиновой кислотой и ея гомологами, открытіемъ и изслѣдованіемъ малоновой кислоты ⁴⁾ и многихъ другихъ. Эфиры малоновой кислоты, благодаря ихъ способности замѣнять водородъ натріемъ, послужили для синтеза гомологовъ этой кислоты и полученія другихъ поликарбоновыхъ кислотъ ⁵⁾. Подобнымъ же образомъ при посредствѣ искуснокислаго эфира, сходнаго съ маленовокислымъ, были получены и систематически изслѣдованы многочисленныя тѣла, принадлежащія къ тому же классу. Упомянемъ еще вкратцѣ о замѣчательномъ синтезѣ простѣйшей двусосновой кислоты, щавелевой, изъ углекислоты и натрія (Дрексель) ⁶⁾. Вообще говоря, искусственные способы полученія

¹⁾ Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 1865, 651.

²⁾ Sp. Ann. Chem. 159, 75; 165, 116.

³⁾ Ann. Chem. 115, 143; 120, 288.

⁴⁾ Sp. Ann. Chem. 131, 348 и слѣд.

⁵⁾ Sp. Conrad, Bischoff, Gutzeit, Ann. Chem. 204, 121; 209, 211; 214, 31.

⁶⁾ Zeitschr. Chem. 1868, стр. 120.

одно-и многоосновныхъ кислотъ главнымъ образомъ и способствовали наиболѣе опредѣленному рѣшенію вопроса о рациональномъ составѣ этихъ тѣлъ.

Обширная область ненасыщенныхъ карбоновыхъ кислотъ, изъ коихъ нѣкоторыя, какъ акриловая и ангеликовая, фумаровая и малеиновая, были открыты уже давно, стала успѣшно разрабатываться лишь послѣ того, какъ превосходными изслѣдованіями Кекуле ¹⁾ надъ двумя послѣдними кислотами и надъ пиролимонной кислотою расширены были свѣдѣнія объ отношеніи этихъ тѣлъ къ возрождающемуся водороду и галоидамъ, а прекрасными синтетическими опытами Франкланда и Дюппа ²⁾, указавшихъ способъ превращенія щавелекислаго эфира въ ненасыщенныя карбоновыя кислоты, доставленъ былъ точный методъ толкованія конституціи этихъ соединений. Въ самомъ дѣлѣ, на основаніи послѣдней изъ указанныхъ работъ и былъ высказанъ взглядъ, что акриловая кислота и ея гомологи представляютъ собою производныя уксусной кислоты и вмѣстѣ съ тѣмъ дано было простое объясненіе реакціи ея превращенія въ названную кислоту при посредствѣ кали. Принадлежащія новому времени, систематическія изслѣдованія Фиттига ³⁾ и его учениковъ надъ ненасыщенными карбоновыми кислотами прекраснымъ образомъ содѣйствовали округленію и углубленію нашихъ знаній по этой группѣ тѣлъ. Весьма замѣчательные результаты были получены А. Зайцевымъ *) и другими при изслѣдованіи процесса окисленія этихъ кислотъ

¹⁾ Ann. Chem. 130,21; 131,81 и Suppl. 1,129; 2,108.

²⁾ Ann. Chem. 136,1.

³⁾ Ann. Chem. 188,87; 195,50; 200,21; 206,1; 208,37.

*) Александръ Михайловичъ Зайцевъ родился въ Казани 20 іюня 1841 г. По окончаніи курса въ казанскомъ университетѣ (1862), гдѣ онъ изучалъ химію подъ руководствомъ Бутлерова, А. М. продолжалъ свои научныя занятія въ заграничныхъ лабораторіяхъ (у Кольбе въ Марбургѣ и Вюртца въ Парижѣ), результатомъ чего были его работы: о діамидосалициловой кислотѣ, о дѣйствіи циановокислаго калия на монохлоруксусный эфиръ и о реакціяхъ азотной кислоты на сѣрнистые метилъ и этилъ. Вернувшись въ Казань, Зайцевъ поступилъ въ лаборанты въ Бутлерову (1866). Въ 1868 г. онъ защитилъ диссертацию „О дѣйствіи азотной кислоты на нѣкоторыя органическія соединенія двуэквивалентной сѣры“ на степень магистра химіи. Въ 1869 г. онъ былъ избранъ совѣтомъ казанскаго университета въ доценты чистой химіи, въ 1870 г. (по защитѣ докторской диссертации „О новомъ способѣ превращенія жирныхъ кислотъ въ соответствующіе имъ алкоголи и проч.“) въ экстраординарные, а въ 1871 г. — въ ординарные профессора того же университета. Кромѣ вышеуказанныхъ работъ, Зайцевымъ и его учениками произведенъ цѣлый рядъ экспериментальныхъ изслѣдованій главнымъ образомъ въ области органическаго синтеза (непредѣльныхъ углеводородовъ, вторичныхъ и третичныхъ спиртовъ, ненасыщенныхъ кислотъ и проч.), а также неорганической (о силѣ сродства сѣрнаго атома) и физической химіи (о соотношеніи между составомъ и сѣтлопреломляющей способностью органическихъ соединеній). Зайцевымъ изданы таблицы для первоначальнаго

марганцовокислымъ кали. Знакомство съ карбоновыми кислотами ацетиленоваго ряда было подготовлено открытiемъ кислотъ тетроловой и пропиоловой ¹⁾.

Благодаря открытiю и тщательному изученiю своеобразныхъ изомерiй въ области ненасыщенныхъ кислотъ, эти соединенiя, въ особенности за послѣднiя десять лѣтъ, были предметомъ многихъ изслѣдованiй, увѣнчавшихся полнымъ успѣхомъ. Наблюденiя надъ кислотами фумаровой и малеиновой, кротоновой и изокротоновой, ангеликовой и тиглиновой привели къ уже выше разсмотрѣнному опыту объясненiя этихъ и подобныхъ имъ случаевъ изомерiи путемъ стереохимическимъ. Количество фактовъ этого рода все болѣе увеличивается въ послѣднее время; таково, напр., открытiе изомерныхъ коричныхъ кислотъ (Либерманъ) ²⁾, изслѣдованiе взаимныхъ отношенiй между кислотами эруковой и брассидиновой (Гольтъ ³⁾, Филети, Зайцевъ) и мн. др. Тѣмъ не менѣе мы до сихъ поръ не имѣемъ еще такой теорiи, которая удовлетворительнымъ образомъ объясняла бы всѣ явленiя этого рода.

Классъ карбоновыхъ кислотъ ароматическаго ряда, съ бензойной во главѣ, тоже былъ предметомъ многочисленныхъ и плодотворныхъ изслѣдованiй. Ограничимся здѣсь указанiемъ на открытiе своеобразнаго способа образованiя этихъ кислотъ изъ углеводородовъ путемъ окисленiя, равно какъ непосредственнымъ введенiемъ элементовъ углекислоты помощью хлористаго алюминiя ⁴⁾, далѣе—на прекрасныя изслѣдованiя надъ ди-, три- и поликарбоновыми кислотами бензола ⁵⁾; къ послѣднимъ была причислена давно извѣстная меллитовая кислота. Ароматическiя ненасыщенныя карбоновыя кислоты, какъ коричная и ей подобныя, оказались особенно легко доступными изслѣдованiю послѣ открытiя Перкинсомъ ⁶⁾ названной по его имени реакцiи ихъ полученiя, допускающей многостороннее примѣненiе. Наконецъ, открытiе фенил-пропиоловой кислоты ⁷⁾ и ея производныхъ, послѣдовавшее въ повѣйшее время, тоже привело къ весьма важнымъ результатамъ.

изученiя качественного минеральнаго анализа и курсъ органической химiи, обнимающiй соединенiя жирнаго ряда. Работы Зайцева и его учениковъ опубликованы въ „Журналъ Русскаго Химическаго Общества“, въ *Zeitschrift für Chemie*, въ *Liebig's Annalen* и въ *Journal für praktische Chemie*.

¹⁾ Geuther, Journ. pr. Chem. (2) 3,448. Бандровскiй, Ber. 13,23-40.

²⁾ Ber. 23,141,512,2510; 25,90,950.

³⁾ Ber. 24,4128; 25,1961.

⁴⁾ Friedel и Crafts, Comptes rendus 86,1368.

⁵⁾ Baeyer, Ann. Chem. Suppl 7,1; 166,325. Fittig, тамъ же 148,11; Graebe 149,18 и др.

⁶⁾ Ann. Chem. 147,230.

⁷⁾ Glaser, Ann. Chem. 154,140. Baeyer, Ber. 13,2256.

Сложные эфиры карбоновых кислот во многих случаях вели къ полученію важныхъ производныхъ этихъ кислотъ; главнымъ же образомъ отъ нихъ можно было переходить къ кетонамъ, кетонокислотамъ (см. эти соединенія) и проч. при помощи реакцій, изученныхъ Л. Клайсеномъ и В. Вислиценусомъ.

Особаго упоминанія заслуживаетъ открытіе хлоридовъ, ангидридовъ и амидовъ карбоновыхъ кислотъ въ виду важнаго мѣста, занимаемаго этими классами тѣлъ въ исторіи органической химіи. Первымъ органическимъ кислотнымъ хлоридомъ былъ хлористый бензоилъ, полученный Либихомъ и Велеромъ дѣйствіемъ хлора на горькоминдальное масло. Общій путь къ полученію соединеній этого рода былъ данъ Кагуромъ ¹⁾, указавшимъ дѣйствіе пятихлористаго фосфора на органическія кислоты; съ тѣхъ поръ названный реактивъ сталъ часто примѣняться въ органической химіи и оказывался весьма полезнымъ во многихъ случаяхъ, особенно при замѣщеніи кислорода или гидроксила хлоромъ. Для тѣхъ же цѣлей были введены Жераромъ ²⁾ хлорокись фосфора, а Бешамомъ ³⁾—треххлористый фосфоръ, но эти соединенія оказывались полезными лишь въ рѣдкихъ случаяхъ.

Большую реагирующую способность кислотныхъ хлоридовъ доказали уже Либихъ и Велеръ на хлористомъ бензоилѣ, изъ котораго они получили дѣйствіемъ амміака бензамидъ, спирта—бензойный эфиръ, сѣрнистаго свинца—сульфидъ бензойной кислоты; вмѣстѣ съ тѣмъ они указали этимъ общіе способы полученія названныхъ классовъ тѣлъ. Кислотные хлориды впоследствии привели Жерара ⁴⁾ къ важному открытію кислотныхъ ангидридовъ, которые тоже приобрѣли особенную важность для синтеза органическихъ соединеній: вспомнимъ о частомъ примѣненіи уксуснокислаго ангидрида для полученія ацетиловыхъ соединеній и продуктовъ конденсаціи, далѣе—о столь способномъ къ реагированію ангид-

¹⁾ Ann. Chem. 60,254. А. Кагуръ родился въ 1813 г., умеръ въ 1891 г. Онъ состоялъ въ Парижѣ профессоромъ въ école centrale и école polytechnique, гдѣ занималъ также должность архивариуса. Помимо его весьма цѣннаго во Франціи учебника *Leçons de chimie générale élémentaire*, онъ обнаружилъ массу экспериментальныхъ изслѣдованій, значительно содѣйствовавшихъ уясненію нѣкоторыхъ областей органической химіи; таковы, напр., его работы надъ амиловымъ спиртомъ, куминомъ, анисоломъ, гаультеріевымъ масломъ, сульфинами, арсинами, станинами и аллиловымъ спиртомъ (послѣдній былъ изслѣдованъ Кагуромъ сообща съ А. В. Гофманомъ). Указаніе его біографа Etard'a (Bull. Soc. Chim. 7,1 и слѣд.), будто Кагуръ открывалъ сульфиды, не вѣрно: его предшественникомъ въ этой области былъ Эфеле.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 37,285.

³⁾ Comptes rendus 40,944.

⁴⁾ Ann. Chem. 82,134; 87,151.

рядъ фталевой кислоты. Нѣкоторые изъ этихъ ангидридовъ Броди ¹⁾ перевелъ въ замѣчательныя по ихъ свойствамъ перекиси кислотныхъ радикаловъ, которыя могутъ быть разсматриваемы какъ аналоги перекиси водорода.

Къ кислотнымъ амидамъ, рядъ которыхъ былъ начатъ Дюма открытiемъ оксамида, присоединились анилиды Жерара, подавшiе поводъ къ дѣленiю этихъ тѣлъ на первичныя, вторичныя и третичныя амиды. Упомянемъ еще объ открытiи аминowychъ кислотъ и имидовъ многоосновныхъ кислотъ,—соединенiй, близко стоящихъ къ амидамъ. Оксаминовая кислота была открыта Баларомъ, сукцин-имидъ—Фелингомъ. Укажемъ мимоходомъ на близкую связь между кислотными нитрилами и первичными кислотными амидами, которые могутъ быть превращены въ нитрилы путемъ отщепленiя воды.

Къ въ высшей степени важнымъ результатамъ привели изслѣдованiя надъ нѣкоторыми производными карбоновыхъ кислотъ; эти результаты выразились въ точномъ опредѣленiи взаимныхъ отношенiй между двумя обширными классами тѣлъ,—оксе- и амидокислотами. и этими карбоновыми. Изъ изслѣдованiй надъ молочной кислотой какъ оксипропионовой. и алаиномъ какъ амидопропионовой кислотой, далѣе — надъ гликоловой кислотой и гликоколомъ, которые были извѣстны еще задолго до надлежащаго выясненiя ихъ конституцiи, выработалось опредѣленное понятiе. находящееся въ непосредственной связи съ теперешними обозначенiями (оксикарбоновыя и амидокарбоновыя кислоты). Работы Вюртца ²⁾, Р. Гофмана и Кекуле ³⁾ и другихъ, касающiяся этихъ соединенiй, главнымъ же образомъ изслѣдованiя Кольбе. давшаго ключъ къ обстоятельному объясненiю фактовъ, положили прочное основанiе нашимъ свѣдѣнiямъ объ этихъ классахъ тѣлъ ⁴⁾.

Особенно важное значенiе для точнаго опредѣленiя отношенiй названныхъ тѣлъ другъ къ другу и къ карбоновымъ кислотамъ, изъ которыхъ они производятся, имѣла реакцiя превращенiя амидокислотъ помощью азотистой кислоты въ оксикислоты (Пириа, Штрекеръ и др.) и оксикислотъ помощью iодистаго водорода въ соответствующiя карбоновыя кислоты. Такимъ путемъ была точно выяснена конституцiя кислотъ яблочной и винной. аспарагиновой. молочной и многихъ другихъ ⁵⁾. такъ что эти методы должны быть отмѣчены какъ особенно цѣнныя вспомога-

¹⁾ Ann. Chem. 129, 282.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 59, 171.

³⁾ Ann. Chem. 102, 11; 105, 288.

⁴⁾ Ср. общую ист. этого періода (стр. 263).

⁵⁾ Ср. Schmitt, Ann. Chem. 114, 106; Kolbe, тамъ же 121, 232; Lautermann, тамъ же 109, 268.

тельные средства для опредѣленія рациональнаго состава многихъ органическихъ соединений. Знакомству съ разновидностями молочной кислоты весьма существенно способствовали изслѣдованія I. Вислиценуса ¹⁾, которыя неожиданнымъ образомъ обогатили ученіе объ изомеріи. Понятіе о физической изомеріи, возникшее вслѣдствіе замѣчнаго различія въ отношеніяхъ одинаково составленныхъ тѣлъ къ поляризованному свѣту, все болѣе и болѣе развивалось послѣ того, какъ Пастеръ ²⁾ освѣтилъ этотъ вопросъ своими прекрасными изслѣдованіями надъ влѣво- и вправоовращающей винной кислотой и надъ образующеюся изъ этихъ двухъ оптически недѣятельной виноградной кислотой. Выше уже было указано, какимъ путемъ изъ этихъ изслѣдованій возникло ученіе о несимметричномъ углеродномъ атомѣ. Прежнія разрозненные наблюденія, приведшія къ этому воззрѣнію, значительно умножились за послѣднее время; соотвѣтственно раньше высказаннымъ предположеніямъ. послѣ старательныхъ изысканій были найдены и двѣ оптически дѣятельныя модификаціи кислотъ молочной, миндальной, яблочной и другихъ.

Послѣ выясненія конституціи многихъ находящихся въ природѣ окси-и амидокислотъ, произвольное синтетическое полученіе такихъ соединений было лишь вопросомъ времени; такъ, напр., были искусственно получены: молочная кислота изъ пропіоновой, а также изъ ацетальдегида ³⁾, недѣятельная винная кислота—изъ двубромоянтарной ⁴⁾, лимонная—изъ ацетона ⁵⁾, гиппуровая (своеобразность которой замѣчена Либихомъ)—изъ гликокола ⁶⁾, салициловая—изъ фенола.

Послѣдняя изъ названныхъ кислотъ ведетъ къ ароматическому ряду и къ важному, открытому Кольбе ⁷⁾, способу полученія ароматическихъ

¹⁾ Ann. Chem. 128, 11; 166, 3; 167, 302.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 24, 442; 28, 56; 38, 437. Луи Пастеръ родился въ Долѣ (департаментъ Юра) 27 Декабря 1827 г., умеръ близъ Парижа 28 сентября 1895 г. Его экспериментальныя изслѣдованія обогатили химию и біологію въ высшей степени цѣнными и блестящими результатами. Его работы надъ оптически дѣятельными веществами вообще и винными кислотами въ особенности привели его къ изслѣдованію биологическихъ проблемъ, къ открытію и разведенію возбудителей броженія и проч. Онъ является, такимъ образомъ, главнымъ основателемъ новѣйшей зѣмохиміи и бактериологіи. Въ тѣсной связи съ такими изслѣдованіями находятся неоцѣнимыя заслуги Пастера въ области предохранительныхъ прививокъ противъ водобоязни, сибирской язвы и проч., — что даетъ ему неоспоримое право быть причисленнымъ къ великимъ благодѣтелямъ челоѣчества.

³⁾ Wislicenus, Ann. Chem. 128, 11.

⁴⁾ Kekulé, тамъ же 117, 124.

⁵⁾ Grimaux и Adam, Comptes rendus 90, 1252.

⁶⁾ Dessaigne, Jahresber. d. Chem. 1857, 367.

⁷⁾ Cp. Ann. Chem. 113, 125; 115, 201. Journ. pr. Chem. (2) 10, 93.

кислотъ изъ фенолатовъ и углекислоты. Полное уясненіе этой реакціи, имѣющей общее значеніе, достигнуто лишь въ новѣйшее время Р. Шмиттомъ ¹⁾, доказавшимъ, что образованію салициловокислаго натра предшествуетъ образованіе изомерной соли, — фенол-эфир-углекислаго натра. Особого упоминанія по своей важности заслуживаетъ то наблюденіе, что характеръ фенолатовъ мѣняется въ зависимости отъ природы щелочи, такъ что, напр., фенолатъ калия даетъ съ углекислотою параоксибензойную кислоту, изомерную съ салициловой. Упомянемъ еще объ открытіи, сдѣланномъ Остомъ, что при той же реакціи, но при болѣе высокихъ температурахъ, получаются фенолди-и трикарбоновые ²⁾ кислоты.

Въ качествѣ своеобразнаго класса оксикислотъ были разсмотрѣны въ новѣйшее время соединенія, легко переходящія, съ отщепленіемъ воды, въ такъ называемые лактоны, — «внутренніе ангидриды» этихъ кислотъ. Фиттигъ ³⁾, при сотрудничествѣ своихъ учениковъ, систематически изслѣдовалъ этотъ замѣчательный классъ тѣлъ и существенно содѣйствовалъ выясненію взаимныхъ отношеній между лактонами и соотвѣтствующими имъ кислотами, чѣмъ опредѣлена была ихъ конституція, которая раньше толковалась неправильно; для примѣра укажемъ на наиболѣе просто составленный бутиролактонъ, который разсматривался въ прежнее время какъ альдегидъ янтарной кислоты. Особенно интересными оказались отношенія нѣкоторыхъ лактоновъ къ ненасыщеннымъ кислотамъ. Изучены также многія лактонокислоты, которыя признаны карбоксильными производными лактоновъ.

ИСТОРИЧЕСКІЯ ДАННЫЯ ОБЪ АЛЬДЕГИДАХЪ.

Наши свѣдѣнія объ альдегидахъ развивались постепенно, начиная отъ изслѣдованія Либихомъ и Велеромъ горькоминдального масла и изученія Либихомъ обыкновеннаго альдегида, наблюденнаго Фуркруза и Дёберейнеромъ. Либихъ же ввелъ въ науку терминъ альдегидъ, имѣющій цѣлью указать на образованіе этого соединенія изъ алкоголя путемъ удаленія водорода (*alcohol dehydrogenatus*). Химическую конституцію альдегидовъ и близко къ нимъ стоящихъ кетонв въпервые изслѣдовалъ Кольбе. Особенное значеніе оба класса тѣлъ получили съ тѣхъ поръ, какъ была выяснена и утилизирована ихъ способность соеди-

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 31, 397.

²⁾ Journ. pr. Chem. (2) 14, 95.

³⁾ Ср. Ann. Chem. 226, 322; 227, 1; 255, 1 и 257; 256, 50, 268 и слѣд.; также 216, 27 и 208, 111.

няться съ другими органическими соединеніями и такимъ образомъ служить для получения тѣлъ, богатыхъ углеродомъ.

Альдегидъ уксусной кислоты впервые далъ Либиху ¹⁾ возможность опредѣлить отношеніе этого тѣла къ алкоголю съ одной стороны и къ уксусной кислотѣ съ другой. На однородность отношеній альдегида къ уксусной кислотѣ и горькоминдальнаго масла къ бензойной впервые указалъ Берцеліусъ. Съ тѣхъ поръ способъ получения альдегидовъ путемъ окисленія спиртовъ приобрѣлъ общее значеніе. Гораздо позднѣе сталъ извѣстенъ методъ получения членовъ этого класса изъ кислотъ и солей, нагрѣваніемъ ихъ съ муравьинокислымъ натромъ ²⁾; къ еще болѣе новому времени относится открытіе способа образованія альдегидовъ ароматическаго ряда изъ феноловъ, хлороформа и щелочи (т. е. изъ муравьиной кислоты въ моментъ выдѣленія), — каковая реакція привела къ полученію нѣкоторыхъ замѣчательныхъ тѣлъ ³⁾. Въ самое послѣднее время Гатерманомъ ⁴⁾ замѣченъ фактъ образованія ароматическихъ альдегидовъ изъ углеводовъ и окиси углерода въ присутствіи хлористаго водорода, хлористой закиси мѣди и хлористаго алюминія. А. В. Гофманъ ⁵⁾ первый изучилъ альдегидъ муравьиной кислоты какъ начальный членъ этой группы. Простѣйшій представитель дѣальдегидовъ, глюкозаль, былъ еще раньше найденъ Дебю въ продуктахъ окисленія спирта. Ознакомленію съ болѣе сложными альдегидами содѣйствовала сама природа: изъ нѣкоторыхъ эфирныхъ маселъ, каковы, напр., коричное, тминное и др., давно были изолированы тѣла, признанныя аналогами обыкновенныхъ альдегидовъ. Приятный запахъ многихъ альдегидовъ послужилъ главной причиной стремленій къ ихъ искусственному полученію; такъ, были приготовлены синтетическимъ путемъ ванилинъ, геліотропинъ и т. п. и опредѣлена ихъ конститущія. Обыкновенный альдегидъ часто былъ предметомъ важныхъ изслѣдованій, въ особенности съ тѣхъ поръ, какъ Либихъ и Фелингъ впервые обнаружили его способность переходить въ полимерныя модификаціи (пара- и метальдегидъ) ⁶⁾. Сюда же относится наблюденный Либихомъ фактъ перехода бензальдегида, въ присутствіи ціанистаго кали, въ полимерный бензонинъ, послужившій объектомъ важныхъ изслѣдованій, приведшихъ къ открытію другихъ интересныхъ соединеній (напр. бензила, бензиловой кислоты и т. д.). Эти изслѣдованія

¹⁾ Ann. Chem. 14, 133; 22, 273.

²⁾ Piria, Ann. Chem. 100, 114; Limpricht, тамъ же 101, 291.

³⁾ Reimer, Ber. 9, 423. Tiemann, тамъ же 9, 824; 10, 63.

⁴⁾ Ber. 30, 1620.

⁵⁾ Proc. roy. soc. 16, 156.

⁶⁾ Ann. Chem. 25, 17; 27, 319.

приобрѣли особенный интересъ въ виду открытія альдола ¹⁾, образующагося изъ ацетальдегида и одинаково съ нимъ составленнаго, и кротоноваго альдегида ²⁾, находящагося съ альдоломъ въ наиболѣе близкой связи. Опредѣленіе конституціи послѣдняго было особенно важно потому, что на основаніи ея было найдено объясненіе конденсаціи и сходныхъ съ нею процессовъ.

На альдегидахъ была изучена своеобразность химическихъ процессовъ, извѣстныхъ въ настоящее время подъ общимъ названіемъ конденсаціи. Альдегиды, именно, обладаютъ въ особенно значительной степени способностью связываться между собою или съ другими соединеніями (кислотами, кетонами, аминами и проч.), выдѣляя воду (ср. стр. 299); они представляютъ поэтому чрезвычайно важный матеріалъ для искусственнаго построенія органическихъ соединеній. По предположенію, впервые высказанному А. Байеромъ, муравьиному альдегиду,—простѣйшему начальному члену этого ряда,—принадлежитъ выдающаяся роль при образованіи въ растеніяхъ углеводовъ, кислотъ и проч. Мы не можемъ представить здѣсь подробный перечень множества работъ, имѣвшихъ цѣлью выяснить реакціи соединенія альдегидовъ съ другими тѣлами при выдѣленіи воды; укажемъ лишь на работы Перкина, который изслѣдовалъ вышеупомянутую конденсацію ароматическихъ альдегидовъ съ жирными кислотами; эта реакція, все болѣе расширяясь, еще до сихъ поръ приноситъ обильные плоды ³⁾. Далѣе, укажемъ на работы Л. Клайсена, систематически изслѣдовавшаго разнообразныя конденсаціонныя процессы, свойственныя альдегидамъ и кетонамъ ⁴⁾.

Указанными изслѣдованіями былъ открытъ чрезвычайно богатый запасъ новыхъ и важныхъ соединеній; къ нимъ присоединился цѣлый рядъ тѣлъ, давно интересовавшихъ химиковъ, получаемый изъ альдегидовъ (преимущественно изъ бензальдегида) дѣйствіемъ амміака, а въ новѣйшее время также гидроксил-аміна и фенил-гидразина (см. альдоксимы и гидразоны).

Тиоальдегиды. — сѣрнистые аналоги альдегидовъ, хотя были наблюдаемы уже давно, но ближе изслѣдованы лишь въ новѣйшее время Бауманомъ; при этомъ были найдены замѣчательные случаи изомеріи, которые пытаются объяснять стереохимическимъ путемъ.

Упомянемъ вкратцѣ объ открытіи и постепенномъ изученіи альдегидо-спиртовъ, альдегидо-кислотъ, окси-и амидоальдегидовъ, а также аце-

¹⁾ Wurtz, Comptes rendus 74, 1361.

²⁾ Kekulé, Ann. Chem. 162, 92, 309.

³⁾ Ср. Ann. Chem. 216, 115; 227, 48 и т. д.

⁴⁾ Ср. Ann. Chem. 180, 1; 218, 121; 223, 137; 237, 261. Ber. 21, 1135.

таловъ, близко стоящихъ къ альдегидамъ. Эти тѣла, подобно самимъ альдегидамъ, послужили для синтеза многихъ важныхъ соединеній.

КЕТОНЫ И КЕТОНОКИСЛОТЫ.

Ислѣдованіе кетоновъ, близко стоящихъ къ альдегидамъ, тоже дало весьма важные результаты. Простѣйшій членъ этого класса, ацетонъ, былъ уже давно извѣстенъ и многими изслѣдованъ, но точный составъ его былъ установленъ лишь Либихомъ ¹⁾. Какъ важный фактъ въ исторіи кетоновъ приходится отмѣтить открытіе способа ихъ образованія изъ кислотныхъ хлоридовъ, при дѣйствіи на нихъ цинковыхъ алкиловъ ²⁾, равно какъ полученіе смѣшанныхъ кетоновъ перегонкой смѣси известковыхъ солей двухъ карбоновыхъ кислотъ ³⁾. Замѣченное уже съ давнихъ поръ образованіе своеобразныхъ продуктовъ ацетона,—окиси мезитила, форона и мезитилена,—получило удовлетворительное объясненіе лишь послѣ того, какъ были правильно истолкованы аналогичные процессы, основанные на конденсацин ацетальдегида. Замѣчательный способъ образованія кетоновъ изъ ароматическихъ углеводовъ и кислотныхъ хлоридовъ при посредствѣ хлористаго алюминія ⁴⁾ (Фридель и Крафтсъ) главнымъ образомъ послужилъ къ открытію обширной области жиро-ароматическихъ кетоновъ. Эти соединенія обнаружили въ высшей степени важныя свойства при изслѣдованіи ихъ отношенія къ окислителямъ (въ особенности къ марганцовокислomu кали). Здѣсь кетати будетъ вообще отмѣтить разнообразныя изслѣдованія, выяснившія дѣйствіе окислителей на кетоны ⁵⁾. О переходѣ кетоновъ въ вторичные карбинолы присоединеніемъ водорода уже было упомянуто выше. Не менѣе замѣчательенъ переходъ ацетона въ двухкислотный спиртъ, пинаконъ ⁶⁾, а послѣдняго—въ пинаколинь. Эти реакціи, распространившіяся и на другіе, преимущественно ароматическіе кетоны, привели къ весьма важнымъ результатамъ ⁷⁾.

Аналогія кетоновъ съ альдегидами особенно ясно выражается въ томъ, что и кетоны даютъ оксимы и гидразоны съ гидроксил-аминомъ

¹⁾ Ann. Chem. 1, 223.

²⁾ Freund, тамъ же 118, 1.

³⁾ Williamson, тамъ же 81, 86.

⁴⁾ Ber. 17, R. 376.

⁵⁾ Ср. Поповъ, Ann. Chem. 161, 289. Claus, Journ. pr. Chem. (2) 41, 396. Wagner, тамъ же 44, 257.

⁶⁾ Fittig, Ann. Chem. 110, 25; 114, 54.

⁷⁾ Zinke, Ber. т. 10 и 11.

и фенил-гидразиномъ; изслѣдованіе этихъ тѣлъ уже и теперь дало весьма важные результаты (см. ниже).

Совершенно новыя области открылись съ изслѣдованіемъ дикетонъ, къ которымъ относятся ацетил- и бензоил-ацетонъ, ацетонил-ацетонъ, нафто- и антрахиноны и, какъ оказалось изъ новыхъ наблюдений, бензохинонъ и сходныя съ нимъ соединенія. Характеръ этихъ тѣлъ выясненъ обширными изслѣдованіями Грэбе, Либермана, Фиттига, Цинке, Клайсена, Палая, Комба и другихъ. Благодаря прекраснымъ работамъ Клайсена ¹⁾, обнаружившаго конденсацію сложныхъ эфировъ съ кетонами, стали доступными изученію такъ называемые β -дикетоны, которые были рѣзко отличены отъ α - и γ -дикетонъ. Кислоты, получаемыя изъ продукта соединенія калия съ окисью углерода и извѣстныя по работамъ Вилля и Лерха (кротоновая, карбоксилловая и т. п.), благодаря прекраснымъ изслѣдованіямъ Ниецкаго ²⁾ признаны соединеніями, изъ которыхъ одни находятся въ близкомъ отношеніи къ бензохинону, а другія могутъ быть произведены изъ кольцеобразнаго соединенія, содержащаго пять углеродныхъ атомовъ. Мракъ, окутывавшій конституюцію этихъ замѣчательныхъ тѣлъ, былъ разсѣянъ благодаря именно названному изслѣдованіямъ, опредѣлившимъ эти тѣла какъ полихиноны.

Такъ называемыя кетонокислоты, изъ коихъ нѣкоторыя, напр. пировиноградная, были извѣстны уже съ давнихъ поръ, въ послѣднее время обратили на себя вниманіе многихъ изслѣдователей и недаромъ: стоить только подумать о цѣнныхъ результатахъ, достигнутыхъ синтезомъ при посредствѣ ацетуксуснаго эфира ³⁾ и кислотъ—левулиновой ⁴⁾, ацетон-дикарбоновой ⁵⁾ и бензоил-карбоновой ⁶⁾, изъ которыхъ послѣдняя приобрѣла особенно важное значеніе въ виду ея отношеній къ изатину. Эти кетонокислоты приобретаютъ еще болѣе высокій теоретическій интересъ благодаря тому обстоятельству, что ихъ химическій характеръ имѣетъ двоякое толкованіе: съ одной стороны ихъ конституюція соотвѣтствуетъ реакціи гидроксильныхъ, съ другой—реакціи карбонильныхъ соединеній (ср. стр. 295).

Помощью уже неоднократно упоминавшейся реакціи Клайсена и

¹⁾ Ber. 22, 1009, 3273 и въ др. мѣстахъ.

²⁾ Ber. 18, 499 и 1833; 19, 293 и 772.

³⁾ Wislicenus, Ann. Chem. 186, 161; тамъ же представлены и историческія данныя.

⁴⁾ Работами Конрада эта кислота опредѣлена какъ β -ацетилпропионовая (Ann. Chem. 188, 223).

⁵⁾ Pechmann, Ber. 17, 2542; Ann. Chem. 261, 151 и слѣд.

⁶⁾ Claisen, Ber. 10, 430.

В. Вислиценуса весьма успѣшнымъ образомъ достигнуть синтезъ кетоникислотъ. Эти соединенія чрезвычайно интересны во многихъ отношеніяхъ: достаточно напомнить о полученіи сложныхъ эфировъ щавелеуксуснаго и муравьиноксуснаго ¹⁾ и о замѣчательныхъ реакціяхъ превращенія этихъ соединеній; далѣе, о синтезѣ хелидоновой кислоты ²⁾ изъ щавелевоксислаго эфира и ацетона, о синтезѣ гидрохелидоновой кислоты и проч. Если прибавить къ этому тотъ фактъ, что многія интересныя тѣла, какъ камфора, ментоль, дегидрацетовая кислота и проч., также относятся къ кетонамъ, то нетрудно составить себѣ понятіе объ обширныхъ размѣрахъ этой области и разнообразіи достигнутыхъ въ ней результатовъ.

Углеводы и глюкозиды.

Сахаристыя вещества, встрѣчающіяся въ изобиліи въ природѣ и открытыя преимущественно въ прежнее время, принадлежать частью къ спиртамъ, частью къ альдегидамъ и кетонамъ. По мѣрѣ того, какъ возрастала практическая интересъ, возбужденный этими соединеніями, увеличивался и ихъ научный интересъ благодаря все болѣе выяснявшемуся сознанию близости отношеній, существующихъ между сахарами и тѣлами уже установленной конституціи: напомнимъ о превращеніи нѣкоторыхъ гексозъ въ маннитъ, признанный первичнымъ гексилловымъ спиртомъ, содержащимъ пять гидроксильныхъ группъ, далѣе—о толкованіи рациональнаго состава кислотъ сахарной, слизиной и левулиновой, стоящихъ къ сахаристымъ веществамъ въ болѣе или менѣе близкихъ отношеніяхъ, объ открытіи сложныхъ эфировъ названныхъ кислотъ и проч. Наблюденіями подобнаго рода было подтверждено предположеніе, что эти углеводы, рассматриваемые какъ глюкозы или лучше гексозы, должны быть произведены изъ шестикислотныхъ спиртовъ, у которыхъ отняты два атома водорода такимъ образомъ, что они содержатъ формулы альдегидовъ или карбониль кетонивъ (Байеръ, Фиттигъ, Цинке, В. Мейеръ).

Изученіемъ отдѣльныхъ родовъ сахара, ихъ химическихъ свойствъ и продуктовъ превращенія занимались многіе химики; изъ изслѣдователей, проявившихъ особенную дѣятельность въ этой области за послѣднее время, назовемъ: Э. Фишера, Киліани, Липмана, Саломона, Шейблера, Соксле и Толленса ³⁾. Основательному уясненію консти-

¹⁾ Ber. 20, 2931 и 3392. Такъ называемый формил-уксусный эфиръ на основаніи новыхъ изслѣдованій Клайсена и Пехмана признанъ эфиромъ окси-акриловой кислоты.

²⁾ Ber. 24, 111.

³⁾ Ср. книгу Толленса: „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate“ (1888), въ которой, впрочемъ, новѣйшія, особенно важныя открытія Э. Фишера еще не могли быть отмѣчены.

туціи сахаровъ особенно блестящимъ образомъ способствовали прекрасныя изслѣдованія Эмиля Фишера ¹⁾, обнародованныя около десяти лѣтъ тому назадъ въ докладахъ Берлинскаго химическаго общества ²⁾. Эти изслѣдованія не только подтвердили тотъ взглядъ, что сахаристыя вещества представляютъ собою частью альдегидоспирты (альдозы), частью кетоспирты (кетозы), но и указали, на основаніи стереохимическихъ умозрѣній, удачный путь къ объясненію столь многочисленныхъ среди этихъ соединений случаевъ изомеріи.

Въ высшей степени важнымъ средствомъ для характеристики нѣкоторыхъ родовъ сахара оказался фенил-гидразинъ (см. стр. 302); осазонами, получаемыми изъ него при посредствѣ сахаровъ, успѣшно пользуются для превращенія однихъ углеводовъ въ другіе. Эта именно реакція, равно какъ присоединеніе цианистаго водорода (Киліани, Э. Фишеръ) и другія превращенія послужили для подтвержденія альдегиднаго и кетоннаго характера углеводовъ. Ко всѣмъ этимъ наблюденіямъ чрезвычайной важности съ теченіемъ времени присоединились увѣнчавшіяся полнымъ успѣхомъ попытки искусственнаго построенія нѣкоторыхъ сахаровъ, частью новыхъ, частью уже извѣстныхъ, изъ простыхъ соединений, какъ альдегиды муравьиный, глицериновый и т. п. Такимъ путемъ Э. Фишеръ дошелъ до синтеза плодоваго и винограднаго сахара.

Всѣ эти работы, конечно, имѣли своимъ послѣдствіемъ болѣе правильную и ясную систематику углеводовъ: научились отличать моносахариды отъ полисахаридовъ (тростниковый сахаръ, крахмалъ, целлюлеза и проч.) и причисляютъ къ первымъ не только соединенія, содержащія шесть углеродныхъ атомовъ, гексозы (глюкозы), но и тѣла такого же химическаго характера съ меньшимъ (3, 4, 5) или большимъ количествомъ атомовъ углерода. Знакомство съ полисахаридами, разсматриваемыми какъ эфиробразныя ангидриды глюкозъ, несмотря на многочисленныя изслѣдованія (напр. крахмала, декстрина и проч.), еще

¹⁾ Эмиль Фишеръ (род. въ Энекирхенѣ 9 октября 1852 г.), ученикъ А. Байера, обогатилъ органическую химию прекрасными работами, изъ которыхъ наиболѣе важныя отмѣчены въ специальной исторіи. Свою учебную дѣятельность онъ началъ въ Эрлангенѣ; съ 1885 г. онъ занималъ кафедру химіи въ Вюрцбургѣ, а съ 1892 г. состоитъ профессоромъ при берлинскомъ университетѣ въ качествѣ замѣстителя А. В. Гофмана. Его руководство къ приготовленію органическихъ препаратовъ оказалось чрезвычайно полезнымъ въ лабораторной практикѣ.

²⁾ Весьма обстоятельное изложеніе химіи сахаровъ, съ указаніемъ литературы, помѣщено въ *Lehrbuch der organischen Chemie* В. Мейера и Якобсена.

далеко не совершенно въ сравненіи съ тѣми результатами, которые достигнуты въ области моносахаридовъ.

Глюкозиды ¹⁾, находящіеся въ тѣснѣйшей связи съ глюкозами и присутствіе которыхъ въ растительномъ и животномъ царствѣ уже давно привлекало къ себѣ вниманіе наиболѣе выдающихся наблюдателей, со времени изслѣдованія Либихомъ и Вёлеромъ амигдалина и важныхъ работъ Пиріа надъ салициномъ и популиномъ часто были предметомъ замѣчательныхъ работъ. Достаточно указать на изслѣдованіе Виллемъ ²⁾ миреновой кислоты и эскулина, Тиманомъ и Гаарманомъ кониферина и, наконецъ, Тиманомъ и Де-Лэромъ — иридина, глюкозида фіалковаго корня; эти изслѣдованія обнаружили характеръ продуктовъ разложенія названныхъ глюкозидовъ и положили основаніе правильному толкованію химической конституціи этихъ и другихъ, чрезвычайно распространенныхъ въ природѣ, тѣлъ. Надежда на искусственное полученіе этихъ природныхъ продуктовъ значительно возросла съ новѣйшимъ открытіемъ Э. Фишера ³⁾, изучившаго простой способъ полученія спиртовыхъ глюкозидовъ.

галоидныя производныя углеводородовъ и другихъ соединеній.

Въ дополненіе къ изложеннымъ результатамъ важныхъ изслѣдованій, существенно обогатившихъ наши свѣдѣнія объ углеводородахъ, спиртахъ, карбоновыхъ кислотахъ, альдегидахъ, кетонахъ и проч., укажемъ еще на нѣкоторыя работы, которыми изучены важныя галоидныя и другія, сходныя съ ними, производныя названныхъ соединеній. Изслѣдованіе галоидныхъ и нитропроизводныхъ углеводородовъ шло рука объ руку съ изученіемъ самихъ углеводородовъ, такъ какъ съ одной стороны названныя производныя легко получаютъ изъ этихъ углеводородовъ, а съ другой стороны галоидные дериваты весьма часто служили именно исходнымъ матеріаломъ для полученія самихъ углеводородовъ. Образованіе хлористыхъ

¹⁾ Касательно источниковъ по этому вопросу см. статью *Glycoside* О. Jacobson'a въ химическомъ словарѣ Ладенбурга.

²⁾ Генрихъ Вилль род. въ 1812 г., ум. въ 1890 г. Вначалѣ онъ изучалъ фармацію, а затѣмъ химію подъ руководствомъ Л. Гмелина. По окончаніи курса наукъ онъ вступилъ въ близкія сношенія съ Либихомъ и принялъ доцентуру въ Гисенѣ, а съ уходомъ Либиха въ Мюнхенъ замѣстилъ его по кафедрѣ химіи, на которой выказалъ себя какъ весьма дѣятельный педагогъ. Кромѣ множества прекрасныхъ экспериментальныхъ работъ, относящихся преимущественно къ органической и частью къ аналитической химіи, Вилль увѣконѣчилъ свою научно-литературную дѣятельность участіемъ въ либиховскомъ изданіи *Jahresbericht'a* и въ химическихъ анналахъ.

³⁾ Ber. 26, 2400.

и бромистыхъ соединенийъ углеводородовъ было предметомъ въ высшей степени важныхъ дебатовъ, вызванныхъ изслѣдованіями Дюма и Лорана надъ процессами замѣщенія, для объясненія которыхъ были построены особыя теоріи; напомнимъ о первыхъ опытахъ, направленныхъ къ объясненію дѣйствія хлора на нафталилъ, этиленъ и хлористый этиленъ.

Съ установленіемъ новой теоріи ароматическихъ соединенийъ была выяснена разница между водородными атомами бензола и вступившихъ въ него радикаловъ, благодаря чему возникли и новые методы толкованія. Эта разница въ химическомъ характерѣ водородныхъ атомовъ особенно ярко выразилась именно по отношенію къ галоидамъ и была точно установлена работами ¹⁾ Кекуле, Фиттига, Бейльштейна ^{*}) и другихъ. Основательному изученію галоидныхъ производныхъ ароматическихъ углеводородовъ способствовало еще, кромѣ того, изслѣдованіе предвидѣнныхъ теоріей случаевъ изомеріи для производныхъ бензола.

Вскорѣ послѣ изученія дѣйствія хлора въ процессахъ замѣщенія было обращено вниманіе на изслѣдованіе дѣйствія брома и іода на органическія соединенія. Значеніе нѣкоторыхъ реактивовъ (фосфора, іодной кислоты, окиси ртути) для успѣшнаго хода бромированія и іодированія было удостовѣрено работами многихъ изслѣдователей. Въ тѣсной связи съ этими работами находятся изслѣдованія надъ такъ называемыми переносителями галоидовъ, къ которымъ принадлежитъ значительное количество элементовъ и такихъ, именно, галоидныя соединенія которыхъ способны отдавать часть галоида, — чѣмъ и объясняется ихъ «транспортующее» дѣйствіе. Это дѣйствіе испробовано преимущественно

¹⁾ Ср. Ann. Chem. 136,301; 137,192; 139,331.

^{*}) Федоръ Федоровичъ Бейльштейнъ родился (1838) въ Петербургѣ и изучалъ химию подъ руководствомъ Бунзена въ Гейдельбергѣ. Въ 1856 г. онъ работалъ у Юлли въ Мюнхенѣ и опубликовалъ тогда свою первую научную работу о диффузии жидкостей, доставившей 18-лѣтнему юношѣ известность въ ученomъ мѣрѣ. Въ 1865 г. онъ занялъ каведру химіи при петербургскомъ технологическомъ институтѣ. За свои научныя заслуги Бейльштейнъ получилъ отъ московскаго университета дипломъ почетнаго доктора химіи. Работъ имъ сдѣлано до ста; изъ нихъ одна физическая, а всѣ остальные химическія. Всего плодотворнѣе онъ работалъ въ области органической химіи, гдѣ принималъ особенно дѣятельное участіе въ разработкѣ теоріи строенія ароматическихъ соединеній; онъ являлся въ этомъ отношеніи однимъ изъ главныхъ сотрудниковъ Кекуле. Онъ первый изслѣдовалъ процессы такъ называемаго молекулярнаго перемѣщенія, при которыхъ въ каждой молекулѣ вещества отдѣльные атомы обмѣниваются мѣстами. Изъ другихъ трудовъ Бейльштейна отмѣтимъ изслѣдованіе кавказской нефти, а въ области аналитической химіи—разработку электролитическаго метода количественнаго опредѣленія металловъ и отдѣленія ихъ другъ отъ друга. Особенною извѣстностью пользуется его *Handbuch der organischen Chemie*.

на ароматическихъ углеводородахъ. За невозможностью входить въ подробности ограничимся указаніемъ на работы ¹⁾, произведенныя (по инициативѣ Лотара Мейера) Аронгеймомъ, Паге, Шейфеленомъ, Швальбомъ и другими, а также на работы Вилльгеродта ²⁾. Первые наблюденія этого рода сдѣланы въ 1862 г. Г. Мюллеромъ, замѣтившимъ хлоропереносное дѣйствіе іода при хлорированіи бензола и его гомологовъ.

Въ послѣднее время въ области ароматическихъ тѣлъ открыты своеобразныя іодокислородныя соединенія, изслѣдованныя съ одной стороны Вилльгеродтомъ ³⁾, съ другой В. Мейеромъ ⁴⁾. Эти соединенія соотвѣтствуютъ по составу нитрозо- и нитросоединеніямъ и получили соотвѣтственныя же названія (іодозо- и іодобензолъ и т. д.). Особенную важность имѣли попытки, отчасти увѣнчавшіяся успѣхомъ, направленныя къ точному опредѣленію той закономерности, которая по всей вѣроятности существуетъ при вступленіи галоидовъ на мѣсто опредѣленныхъ водородныхъ атомовъ; сюда относится рядъ систематическихъ изслѣдованій, производившійся недавно В. Мейеромъ и его учениками ⁵⁾. Въ области ароматическихъ соединеній произведено чрезвычайное множество изысканій этого рода; конечною цѣлью всѣхъ этихъ работъ было разрѣшеніе вопроса, въ какомъ именно порядкѣ происходитъ замѣщеніе галоидами водородныхъ атомовъ въ бензолѣ, его гомологахъ и ихъ производныхъ.

Особенное значеніе имѣли изслѣдованія надъ соединеніемъ галоидовъ съ ненасыщенными углеводородами; первый примѣръ присоединенія такого рода (аддиціи) представлялъ этиленъ. Мы не можемъ входить здѣсь въ подробное разсмотрѣніе всѣхъ важныхъ работъ, имѣвшихъ цѣлью изученіе реакцій этого типа; замѣтимъ лишь въ общемъ, что именно съ отношеніемъ этихъ углеводородовъ къ галоидамъ и галоидоводороднымъ кислотамъ были связаны главныя возрѣнія на конституцію ненасыщенныхъ соединеній. Кромѣ того, эти такъ называемые аддитивные процессы неожиданно приобрѣли важное значеніе при уясненіи явленій стереоизомеріи (ср. стр. 296).

Способы образованія галоидныхъ производныхъ углеводородовъ имѣютъ типическій характеръ и потому примѣнимы также къ другимъ классамъ тѣлъ, напр. для полученія замѣщенныхъ кислотъ, кетонровъ и т. д. То же

¹⁾ Ср. *Ann. Chem.* **231**, 152 (тамъ же и историч. данныя).

²⁾ *Journ. pr. Chem.* (2) **34**, 264; ср. также *Neumann, Ann. Chem.* **241**, 33 (о сѣрной кислотѣ какъ іодопереносителѣ).

³⁾ *Ber.* **25**, 3494; **26**, 357, 1307, 1532.

⁴⁾ *Ber.* **25**, 2632; **26**, 1354.

⁵⁾ Ср. *V. Meyer* и *Fr. Müller, Journ. pr. Chem.* (2) **46**, 161.

самое можно сказать и про химическія свойства этихъ соединеній, впервые изученныя главнымъ образомъ на галоидозамѣщенныхъ производныхъ углеводородовъ. Изъ изслѣдованій, уже нѣсколько десятилѣтій тому назадъ обогатившихъ наши свѣдѣнія въ этой области, укажемъ на открытіе и изученіе трихлоруксусной кислоты (Дюма ¹⁾) и хлорала (Либихъ и Дюма ²⁾), равно какъ на изслѣдованіе кислотъ монохлоруксусной и хлорпропіоновой, химическій характеръ которыхъ послужилъ къ уясненію конституціи соответствующихъ окси- и амидокислотъ. Что касается новѣйшихъ работъ по этому вопросу, то и перечень наиболѣе важныхъ былъ бы слишкомъ великъ; упомянемъ лишь мимоходомъ объ открытіи способа непосредственнаго образованія галоидныхъ соединеній ароматическаго ряда изъ соответствующихъ діазо- и амидосоединеній ³⁾).

Укажемъ, наконецъ, на важную роль, которую играли галоидо-производныя при построеніи органическихъ соединеній; напомнимъ про взаимодействіе этихъ производныхъ съ натріевоацетуксуснымъ и натріево-малоновымъ эфирами, съ цинк-алкилами и многія другія синтетическія реакціи. Органическія соединенія фтора тоже были объектомъ многократныхъ изслѣдованій; тѣмъ не менѣе свѣдѣнія о нихъ еще довольно ограничены. Хотя фтористый метиль былъ описанъ Дюма и Пелиго уже около шестидесяти лѣтъ тому назадъ, однако же подробное изученіе фтористыхъ метановъ предпринято Муассаномъ, Меланомъ и другими лишь въ новѣйшее время.

НИТРО- И НИТРОЗОСОЕДИНЕНІЯ.

Первыя свѣдѣнія о нитросоединеніяхъ доставилъ Мичерлихъ ⁴⁾), открывшій и изслѣдовавшій нитробензолъ; но реакція образованія этого тѣла изъ бензола и его отношенія къ послѣднему были выяснены лишь послѣ того, какъ по указанію Дюма и Жерара нитробензолъ сталъ разсматриваться какъ продуктъ замѣщенія бензола. Съ тѣхъ поръ нитрилъ (NO_2) былъ присоединенъ къ галоидамъ въ качествѣ замѣстителя. Едва ли въ области ароматическихъ соединеній кака-либо реакція примѣнялась чаще, нежели дѣйствіе азотной кислотою на эти соединенія; стоитъ только вспомнить про открытіе нитронафталина, ди- и тринитробензоловъ, нитро-производныхъ бензойной кислоты, бензальдегида, феноловъ и т. д. Пи-

¹⁾ Ann. Chem. 32,101.

²⁾ Ann. Chem. 1,189. Ann. Chim. Phys. 56,123.

³⁾ P. Griess въ указанномъ выше мѣстѣ. Sandmeyer, Ber. 17,1633,2651; 23,1680.

⁴⁾ Ann. Chem. 12,305.

криновая кислота, известная гораздо раньше, чѣмъ нитробензолъ, впервые опредѣлена Жераромъ какъ тринитрофенолъ. Можно съ увѣренностью предположить, что всѣ ароматическія соединения даютъ или по крайней мѣрѣ способны давать нитропроизводныя.

На исторію нѣкоторыхъ классовъ тѣлъ (аминовъ, азосоединеній и проч.), исходящихъ изъ нитропроизводныхъ и предназначенныхъ играть чрезвычайно важную роль въ химической техникѣ, будетъ обращено вниманіе ниже.

Въ области насыщенныхъ соединеній нитро-тѣла впервые стали извѣстны съ 1872 г., благодаря открытію нитрометана ¹⁾ (Кольбе) и нитроэтана (В. Мейеръ). Способы образованія этихъ тѣлъ должны были навести химиковъ на размысленія, такъ какъ вмѣсто образованія этихъ соединеній скорѣе слѣдовало бы ожидать образованія соединеній другой конституціи, именно—эфировъ азотистой кислоты. Заслуга въ тщательномъ изслѣдованіи и уясненіи химическаго характера нитроэтана и его гомологовъ принадлежитъ В. Мейеру. Его превосходныя работы ²⁾ привели, сверхъ того, къ полученію другихъ замѣчательныхъ соединеній, къ которымъ относятся такъ называемые нитролы и нитроловыя кислоты. Эти соединенія признаны представителями двухъ классовъ тѣлъ,—нитрозо- и изонитрозо-соединеній, которыя неоднократно, особенно въ послѣднее время, привлекали къ себѣ вниманіе изслѣдователей. Благодаря работамъ В. Мейера и его учениковъ была установлена конституція изонитрозо-соединеній и доказано ихъ образованіе отъ дѣйствія гидроксил-амина на тѣла, содержащія карбонильный радикалъ. Эта все-сторонне примѣнимая реакція имѣла своимъ послѣдствіемъ то обстоятельство, что многія вещества, считавшіяся раньше нитрозо-соединеніями, были причислены къ изомерамъ послѣднихъ. Съ другой стороны, эта реакція оказалась весьма удобнымъ средствомъ для испытанія, содержитъ ли данное соединеніе карбонильный радикалъ въ опредѣленной связи, или нѣтъ ³⁾. Такимъ образомъ, путемъ простыхъ опытовъ были выведены весьма цѣнные заключенія относительно конституціи цѣлыхъ классовъ тѣлъ, каковы, напр., хиноны и проч.

Альдокси́мы и кетокси́мы, получаемые изъ альдегидовъ и кетонъ при посредствѣ гидроксил-амина, уже цѣлый рядъ лѣтъ занимають многихъ изслѣдователей своими изомеріями (В. Мейеръ, Бекманъ,

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 5,427.

²⁾ Ann. Chem. 171,1; 175,88; 180,111.

³⁾ Прекрасный реактивъ на карбонильныя соединенія найденъ Э. Фишеромъ въ гидразинѣ. Этотъ реактивъ оказался особенно полезнымъ для установленія конституціи сахаровъ (ср. стр. 375).

Берендъ, Гантчъ, Ауверсъ и др.). Опыты надъ изомерными оксимами и изученіе ихъ своеобразнаго химическаго характера положили основаніе стереохиміи азота (ср. стр. 297). Возраженія противъ результатовъ этихъ опытовъ были представлены со стороны лишь немногихъ химиковъ (Клаусъ, Минунни, Нефъ), пытавшихся объяснить эти изомеріи при помощи ученія о структурѣ.

Въ новѣйшее время открыты органическія тѣла, содержащія радикаль фосфилъ (PO_2)¹⁾, аналогичный нитрогруппѣ (NO_2); соответственный же составъ долженъ быть приписанъ вышеупомянутымъ іодосоединеніямъ.

РАЗВИТІЕ СВДЪНІЙ О СЪРНИСТЫХЪ СОЕДИНЕНІЯХЪ.

Изслѣдованіе органическихъ соединеній сѣры имѣло большое значеніе для развитія взглядовъ на конституцію органическихъ тѣлъ вообще и емкость насыщенія извѣстной группы элементовъ въ особенности. Изученіе этихъ соединеній окончательно устранило прежній черезчуръ односторонній взглядъ, будто сѣра, селенъ и теллуръ могутъ дѣйствовать лишь двумя атомностями,—доказавъ, что названные элементы функционируютъ также въ качествѣ четырех- и шестиатомныхъ.

Знакомство съ сѣрнистыми тѣлами, въ которыхъ сѣра связана такимъ же образомъ, какъ кислородъ въ спиртахъ, кислотахъ, эфирахъ и проч., было достигнуто открытіемъ меркаптана (Цейзе); истинный составъ этого соединенія какъ сульфидрата, соответствующаго спирту, былъ впервые установленъ Либихомъ²⁾. Къ меркаптану вскорѣ присоединились сѣрнистый этиль и многосѣрнистыя соединенія того же радикала; аналогія этихъ тѣлъ съ сульфидами металловъ оказалась столь явной, что на нее немедленно же было обращено вниманіе. Соответствующія соединенія селена и теллура стали извѣстны главнымъ образомъ благодаря изслѣдованіямъ Лёвига³⁾ и Вёлера⁴⁾.

Изъ органическихъ кислотъ, содержащихъ сѣру вмѣсто кислорода, первой стала извѣстна тиоацетовая кислота, открытая Кекуле⁵⁾; еще раньше былъ извѣстенъ сѣрнистый бензоиль какъ «тіоангидридъ» этой кислоты. Съ тѣхъ поръ число кислотъ этого рода, равно какъ соответствующихъ имъ тіоальдегидовъ, значительно возросло. На аналогичность

¹⁾ Michaëlis и Rothe, Ber. 25,1747.

²⁾ Ann. Chem. 11,2 и 11.

³⁾ Pogg. Ann. 37,552.

⁴⁾ Ann. Chem. 35,111; 84,69.

⁵⁾ Ann. Chem. 90,311.

тіоальдегидовъ съ обыкновенными было указано уже выше. Соответствующая гликоловой, тіогидруксусная кислота и ея гомологи были изслѣдованы главнымъ образомъ работами Клазона ¹⁾).

Многія изъ указанныхъ здѣсь соединеній, содержащія сѣру двуатомную, дѣйствіемъ сильныхъ реактивовъ превращены въ такія, гдѣ сѣра имѣетъ высшую емкость насыщешія; эти послѣднія сравнимы съ кислотами сѣрнистой и сѣрной, могутъ быть изъ нихъ производимы, а частью и получаемы. Къ нимъ принадлежатъ раньше всѣхъ извѣстные сульфоны и сульфоновыя кислоты, первые представители которыхъ, фенилсульфоновая кислота и дифенилсульфонъ (сульфобензидъ), получены Мичерлихомъ ²⁾ дѣйствіемъ сѣрной кислоты на бензолъ. Полное представленіе объ этихъ соединеніяхъ было получено лишь тогда, когда Кольбе отмѣтилъ ихъ какъ соответствующія производныя сѣрной кислоты и ея ангидрида; свѣдѣнія о сульфоновыхъ кислотахъ расширились благодаря изслѣдованію имъ метилсульфоновой кислоты и ея хлористыхъ производныхъ. Замѣчательное открытіе ³⁾ превратимости сульфгидратовъ, дисульфидовъ и сульфоцианидовъ въ сульфоновыя кислоты доставило общій методъ полученія послѣднихъ. Подобнымъ же образомъ былъ найденъ путь къ переходу отъ алкилсульфидовъ къ сульфонамъ, содержащимъ на два атома кислорода больше первыхъ ⁴⁾). Аналогія между сульфонами и кетонами, равно какъ между сульфоновыми и кетоновыми кислотами тоже впервые была ясно указана Кольбе. Къ diketонамъ въ новѣйшее время присоединились дисульфоны, а середину между ними занимаютъ сульфонкетоны, свѣдѣнія о которыхъ доставлены намъ главнымъ образомъ важными изслѣдованіями Р. Отто ⁵⁾). Ди- и трисульфоновыя кислоты, соответствующія поликарбоновымъ, извѣстны уже съ давнихъ поръ, благодаря работамъ Гофмана и Бектона ⁶⁾).

Меркапталы, соответствующіе ацеталамъ и содержащія сѣру вмѣсто кислорода, получены Бауманомъ ⁷⁾ изъ альдегидовъ и меркаптановъ и имъ же успѣшно изслѣдованы. То же относится къ меркаптоламъ, для полученія которыхъ вмѣсто альдегидовъ служатъ кетоны. Изъ дисульфоновъ, получаемыхъ окисленіемъ меркаптоловъ, особен-

¹⁾ Ср. Ann. Chem. 187,113.

²⁾ Pogg. Ann. 29,231; 31,628.

³⁾ Löwig, Pogg. Ann. 47,153. Muspratt, Ann. Chem. 65,251.

⁴⁾ Oefele, Ann. Chem. 132,80.

⁵⁾ Journ. pr. Chem. (2) 30,171, 321; 36,401.

⁶⁾ Ann. Chem. 100,133.

⁷⁾ Ср. Ann. Chem. 274,173. Ber. 26,2155.

ную известность приобрѣлъ сульфоналъ какъ цѣнное гипнотическое средство.

Особенно важныя послѣдствія повлекло за собою открытіе Эфеле ¹⁾ сульфировъ, такъ какъ существованіе этихъ соединений является опроверженіемъ того взгляда, будто сѣра дѣйствуетъ неизмѣнно только двумя атомностями. Въ этомъ же смыслѣ замѣчательно изслѣдованіе сульфокисей (Зайцевъ) ²⁾ и сульфировыхъ кислотъ, способъ образованія и химической характеръ которыхъ выяснены главнымъ образомъ работами Калле. Отто, Клазона и другихъ. Упомянемъ еще о замѣчательномъ превращеніи сульфинокислыхъ солей въ сульфоны ³⁾, а сѣрнистокислыхъ солей (при посредствѣ іодистыхъ алкиловъ) въ сульфоновыя кислоты ⁴⁾: изъ этихъ реакцій были выведены заключенія относительно конституціи сульфировыхъ кислотъ и солей сѣрнистой кислоты. Михаелисъ существенно обогатилъ область сѣрнистыхъ соединений открытіемъ и тщательнымъ изслѣдованіемъ тионил-аминовъ ⁵⁾.

Соединенія селена и теллура, соответствующія вышеуказаннымъ соединеніямъ сѣры, известны пока лишь въ очень слабой степени.

ОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ АЗОТА.

Открытіемъ азотосодержащихъ основаній, соответствующихъ амміаку, была создана въ органической химіи чрезвычайно обширная область. Съ выясненіемъ перехода отъ неорганическаго амміака къ органическимъ основаніямъ вопросъ о химическомъ характерѣ послѣднихъ могъ считаться въ общемъ смыслѣ рѣшеннымъ. Въ этомъ отношеніи заслуживаютъ наибольшаго вниманія классическія изслѣдованія А. В. Гофмана ⁶⁾ надъ замѣщенными амміаками и аммоніевыми основаніями, соли которыхъ образуются отъ взаимодѣйствія іодистыхъ алкиловъ съ амміакомъ. Эти изслѣдованія доставили истинное понятіе о конституціи названныхъ тѣлъ и положили основаніе ихъ систематизаціи. Изъ другихъ цѣнныхъ вкладовъ, сдѣланныхъ названнымъ изслѣдователемъ въ ту же область, укажемъ на начатыя имъ въ 1843 г. прекрасныя работы ⁷⁾ надъ анилиномъ и многочисленными замѣщенными производными и аддитивными продуктами этихъ основаній (напримѣръ ціан-аниномъ). Эти изслѣдованія заклю-

¹⁾ Ann. Chem. 127,370 и 132,82.

²⁾ Ann. Chem. 144,148.

³⁾ Otto, Ber. 13,1274.

⁴⁾ Strecker, Ann. Chem. 148,90.

⁵⁾ Ann. Chem. 274,173.

⁶⁾ Ann. Chem. 74, 117; 75, 356. Ср. также стр. 245 этой книги.

⁷⁾ Ann. Chem. 47,37 и въ многихъ позднѣйшихъ статьяхъ.

чали въ себѣ массу новыхъ, въ высшей степени замѣчательныхъ фактовъ, каково, напримѣръ, наблюденіе надъ вліяніемъ галоидовъ, вступающихъ въ анилинъ, на химическій характеръ образующихся тѣлъ ¹⁾). Благодаря всѣмъ этимъ изслѣдованіямъ, положившимъ начало знакомству съ ароматическими основаніями, блестяще развилась анилиново-красочная промышленность. Въ теоретическомъ отношеніи имѣли особенную важность работы того же изслѣдователя надъ ді-и триаминами и соотвѣтствующими имъ амміачными основаніями (изъ бромистаго этилена и амміака). Вообще, А. В. Гофманъ разработалъ область органическихъ соединеній азота больше всѣхъ другихъ изслѣдователей. Его наблюденія надъ продуктами замѣщенія амміака главнымъ образомъ способствовали обоснованію «типическихъ» возрѣвій, развившихся къ концу сороковыхъ годовъ (ср. ихъ исторію въ общей части книги). Для исторіи органическихъ амміаковъ имѣлъ особенно высокое значеніе способъ ихъ образованія изъ нитросоединеній путемъ возстановленія, что впервые доказалъ ²⁾ Зининъ*) превращеніемъ нитробензола въ амидобензолъ. Эта реакція оказалась чрезвычайно примѣнимой въ качествѣ общаго метода: служа для полученія ді-и триаминовъ, она успѣшно примѣнялась въ безчисленномъ множествѣ случаевъ въ огромныхъ техническихъ размѣрахъ и была распространена также на нитросоединенія жирнаго ряда, найденныя гораздо позднѣе.—Заслуживаетъ также вниманія, по своему важному историческому значе-

¹⁾ Ann. Chem. 53, 1. Ср. также стр. 235 этой книги.

²⁾ Journ. pr. Chem. 27, 149.

*) Николай Николаевичъ Зининъ родился на Кавказѣ въ 1812 г., умеръ въ 1880 году. По окончаніи курса наукъ въ казанскомъ университетѣ онъ былъ командированъ за границу, гдѣ слушалъ химію у Мичерлиха и Розе, занимаясь въ то же время у Іоанна Миллера, Эренберга и Шванна; остальное время своей заграничной командировки онъ провелъ у Либиха въ Гиссенѣ. Въ 1840 г. онъ возвратился въ Россію и въ Петербургѣ защитилъ диссертацию „О соединеніяхъ бензола и новооткрытыхъ тѣлахъ бензоилового ряда“ на степень доктора естественныхъ наукъ. Съ 1840 до 1847 г. Зининъ занималъ кафедру химіи въ Казани, а въ 1847 г. онъ былъ приглашенъ на ту же кафедру въ петербургскую медико-хирургическую академію, гдѣ занималъ разныя научныя и административныя должности, до „директора химическихъ работъ“ включительно (съ 1864 по 1874). Выдающееся мѣсто между научными трудами Зинина занимаютъ работы надъ безойными соединеніями; далѣе, заслуживаютъ вниманія его работы надъ соединеніями горчичнаго масла съ аминами и открытіе имъ (независимо отъ Бертелло и Де-Люка) способа искусственнаго образованія горчичнаго масла. Въ 1842 г. онъ открылъ вышеупомянутую важную реакцію превращенія нитропроизводныхъ въ амидопроизводныя. Вообще, всѣ работы Зинина принадлежатъ къ области органической химіи.

нію, открытый Вюртцомъ ¹⁾ способъ образованія первичныхъ аминовъ изъ эфировъ циановой кислоты, такъ какъ этимъ путемъ впервые былъ полученъ простѣйшій органической амміакъ, — метил-аминъ.

Изъ массы наблюденій надъ химическимъ характеромъ разсматриваемыхъ классовъ тѣлъ мы можемъ указать лишь нѣкоторыя, послужившія къ уясненію ихъ конституціи и къ открытію новыхъ рядовъ важныхъ соединений. Дѣйствіе азотистой кислоты на амины и сходныя съ ними тѣла, изученное уже Гофманомъ и другими изслѣдователями, благодаря работамъ П. Грися приобрѣло особое, до него не предвидѣнное значеніе: Грисъ замѣтилъ и самымъ тщательнымъ образомъ изучилъ образованіе діазосоединеній, являющееся слѣдствіемъ дѣйствія той же азотистой кислоты, но при измѣненныхъ условіяхъ. Тогда въ непосредственную связь съ діазосоединеніями были приведены азосоединенія и гидразины. Значеніе этихъ классовъ тѣлъ настолько велико, что они требуютъ болѣе обстоятельнаго разсмотрѣнія (см. ниже). Превращеніе ароматическихъ аминовъ въ цѣнные красящія вещества путемъ окисленія, наблюденное Перкиномъ, А. В. Гофманомъ и другими, отмѣтило собою начало новой эры въ химической индустріи.

На превратимость органическихъ амміаковъ въ хиолинъ, акридинъ, хиноксалинъ и другія основанія путемъ подобныхъ же конденсаціонныхъ процессовъ укажемъ пока лишь мимоходомъ; ниже мы остановимся подробнѣе на этихъ процессахъ вообще и на пиридиновыхъ и хиолиновыхъ основаніяхъ и ихъ отношенія къ алкалоидамъ въ частности.

Значительные успѣхи достигнуты въ дѣлѣ искусственнаго приготовленія азотосодержащихъ веществъ, находящихся въ природѣ, путемъ соответственныхъ превращеній амміака и аминовъ. Важныя изслѣдованія Гофмана надъ горчичными маслами выявили отношенія этого класса тѣлъ къ аминамъ и дали самыя прочныя точки опоры для установленія ихъ конституціи. Само горчичное масло (изъ сѣмени черной горчицы) со всѣми свойствами, присущими природному продукту, оказалось возможнымъ получить изъ аллил-амина, равно какъ изъ іодистаго аллила, превращеніемъ ихъ въ сѣрноціанистый аллилъ, изомерный съ горчичнымъ масломъ и переходящій въ послѣднее уже при нагрѣваніи. Сравнительныя наблюденія Гофмана ²⁾ надъ химическимъ характеромъ горчичныхъ маселъ и изомерныхъ съ ними сѣрноціанистыхъ соединений не оставляютъ никакого сомнѣнія относительно того, какъ именно должна быть установлена конституція обоихъ родовъ тѣлъ.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 30, 445.

²⁾ Ср. Ber. 1.176 и слѣд.

Послѣ того какъ основаніе, изолированное изъ сельдяного разсола, признано было идентичнымъ съ искусственно приготовленнымъ триметил-аминомъ, дальнѣйшія изслѣдованія въ томъ же направленіи привели къ синтезу фیزیологически важныхъ холина и нейрина (изъ триметил-амина и этиленхлоргидрина)¹⁾, равно какъ къ синтезу бетаина, находящагося въ свекловичномъ сокѣ. Подобно тому, какъ для синтеза бетаина служилъ триметил-аминъ, взаимодействіемъ метил-амина и хлоруксусной кислоты былъ полученъ саркозинъ, встрѣчающійся въ мясномъ сокѣ, а саркозинъ, прибавленіемъ къ нему элементовъ ціанамида, превращенъ въ креатинъ. Эти реакціи наилучшимъ образомъ выяснили конституцію²⁾ полученныхъ тѣлъ. Далѣе, упомянемъ объ искусственомъ полученіи каффейна³⁾ и многихъ соединений, стоящихъ въ близкомъ отношеніи къ мочевины; таковы: синтезъ гуанидина⁴⁾ и кислотъ парабановой, оксалуровой, барбитуровой⁵⁾, которыя еще задолго до ихъ искусственого приготовленія считались производными мочевоі кислоты. Сама мочеваа кислота, послѣ долгихъ усилій, тоже недавно получена искусственомъ путемъ⁶⁾. Вообще, мочеваа и гуанидинъ,—эти замѣчательныя въ фیزیологическомъ отношеніи тѣла оказались въ высшей степени удобными для построенія сложныхъ, такъ называемыхъ конденсированныхъ соединений: достаточно напомнить о продуктахъ, получаемыхъ изъ нихъ при посредствѣ кетонкислыхъ эфировъ и diketоновъ. Особаго упоминанія заслуживаютъ гуанамины⁷⁾, получаемые изъ гуанидина при посредствѣ органическихъ кислотъ; ихъ конституція выяснена недавно Бамбергеромъ. Близко къ нимъ подходятъ тѣла, полученные изъ амидогуанидина⁸⁾ и весьма богатыя азотомъ.—Кислотныя амиды, къ которымъ относятся мочеваа и нѣкоторыя изъ вышеназванныхъ соединений, были изучены одновременно съ аминовыми основаніями. Укажемъ здѣсь на важную реакцію ихъ превращенія (при посредствѣ фосфорнокислаго ангидрида) въ ціаниды и обратное образованіе изъ послѣднихъ; далѣе,—на интересное отношеніе субституированныхъ амидовъ къ пятихлористому фосфору,—которое, будучи изслѣдовано главнымъ образомъ

¹⁾ Wurtz, Ann. Chem. Suppl. 6,116 и 197.

²⁾ Volhard, Ann. Chem. 123,261. Jahresber. d. Chemie 1863, стр. 685.

³⁾ E. Fischer и L. Ach, Ber. 28,3135.

⁴⁾ Ann. Chem. 146,259.

⁵⁾ Пономаревъ, Bull. Soc. Chim. 18,97; Grimaux, тамъ же 31,146.

⁶⁾ Behrend и Roosen, Ann. Chem. 251,235.

⁷⁾ Nencki, Ber. 7,776 и 1584; Bamberger, Ber. 25,534.

⁸⁾ Thiele, Ann. Chem. 273,133.

Валлахомъ ¹⁾, привело къ ознакомленію съ своеобразными основаніями,—оксалинами. Гофманъ ²⁾ указаль на своеобразную превратимость амидовъ въ аминовыя основанія, содержащія однимъ атомомъ углерода меньше, при дѣйствіи на нихъ брома въ щелочномъ растворѣ. Соотвѣтствующіе амидамъ тіоамиды, обработанные Кагуромъ, Гофманомъ и другими, путемъ соотвѣтственныхъ превращеній привели къ другимъ азотосодержащимъ тѣламъ, напимѣрь амидинамъ ³⁾, изученіе которыхъ дало нѣкоторые весьма цѣнные результаты. Особеннаго вниманія въ этомъ отношеніи заслуживаютъ основательныя изслѣдованія Пиннера ⁴⁾, который указаль способъ полученія амидиновъ изъ имидоэфировъ, отличающихся чрезвычайно реагирующею способностью, и вмѣстѣ съ тѣмъ изучиль ихъ химическій характеръ самымъ тщательнымъ образомъ.

Открытіемъ и изслѣдованіемъ органическихъ соединеній фосфора, сурьмы и мышьяка наиболѣе яснымъ образомъ была доказана взаимная связь между этими тремя элементами и опредѣлены также ихъ родственныя отношенія къ азоту, такъ что и тутъ, какъ въ другихъ случаяхъ, благодаря изученію тѣлъ органическихъ былъ пролить свѣтъ на нѣкоторыя области химіи неорганической.

Фосфины и фосфоніевыя основанія впервые были обстоятельно изучены классическими изслѣдованіями А. В. Гофмана ⁵⁾, а соотвѣтствующія имъ тѣла ароматическаго ряда—изслѣдованіями Михаелиса ⁶⁾. Органическія соединенія фосфора, соотвѣтственно результатамъ этихъ работъ, стали разсматриваться какъ производныя раньше извѣстныхъ неорганическихъ тѣлъ,—трехводородистаго фосфора и іодфосфонія, или же трех- и пятихлористаго фосфора.

Изученіе органическихъ соединеній мышьяка и сурьмы, изъ которыхъ первыя изслѣдованы Бунзеномъ, а позднѣе Кагуромъ, Байеромъ и Михаелисомъ ⁷⁾, вторыя же—Лѣвигомъ, Ландольтомъ, Михаелисомъ ⁸⁾ и другими,—тоже привело къ заключенію, что названныя тѣла могутъ быть произведены изъ неорганическихъ соединеній тѣхъ же элементовъ. Вліяніе нѣкоторыхъ изъ этихъ изслѣдованій на раз-

¹⁾ Ann. Chem. 184,1; 214,193.

²⁾ Ber. 15,765.

³⁾ Wallach, Ann. Chem. 184,5 и 91; Berenthsen, тамъ же 184,321; 192,1.

⁴⁾ Ср. его монографію: Die Imidoäther und ihre Derivate.

⁵⁾ Ber. 4,605; 5,104; 6,306.

⁶⁾ Ср. Ann. Chem. 188,275.

⁷⁾ Литературу см. Ann. Chem. 201,184.

⁸⁾ Литературу см. тамъ же 233,39 и Ber. 27,244.

вѣтѣ понятія объ атомности было уже въ достаточной мѣрѣ освѣщено въ общей части этой книги.

Область органическихъ соединений азота далеко еще не исчерпана тѣми классами тѣлъ, исторія которыхъ только что вкратцѣ была изложена. Здѣсь нельзя обойти молчаніемъ еще цѣлый рядъ другихъ веществъ, благодаря изученію которыхъ выработались чрезвычайно важныя представленія объ ихъ химической конституціи; кромѣ того, многія изъ нихъ приобрѣли и большое техническое значеніе.

Изъ азосоединеній раньше другихъ былъ открытъ азобензолъ Мичерлихомъ ¹⁾, далеко позднѣе—азоксибензолъ Зиннинымъ ²⁾, а гидразобензолъ—А. В. Гофманомъ ³⁾. Взглядъ на эти три рода азосоединеній, признанный нынѣ всѣми, исходитъ отъ Эрленмейера ⁴⁾ и въ особенности отъ Кекуле ⁵⁾, которые предположили въ азобензолѣ два азотныхъ атома съ двойною связью, а въ окси- и гидразобензолѣ—два такихъ же атома съ простою связью. Особенно большое значеніе для утвержденія нашихъ свѣдѣній объ этихъ и сходныхъ съ ними тѣлахъ имѣло ихъ легкое образованіе изъ діазосоединеній. На основаніи изслѣдованій Гриса, Кекуле, В. Мейера, Г. Каро, Витта и другихъ, указавшихъ переходъ отъ діазо- къ азосоединеніямъ, развилась цвѣтущая отрасль промышленности,—фабрикація азо-пигментовъ. Благодаря этимъ же работамъ обогатилось массой важныхъ фактовъ и ученіе объ изомеріи. Сюда относятся замѣчательныя реакціи перемѣщенія гидразовыхъ тѣлъ въ изомерныя съ ними діамидопроизводныя дифенила и его гомологовъ, а діазоамидныхъ соединеній—въ амидоазовыя. Въ качествѣ пигментовъ впервые обратили на себя вниманіе амидо- и оксипроизводныя азобензола. Важнымъ, въ смыслѣ опредѣленія взаимной зависимости между конституціей и красильной способностью этихъ тѣлъ, является раздѣляемый многими взглядъ ⁶⁾, что вышеназванныя тѣла должны быть разсматриваемы какъ производныя хинона и хинон-имида.

Замѣчательныя по своей реагирующей способности діазосоединенія открыты Грисомъ ⁷⁾ и изслѣдованы имъ въ цѣломъ рядѣ работъ,

¹⁾ Pogg. Ann. 32,324.

²⁾ Ann. Chem. 85,328.

³⁾ Jahresber. d. Chemie 1863, стр. 424.

⁴⁾ Zeitschr. Chem. 1863, стр. 678.

⁵⁾ Lehrb. d. Chemie II, 703.

⁶⁾ Cp. Goldschmidt, Ber. 25,1324.

⁷⁾ Грисъ (Peter Griess) родился въ 1829 г., умеръ въ 1888 г., былъ ученикомъ Кольбе. Вначалѣ онъ состоялъ ассистентомъ у А. В. Гофмана въ Лондонѣ, но вскорѣ покинулъ этотъ постъ и поступилъ химикомъ на одинъ изъ величайшихъ пивоваренныхъ заводовъ въ Англій (Allsopp и Sons, Burton). Хотя онъ съ того вре-

раскрывшихъ всѣ наиболѣе важныя признаки, необходимыя для характеристики этихъ тѣлъ. Грисъ указалъ на реакцію образованія этихъ веществъ при дѣйствіи азотистой кислоты на ароматическія амидосоединенія; эта реакція, изученная раньше при другихъ условіяхъ, не привела тогда къ открытію названныхъ тѣлъ. Въ цѣломъ рядѣ статей ¹⁾, быстро появлявшихся одна за другою, начиная съ 1859 года, этотъ изслѣдователь ознакомилъ химическій міръ съ діазопроизводными фенола, анилина, бензойной кислоты и ихъ поразительными свойствами.

Теоретическое возрѣніе на конституцію этихъ тѣлъ,—возрѣніе, поддерживаемое большинствомъ химиковъ, подозрѣвающихъ въ этихъ соединеніяхъ такую же связь между азотными атомами, какъ въ азосоединеніяхъ,—впервые было высказано Кекуле ²⁾. Другая идея, по которой одинъ азотный атомъ полагается пятиатомнымъ, а другой—трехатомнымъ. была высказана и нѣкоторымъ образомъ обоснована Бломстрандомъ ³⁾.

Къ діазосоединеніямъ въ новѣйшее время присоединились изодіазосоединенія, открытыя Бамбергеромъ; ихъ конституція вызвала полемику ⁴⁾ между Бамбергеромъ и Гантчемъ, разрѣшившуюся тѣмъ, что возрѣнія Бломстранда на діазосоединенія признаны наиболѣе правильными.

Существованіе діазосоединеній жирнаго ряда доказано въ новѣйшее время превосходными изслѣдованіями Курціуса ⁵⁾ надъ эфирами діазоуксуснымъ и діазоантарнымъ. Діазоуксусный эфиръ, получаемый изъ амидоуксуснаго эфира и азотистой кислоты, хотя и обнаруживаетъ нѣкоторое сходство съ ароматическими діазосоединеніями, имѣетъ однако и своеобразныя особенности: способность соединяться съ другими тѣлами, съ выдѣленіемъ азота, развита въ немъ сильнѣе, нежели въ его ароматическихъ родственныхникахъ. Вслѣдствіе этого обстоятельства діазоуксусный эфиръ въ высшей степени удобенъ и уже примѣненъ для синтеза

мени (1862) предѣлся техникъ, тѣмъ не менѣе онъ обогатилъ химию, въ особенности органическую, прекрасными научными изслѣдованіями. Открытыя и блестяще изслѣдованныя имъ діазосоединенія привели его къ азопигментамъ; онъ является, такимъ образомъ, творцомъ этой громадной отрасли промышленности. Другія его работы также отличались точностью выполненія и изобиловали массой новыхъ наблюденій. Обстоятельный очеркъ его жизни данъ А. В. Гофманомъ, а его научная дѣятельность обрисована Э. Фишеромъ и Г. Каро. (Ср. Ber. 24, Ref. 1007, 1058 и слѣд.

¹⁾ Ann. Chem. 113,201; 117,1; 121,257; 137,39.

²⁾ Zeitschr. Chem. 1866, стр. 689.

³⁾ Въ его „Chemie der Jetztzeit“, стр. 272. Ср. также Ber. 3,51; далѣе Strecker, Ber. 5,786.

⁴⁾ См. Ber. за 1894, 1895 и 1896 гг.

⁵⁾ Journ. pr. Chem. (2) 38,401 и слѣд.

соединеній. Чрезвычайно интересно также простѣйшее діазовое соединеніе, діазометанъ (Пехманъ) ¹⁾.

Другой классъ тѣлъ, — такъ называемыхъ гидразиновъ, стоящихъ въ близкой связи съ діазосоединеніями, открытъ ²⁾ и тщательно изслѣдованъ ³⁾ Э. Фишеромъ въ 1875 г. Фенил-гидразинъ, найденный впервые, оказался специфическимъ реактивомъ и превосходнымъ средствомъ для построенія тѣлъ сложнаго состава. Его отношенія къ діазовымъ соединеніямъ были ясно доказаны Э. Фишеромъ на основаніи реакціи его образованія изъ діазоамидобензола или хлористаго діазобензола и его превратимости въ діазобензол-имидъ. На значеніе фенил-гидразина и подобныхъ ему основаній для полученія гидразоновъ и осазоновъ было указано выше. Эти соединенія доставили уже нѣкоторый матеріалъ и по вопросу о стереоизомеріи.

Заслуживаетъ упоминанія образованіе при помощи фенил-гидразина производныхъ пиразолона, индола и другихъ «конденсированныхъ» соединеній. Фенил-гидразинъ уже нѣсколько лѣтъ готовится техническимъ путемъ, въ большихъ размѣрахъ, для полученія изъ него важнаго медикамента антипина.

Простѣйшій членъ этого ряда, гидразинъ, объ открытіи котораго упомянуто въ исторіи неорганической химіи, благодаря своей чрезвычайной способности реагировать на альдегиды, кетоны и сходныя съ ними соединенія, тоже немало способствовалъ расширенію области азотосодержащихъ тѣлъ (ср. работы Т. Курціуса и его учениковъ).

При помощи діазосоединеній въ новѣйшее время выполнены весьма замѣчательныя реакціи, приведшія къ гидразонамъ и такъ называемымъ формазилowymъ производнымъ; укажемъ мимоходомъ на новѣйшія изслѣдованія, способствовавшія уясненію этихъ реакцій ⁴⁾. Въ высшей степени замѣчательны также изслѣдованія Пехмана надъ окисленіемъ и конститутіей діазовыхъ соединеній ⁵⁾.

Область ціанистыхъ соединеній была предметомъ неутомимой разработки со времени открытія Шееле синильной кислоты. Благо-

¹⁾ Ber. 28,855 и 1624.

²⁾ Ber. 8,589.

³⁾ Ann. Chem. 190,67; 199,281; 212,316.

⁴⁾ Pechmann, Ber. 25,3175 и слѣд.; 27,219. Vamberger, Ber. 25,3201, 3539; 26,2978. W. Wislicenus, Ber. 25,3459.

⁵⁾ Ber. 25,3505; 26,471; 27,359. А. Гантчъ въ послѣднее время доказалъ, что изодіазосоединенія, наблюденныя и изученныя Вамбергеромъ, Шраубе и другими, представляютъ стереоизомеры діазовыхъ соединеній. (Ср. выше, а также Ber. 27,1702 и слѣд.).

даря соединеннымъ усиліямъ наиболѣ выдающихся изслѣдователей эта область расширилась чрезвычайнымъ образомъ. Разнообразію этой части органической химіи особенно содѣйствовала способность большинства цианистыхъ соединеній переходить въ изомерныя тѣла, равно какъ соединяться съ другими веществами и образовывать такимъ путемъ новыя соединенія.

Составъ синильной кислоты и многихъ цианидовъ былъ установленъ работами Бертолле и Итнера, въ особенности же классическими изслѣдованіями Гей-Люссака, открывшаго цианъ и указавшаго его аналогію съ галоидами. Онъ же предположилъ въ давно извѣстной красной кровяной соли присутствіе радикала ферроціана, тогда какъ Берцеліусъ, стоявшій на почвѣ строгаго дуализма, разсматривалъ это соединеніе какъ двойную соль цианистаго желѣза и цианистаго калия. Съ открытіемъ желѣзно-синеродистаго калия (Л. Гмелинъ, 1822) и такъ называемыхъ нитропруссидовъ (Плейфэръ) ¹⁾ расширились свѣдѣнія о цианистыхъ соединеніяхъ сложнаго состава, въ которыхъ, по предложенію Грэема, былъ принятъ радикалъ триціанъ или циануръ.

Сѣрноцианистоводородная кислота и ея соли были открыты Порре, а затѣмъ изслѣдованы Берцеліусомъ, установившимъ ихъ точный составъ. Изолировать сѣрнистый синеродъ удалось Либиху (1829), который изучилъ также замѣчательные продукты разложенія сѣрносинеродистаго аммонія ²⁾, — меллонъ, меламаъ, меламинаъ и др. Въ новѣйшее время наши свѣдѣнія объ этихъ тѣлахъ существенно расширились благодаря работамъ Рейнольдса, Фольгарда, Делитча и, въ особенности, Клазона.

Циановая кислота была предметомъ важныхъ обсужденій какъ по своему химическому характеру, такъ и по отношенію къ изомернымъ соединеніямъ. Она была впервые изолирована Велеромъ ³⁾, который изслѣдованіемъ ея солей былъ приведенъ къ чрезвычайно важному открытію искусственнаго образованія мочевины ⁴⁾. Циануровая кислота, полученная Серулласомъ изъ имъ же открытаго твердаго хлор-ціана, была признана Либихомъ и Велеромъ какъ имѣющая одинаковый составъ съ циановой кислотой. Вліяніе этого обстоятельства въ связи съ фактомъ изомеріи обоихъ соединеній съ гремучей кислотой на ученіе объ изомерныхъ тѣлахъ было уже указано въ общей части этой книги.

¹⁾ Philos. Transact. 1849 (2), 477.

²⁾ Ann. Chem. 10, 11.

³⁾ Pogg. Ann. 15, 619; 20, 369.

⁴⁾ Ср. общую исторію (стр. 207).

Галоидныя соединенія ціана извѣстны уже давно; хлор-ціанъ былъ замѣченъ Бертолле, а іод-ціанъ открытъ Дэви. Ціан-амидъ, пріобрѣтшій важное значеніе въ синтезѣ органическихъ соединеній ¹⁾, былъ изученъ лишь въ 1851 г. Клоезомъ и Канниццаро ²⁾.

Благодаря своей способности соединяться съ другими тѣлами, ціанистыя соединенія послужили къ открытію и изученію важныхъ областей химіи; напомнимъ для примѣра объ образованіи гуанидина и его производныхъ отъ взаимодействія ціан-амида или хлор-ціана съ амміакомъ или его производными ³⁾. Способность ціанистаго водорода соединяться съ альдегидами и кетонами была уже указана; благодаря этому свойству оказалось возможнымъ синтетическое полученіе многочисленныхъ оксикарбоновыхъ кислотъ.

Соединенія ціана и сѣрнистаго синерода съ органическими радикалами своимъ разнообразіемъ и способностью къ превращеніямъ доставили буквально неисчерпаемый матеріалъ для новыхъ проблемъ и изслѣдованій. Алкил-ціаниды или нитрилы, съ ціанистымъ метиломъ во главѣ, впервые были получены Дюма ⁴⁾ изъ амміачныхъ солей жирныхъ кислотъ при посредствѣ фосфорнокислаго ангидрида; внослѣдствіи вмѣсто амміачныхъ солей для той же цѣли служили кислотные амиды. На чрезвычайно важное отношеніе нитриловъ къ жирнымъ кислотамъ указали Кольбе и Франкландъ ⁵⁾ превращеніемъ первыхъ въ послѣднія при посредствѣ ѣдкаго кали. Напомнимъ мимоходомъ, что обобщеніемъ этой реакціи получено большое количество карбоновыхъ кислотъ и ихъ производныхъ изъ соединеній болѣе простаго состава; при обзорѣ этихъ соединеній уже указывалось на реакціи, лежащія въ основѣ ихъ полученія. Изслѣдованіе миндальной кислоты ⁶⁾, образующейся изъ ея альдегида (горько-миндальнаго масла) и ціанистаго водорода въ присутствіи соляной кислоты дало первый толчокъ къ изученію соединеній, образующихся при подобныхъ же условіяхъ изъ другихъ альдегидовъ, а также кетонв.

Простѣйшій нитрилъ ароматическаго ряда, ціан-фениль (бензонитрилъ), впервые замѣченъ Фелингомъ ⁷⁾. Съ тѣхъ поръ количество

¹⁾ Ср. изслѣдованія Фольгарда, Штрекера и Дрекселя, Journ. pr. Chem. (2) 11, 284.

²⁾ Comptes rendus 31, 62.

³⁾ Ср. Erlenmeyer, Ann. Chem. 146, 253. A. W. Hofmann, тамъ же. 139, 111 Bear 1, 145 и др.

⁴⁾ Comptes rendus 25, 383 и 442.

⁵⁾ Ann. Chem. 65, 269.

⁶⁾ Liebig, Ann. Chem. 18, 319.

⁷⁾ Ann. Chem. 49, 91.

нитриловъ возросло чрезвычайнымъ образомъ; теперь для всѣхъ важныхъ карбоновыхъ кислотъ извѣстны соотвѣтствующіе нитрилы. Амидоксимы, образующіеся изъ нитриловъ и открыты Тиманомъ ¹⁾, представляютъ особенный интересъ. Далѣе, заслуживаютъ вниманія имидо-эфиры, образующіеся изъ нитриловъ путемъ присоединенія одной молекулы спирта, уже въ виду той легкости, съ какою они образуютъ столь важные и въ высшей степени способные къ реагированію амидины ²⁾. Къ нитриламъ непосредственно примыкаютъ тѣ цианистыя соединения, которыя соотвѣтствуютъ галоидо-жирнымъ кислотамъ; простѣйшіе члены этого класса, какъ кислоты циан-угольная и циан-уксусная, благодаря своей реагирующей способности привели къ важнымъ продуктамъ превращенія.

Изомерныя съ нитрилами изоцианистыя соединения, или карбиламины, существованіе которыхъ предвидѣлъ Кольбе, были открыты одновременно (1862) Гофманомъ ³⁾ и Готье ⁴⁾ различными путями. Точное установленіе причины изомерности этихъ двухъ родовъ тѣль ознаменовало собою важный успѣхъ теоретической химіи. Правильнымъ объясненіемъ подобной же изомеріи сѣрносинеродистыхъ алкиловъ съ горчичными маслами, изъ коихъ собственно горчичное масло было извѣстно раньше всѣхъ остальныхъ, наука обязана А. В. Гофману: этотъ изслѣдователь изобрѣлъ пути и средства для искусственнаго полученія горчичныхъ маселъ и на основаніи разныхъ способовъ ихъ разложенія выяснилъ ихъ химическую конституцію ⁵⁾. Разница въ конституціи сѣрноцианистыхъ алкиловъ и горчичныхъ маселъ наиболѣе яркимъ образомъ отразилась именно въ процессахъ превращенія.

Въ связи съ успѣхами, достигнутыми въ этой области, все болѣе укрѣплялось убѣжденіе въ аналогичности состава эфировъ циановой и изоциановой кислоты; и здѣсь путь былъ проложенъ трудами Гофманна, послѣ того, какъ изъ работъ Вюртца и Клоеза стали извѣстны простѣйшія соединенія этого ряда. Легкость, съ которою изоциановокислые эфиры и соотвѣтствующія имъ горчичныя масла ассимилируютъ элементы амміака и аминовъ, привела къ открытію обширной области субституированныхъ мочевины ⁶⁾.

¹⁾ Ber. 17,126, 1685 и др.

²⁾ Ср. Pinner, Ber. 16,17 и монографію: Die Imidoäther und ihre Derivate (1892).

³⁾ Ann. Chem. 144,144; 146,107.

⁴⁾ Comptes rendus 65,468 и 362.

⁵⁾ Ber. 1,26, 169; 2,116, 452.

⁶⁾ Ср. A. Wurtz, Ann. Chem. 80,346. A. W. Hofmann, тамъ же 53,57 и въ др. мѣстахъ.

Реакція, на которой основано образование этих тѣлъ, своей простотою дала возможность объяснять многочисленныя явленія изомеріи, имѣющія мѣсто въ данномъ случаѣ. Гораздо большія затрудненія представлялъ вопросъ о химической конституціи полимерныхъ цианистыхъ соединеній, число которыхъ чрезвычайно возросло съ тѣхъ поръ, какъ узнали, что кислоты циануровая, гремучая и циановая имѣютъ одинаковый составъ. Нѣкоторые ясныя представленія объ истинной конституціи циануровыхъ и изоциануровыхъ соединеній получены лишь въ новѣйшее время (съ 1884 г.), главнымъ образомъ благодаря превосходнымъ изслѣдованіямъ А. В. Гофмана и Клазона, а также Ратке, Веддиге, Бамбергера и другихъ. При этомъ оказалось, что изоциануровая кислота и меламинъ не способны къ самостоятельному существованію, каковою способностью одарены лишь ихъ производныя. На основаніи свѣдѣній, добытыхъ при изученіи этихъ полимерныхъ соединеній, развилось и окрѣпло ученіе объ устойчивыхъ и неустойчивыхъ модификаціяхъ, разсмотрѣнное уже въ общей части этой книги (стр. 293).

Мракъ, окутывавшій другія тѣла этой группы, каковы продукты разложенія сѣрносинеродистаго аммонія—мелонъ, мелама, мелема и основанія, образующіяся при полимеризаціи нитриловъ (кианэтинъ и проч.), начинаетъ мало-по-малу разсѣиваться и уступать мѣсто постепенному выясненію ихъ конституціи. Съ истинными цианур-алкидами ознакомились благодаря новымъ изслѣдованіямъ Отто и Вуа (Voigt), Веддиге и Краффта; изомерные съ ними клян-алкины, получаемые непосредственно изъ нитриловъ помощью натрія (или его этилата), имѣютъ совершенно другую конституцію: на основаніи результатовъ, добытыхъ работами Э. фонъ-Мейера ¹⁾, эти соединенія должны быть разсматриваемы какъ амидоміазины (или амидопиримидины); ихъ образование представляетъ весьма поучительный случай полимеризаціи, обусловливаемой перемѣщеніемъ водородныхъ атомовъ. На подобной же, но не столь далеко идущей реакціи основано образование димолекулярныхъ нитриловъ, которые по своему характеру должны быть опредѣляемы какъ имидонитрилы ²⁾.

Рациональный составъ гремучей кислоты и соответствующихъ ей соединеній (фульминуровая кислота и проч.) сталъ нѣкоторымъ образомъ выясняться благодаря основательнымъ изслѣдованіямъ Либиха ³⁾, Кекуле ⁴⁾, Шинкова ⁵⁾, а въ послѣднее время Штейнера, Карстаньена

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 39,262 и раньше.

²⁾ E. v. Meyer, тамъ же 38,336; 39,188.

³⁾ Ann. Chem. 26,146.

⁴⁾ Ann. Chem. 105,279.

⁵⁾ Тамъ же 101,213.

и Эренберга ¹⁾, Шолля ²⁾ и въ особенности Нефа ³⁾. Тѣмъ не менѣе вполне ясное представленіе по этому вопросу еще до сихъ поръ не достигнуто.

ИСТОРИЧЕСКІЯ ДАННЫЯ О ПИРИДИНѢ И ХИНОЛИНѢ ⁴⁾.

Въ новѣйшее время стала успѣшно разрабатываться одна обширная область азотныхъ соединений, открытіе которой отчасти совпадаетъ уже съ первымъ десятилѣтіемъ нашего вѣка: мы говоримъ о пиридиновыхъ и хинолиновыхъ основаніяхъ, изслѣдованіемъ которыхъ все усерднѣе стали заниматься съ тѣхъ поръ, какъ замѣчено и доказано было, что къ ихъ производнымъ должны быть причислены многіе растительныя алкалоиды. Первые начала этой столь разившейся теперь области были положены изслѣдованіями Андерсона ⁵⁾ надъ летучими основаніями косяного масла и Вилліамса—надъ подобными же тѣлами, содержащими въ каменноугольномъ дегтѣ, равно какъ наблюденіемъ Жерара ⁶⁾ надъ образованіемъ хинолина изъ хинона. Изученіе этой области достигло особенно высокой степени съ тѣхъ поръ, какъ было дознано сходство пиридиновыхъ основаній съ хинолиномъ и замѣчена была явная аналогія всѣхъ этихъ тѣлъ съ ароматическими основаніями. Первый опытъ (Кернеръ) опредѣленія конститущіи пиридина и хинолина, по которому онъ разсматривались соотвѣтственно какъ бензолъ и нафталинъ, въ которыхъ радикаль метиль замѣщенъ трехатомнымъ азотомъ ⁷⁾, далъ самые плодотворные результаты; эта гипотеза была провѣрена какъ на уже извѣстныхъ, такъ и на вновь собранныхъ фактахъ, и оказалась въ полномъ созвучіи съ ними. Теорія ароматическихъ соединений, къ тому времени уже достаточно разившаяся, служила этимъ стремленіямъ болѣе или менѣе надежной опорой, особенно при разборѣ все болѣе размножавшихся фактовъ изомеріи среди производныхъ пиридина и хинолина.

Связь пиридина и хинолина съ бензоломъ и нафталиномъ, предположенная указанной гипотезой, была ясно доказана цѣлымъ рядомъ прекрасныхъ изслѣдованій. Укажемъ здѣсь на аналогію въ отношеніяхъ къ окислителямъ у алкилированныхъ производныхъ бензола. Изученіемъ

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 25,232; 30,38.

²⁾ Ber. 23,3505.

³⁾ Ann. Chem. 287,265.

⁴⁾ Ср. монографіи Metzger'a, Hesekeil'a, Calm-Buchka и A. Pictet трактующія объ этихъ основаніяхъ.

⁵⁾ Ann. Chem. томы 60, 70, 75, 80 и 84.

⁶⁾ Ann. Chem. 42,310.

⁷⁾ Ср. общую исторію (стр. 289).

этихъ отношеній, въ особенности изомерныхъ метил- и этилпиридиновъ и образующихся изъ нихъ пиридинмонокарбоновыхъ кислотъ, мы обязаны прекраснымъ работамъ Вейделя, Скраупа, Ладенбурга и Вышнеградскаго. Подобно тому, какъ изъ количества изомерныхъ продуктовъ замѣщенія бензола была выведена достовѣрность гипотезы о конституціи послѣдняго, выведено было такое же заключеніе относительно конституціи пиридина на томъ основаніи, что было получено лишь то количество метил- и карбоксилпиридиновъ, которое предвидѣлось теоріей, а не больше.

Изъ экспериментальныхъ изслѣдованій, послужившихъ къ дальнѣйшему обоснованію этого взгляда, заслуживаютъ еще упоминанія работы Кёнигса, Ладенбурга и А. В. Гофмана, выяснившія связь пиридина съ пиперидиномъ, который богаче перваго на шесть водородныхъ атомовъ. Такимъ образомъ обнаружилась явная аналогія между пиридиномъ съ одной стороны и бензоломъ съ гексагидробензоломъ съ другой. Прекраснымъ средствомъ для возстановленія пиридиновыхъ основаній, по изысканіямъ Ладенбурга, оказался натрій въ его дѣйствиіи на спиртовой растворъ тѣла, подлежащаго возстановленію; съ тѣхъ поръ этотъ металлъ успѣшно примѣнялся въ безчисленномъ множествѣ подобныхъ случаевъ. Укажемъ здѣсь на удачное превращеніе триметиленцианида въ пиперидинъ и въ пентаметилендіаминъ; послѣднее изъ названныхъ тѣлъ, полученное изъ упомянутаго цианида присоединеніемъ восьми водородныхъ атомовъ, признано идентичнымъ съ трупнымъ ядомъ, кадавериномъ. Уясненію конституціи пиридиновыхъ основаній немало способствовали также случаи ихъ образованія изъ тѣлъ болѣе простого состава: напомнимъ о синтезѣ коллидина изъ альдегид-амміака, равно какъ изъ этилендихлорида и амміака; далѣе,—о синтезѣ хлорпиридина изъ пирролкалія и хлороформа, объ изслѣдованіяхъ А. Гантча, приведшихъ къ искусственному полученію лутидина, объ образованіи β -метилпиридина изъ глицерина (Стёръ) и т. д.

Необыкновенно плодотворными оказались синтетическія изслѣдованія въ области хинолина и его производныхъ; они главнымъ образомъ послужили къ подтвержденію приписанной этимъ тѣламъ конституціи, которая, впрочемъ, непосредственно вытекала уже изъ процессовъ разложенія тѣхъ же тѣлъ. Изъ массы относящихся сюда работъ назовемъ лишь нѣсколько: изслѣдованія Скраупа, который, будучи побужденъ прежними опытами Кёнигса и Грѣбе, нашелъ общепримѣнимый путь къ полученію хинолина и его производныхъ изъ глицерина и ароматическихкихъ аминовъ; далѣе,—прекрасныя изслѣдованія Байера надъ образованіемъ хинолина, оксихинолина и проч. путемъ конденсаціи ортоамидофениленовыхъ соединеній.

Заслуживаетъ еще упоминанія синтезъ хинолина и его гомологовъ изъ ортоамидобензальдегида и альдегидовъ (Фридлендеръ), равно какъ изъ анилина и альдегидовъ (Миллеръ и Дёбнеръ); къ этимъ способамъ полученія тѣсно примыкають синтезы гомологовъ хинолина и хинолинкарбоновыхъ кислотъ, выполненныя К. Байеромъ и В. Фитцингеромъ.

Всѣ эти сивтетическія работы выяснили конституцію хинолина; взаимная же связь его съ пиридиномъ была доказана другими опытами. Такъ, напр., было дознано, что хинолиновая кислота, представляющая продуктъ окисленія хинолина, есть не что иное какъ пиридиндикарбоновая кислота, образованіе которой вполне аналогично образованію бензолдикарбоновой кислоты изъ нафталина.

Тщательное изученіе хинолиновыхъ производныхъ привело къ систематической разработкѣ обильнаго научнаго матеріала: достаточно напомнить о цѣнныхъ изслѣдованіяхъ Ад. Клауса ¹⁾ и его учениковъ надъ галогидными производными и сульфоновыми кислотами хинолина. Кроме того, слѣдствіемъ этого изученія было нахожденіе тѣхъ, имѣющихъ аналогичную конституцію съ хинолиномъ, каковы нафтохинолины и антрахинолины. Заслуживаетъ также вниманія открытіе изохинолина и его образованіе изъ нафталиновыхъ производныхъ (Габриель, Бамбергеръ, Цинке).

Въ тѣснѣйшей связи съ пиридиномъ и хинолиномъ находятся такъ называемые ді- и триазины, которые стоятъ въ такомъ же отношеніи къ пиридину и хинолину, какъ послѣдніе къ бензолу и нафталину. Въ новѣйшее время они были предметомъ самаго старательнаго изученія: назовемъ работы Стѣра и Л. Вольфа надъ пиразиновыми и пиперазиновыми производными, а Пиннера и другихъ—надъ пиримидинами. Новѣйшія изслѣдованія надъ ціануровыми производными тоже привели къ признанію ихъ производными триазина.

Изъ хинолиновыхъ производныхъ, богатыхъ азотомъ, заслуживаютъ особаго упоминанія соответствующіе пиразинамъ хиноксалины (Гинсбергъ и др.) и аналогичныя пиримидинамъ хиназолины (Веддиге, Пааль, Видманъ и др.).

Специализація въ области органической химіи настолько ушла впередъ, что въ настоящее время появляются обстоятельныя монографіи по такимъ отдѣламъ науки, которые еще въ очень недавнее прошлое оставались безъ всякаго вниманія ²⁾.

¹⁾ См. Journ. pr. Chem. за 1888 годъ.

²⁾ Ср. „Handbuch der stickstoffhaltigen Orthokondensationsprodukte“ Kühling'a (Берлинъ 1893).

Еще болѣе высокій интересъ, чѣмъ открытіе названныхъ тѣлъ, возбуждаетъ доставленное цѣлымъ рядомъ тщательныхъ изслѣдованій доказательство внутренней связи, существующей между пиридиномъ и хинолиномъ (также изохинолиномъ) съ одной стороны и нѣкоторыми растительными алкалоидами съ другой: конституція послѣднихъ только на этомъ основаніи и была выяснена. Мысль о томъ, что алкалоиды представляютъ производныя пиридина и хинолина, впервые была высказана Вышнеградскимъ, а за нимъ — Кёнигсомъ. Подтверженіемъ этого взгляда служить, напр., превратимость пиридина въ пиперидинъ, который представляетъ собою продуктъ разложенія алкалоида пиперина, содержащагося въ перцѣ, и обратный переходъ пиперидина въ пиридинъ; равнымъ образомъ этотъ взглядъ подтверждается совершенно аналогичной превратимостью конина въ пропилпиридинъ ¹⁾ или такъ называемый кониринъ. За этимъ важнымъ открытіемъ послѣдовало дальнѣйшее, — что названный алкалоидъ растенія болиголовъ долженъ быть разсматриваемъ какъ вправообращающа модификація α -пропилпиридина ²⁾.

Синтезъ конина, планомерно выполненный Ладенбургомъ ³⁾, заключался въ полученіи α -аллилпиридина и превращеніи его въ α -пропилпиридинъ (помощью натрія), затѣмъ — въ разложеніи полученнаго оптически недѣятельнаго соединенія на его активныя составляющія.

Полный синтезъ другихъ растительныхъ алкалоидовъ составляетъ, по всей вѣроятности, лишь вопросъ времени; частичное построеніе такихъ тѣлъ изъ ихъ продуктовъ разложенія, напр., атропина — изъ тропина и троповой кислоты (Ладенбургъ) ⁴⁾ и кокаина — изъ эконина, бензойной кислоты и іодистаго метила (Меркъ) ⁵⁾, въ нѣкоторыхъ случаяхъ уже удалось.

Для большинства алкалоидовъ, каковы: никотинъ, пиперинъ, алкалоиды опія, гидрастинъ, хининъ, стрихнинъ и т. д., приходится раньше изучать характеръ ихъ продуктовъ разложенія, чтобы изъ нихъ уже вывести заключенія относительно конституціи болѣе сложно составленныхъ первоначальныхъ тѣлъ. Масса важныхъ фактовъ, сюда относящихся, слишкомъ велика для того, чтобы здѣсь разбираться въ нихъ подробнѣе. Въ большинствѣ случаевъ продукты отщепленія обнаруживаютъ близкія

¹⁾ A. W. Hofmann, Ber. 17,825.

²⁾ Cp. Ladenburg, Ann. Chem. 247,80 (1888).

³⁾ Ber. 22,1403.

⁴⁾ Ann. Chem. 217,74.

⁵⁾ Ber. 18,2952.

отношенія алкалоидовъ къ пиридину, хинолину и изохинолину, какъ азотосодержащимъ ядрамъ ¹⁾).

Вышеприведенный краткій обзоръ нѣкоторыхъ изъ множества изслѣдованій, относящихся къ этой области, уже достаточнымъ образомъ показываетъ, что изслѣдованіе химическаго характера пиридиновыхъ и хинолиновыхъ основаній имѣло чрезвычайно важное значеніе въ смыслѣ уясненія конституціи алкалоидовъ, а въ будущемъ предвѣщаетъ еще болѣе богатые результаты въ томъ же направленіи. Такъ, давно были извѣстны нѣкоторые безазотныя соединенія, стоящія въ близкомъ отношеніи къ алкалоидамъ. но ихъ конституція оставалась покрытой непроницаемымъ мракомъ неизвѣстности; новѣйшими же изслѣдованіями ²⁾ Оста, Либена и Гайтингера они приведены въ естественную связь съ пиридиномъ. Къ этимъ соединеніямъ относятся кислоты—меконовая, коменовая, пиромеконовая и хелидоновая. а также нѣкоторыя производныя ³⁾ кислотъ лимонной и яблочной. Мракъ, окутывавшій конституцію этихъ соединеній, мало-по-малу разсѣялся благодаря тому замѣчательному наблюденію. что всѣ они при дѣйствіи амміака переходятъ въ пиридинкарбоновыя кислоты. Этотъ вопросъ окончательно разрѣшился удачнымъ синтезомъ хелидоновой кислоты (Либенъ, Клайсенъ) ⁴⁾.

Пирроль и аналогичныя съ нимъ соединенія.

Другая группа тѣлъ, представителями которой являются пирроль, фурфуранъ и тиофенъ, была предметомъ самыхъ тщательныхъ изслѣдованій новаго времени. благодаря которымъ была установлена конституція этихъ трехъ соединеній и ихъ многочисленныхъ производныхъ. Аналогія между названными тѣлами была усмотрѣна въ томъ, что всѣ они содержатъ одинаковое ядро, состоящее изъ четырехъ углеродныхъ и четырехъ водородныхъ атомовъ и связанное въ пирроль съ имидной группой (NH). въ фурфуранѣ—съ атомомъ кислорода, а въ тиофенѣ—съ атомомъ сѣры

Сходство этихъ тѣлъ съ бензоломъ обнаруживалось при каждомъ шагѣ впередъ и оказалось особенно поразительнымъ по изслѣдованію

¹⁾ Касательно богатой литературы, относящейся къ этой области, укажемъ на замѣчательную монографію А. Пикте: *Die Pflanzenalkaloide* и т. д. (Берлинъ 1891). Кстати замѣтимъ, что въ настоящее время опредѣлена уже съ достаточною достовѣрностью конституція слѣдующихъ алкалоидовъ: никотина (Пиннеръ, Блау), пилокарпина (Гарди, Кальмельсъ), кокаина (Эйвгорнъ, Мерингъ) и папаверина (Гольдшмидтъ).

²⁾ Journ. pr. Chemie (2) 27,257; 29,57. Ber. 16,1259.

³⁾ A. W. Hofmann, Ber. 17,2687. Pechmann, тамъ же 17,936; 19,2694.

⁴⁾ Wien. Mon. томы 4, 5, 6. Ber. 24,111.

В. Мейеромъ открытаго имъ тиофена и его производныхъ. Вообще, изслѣдованія этого класса тѣлъ принадлежать къ наиболѣе выдающимся работамъ нашего времени (ср. стр. 290).

Къ особенно важнымъ реакціямъ, послужившимъ для уясненія конституціи этихъ соединений, слѣдуетъ отнести искусственное получение тиофена изъ янтарной кислоты и трехсѣрнистаго фосфора ¹⁾, а пиррола изъ сукцин-имида помощью цинковой пыли, и превращеніе пиррола въ соединенія, болѣе богатые водородомъ, каковы пирролинъ и пирролиндинъ (Ціамиціанъ). Пирроль, замѣченный Рунге въ каменноугольномъ дегтѣ и впервые изолированный Андерсономъ, ближе изслѣдованъ въ новѣйшее время вмѣстѣ съ цѣлымъ рядомъ производныхъ благодаря обширнымъ работамъ Ціамиціана, Денштедта и другихъ. Замѣчательный фактъ образованія пиррола изъ слезекислаго аммонія былъ наблюденъ Шванертомъ ²⁾ гораздо раньше. Работы надъ фурфураномъ, открытымъ Лимприхтомъ ³⁾, ведутъ свое начало уже со времени полученія пироксизевоу кислоты, замѣченной Шееле и изученной Лабиллярдіеромъ, и ея альдегида фурфурола, открытаго Дёберейнеромъ и подробно изслѣдованнаго Стенгузомъ, Фоунсомъ и другими. Аналогія въ свойствахъ фурфурола и бензальдегида была доказана главнымъ образомъ изслѣдованіями Байера и Э. Фишера ⁴⁾, а близкая связь между пироксизевоу кислотоу и малеиновоу обнаружена Гиллемъ ⁵⁾. Весьма важныя данныя относительно конституціи разсматриваемыхъ тѣлъ были доставлены прекрасными изслѣдованіями Пааля, которыми указанъ способъ образованія производныхъ фурфурана, тиофена и пиррола изъ γ -дикетонновъ и γ -дикетонновыхъ кислотъ ⁶⁾.

Въ области собственно ароматическихъ тѣлъ, съ которыми только что описанныя соединенія имѣютъ большое сходство по химическому характеру, открытій Байеромъ индолъ признанъ аналогомъ пиррола. Индолъ сталъ центральнымъ пунктомъ важныхъ работъ, приведшихъ къ уясненію взаимной связи между нимъ и соединеніями индиговой группы, въ особенности съ изатинномъ, оксиндоломъ и діоксиндоломъ. Въ новѣйшее время, при помощи метода, открытаго Э. Фишеромъ ¹⁾, получены разныя производныя индола взаимодействіемъ фенил-гидразина съ альдеги-

¹⁾ Ber. 18,454.

²⁾ Ann. Chem. 116,278.

³⁾ Ann. Chem. 165,281.

⁴⁾ Ber. томы 10 и 13.

⁵⁾ Ber. 13, 734.

⁶⁾ Ср. монографію Пааля по этому вопросу (Вюрцбургъ 1890).

дами или кетонами ¹⁾. Кумаронъ, полученный Фиттигомъ и Эбертомъ изъ кумарина, Гантчъ ²⁾ назвалъ «фурфураномъ нафталинового ряда» и онъ же подтвердилъ этотъ взглядъ удачнымъ синтезомъ производныхъ этого тѣла. Аналогія между фурфураномъ, тиофеномъ, пирроломъ съ одной стороны, и окисью, сульфидомъ и имидомъ дифенилена (карбазоль) съ другой, была указана еще раньше.

Вниманіе многочисленныхъ изслѣдователей уже цѣлый рядъ лѣтъ направлено къ изслѣдованію соединений, стоящихъ въ такомъ же отношеніи къ пирролу и его аналогамъ, какъ напр. пирразинъ и пиримидинъ къ пиридину и хиназолинъ къ хиолину (ср. выше). Сюда относятся замѣчательныя производныя пиррола, азолы (пиразоль, глюксалинъ, триазоль и проч.), свѣдѣніями о которыхъ мы обязаны работамъ Марквальда, Пехмана, Бладена и др. Особенную важность представляютъ пиразолонъ и изопиразолонъ съ ихъ производными, изслѣдованные Кнорромъ и его учениками, равно какъ Курціусомъ, Ротенбургомъ и другими. Тіазолы и оксазолы, представляющіе собою производныя тиофена и фурфурана, изучены Гантчемъ, Клайсеномъ и другими.

ОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ МЕТАЛЛОВЪ.

Опредѣленіемъ какодила Кольбе впервые доказалъ ³⁾, что, кромѣ водорода, кислорода, азота, сѣры, галогидовъ и проч., къ непосредственному соединенію съ углеродомъ способенъ и мышьякъ; съ тѣхъ поръ въ органической химіи шагъ за шагомъ открывались все новыя области. Фактъ, открытый Франкландомъ ⁴⁾, что цинкъ отнимаетъ у іодистыхъ соединений метила и этила ихъ алкильные радикалы, чтобы самому соединиться съ ними, привелъ къ ознакомленію съ металлорганическими соединениями, которыя, благодаря своей чрезвычайной реагирующей способности, предназначены были играть одну изъ первенствующихъ ролей въ развитіи органической химіи вообще и синтетическихъ методовъ въ частности. При посредствѣ цинковыхъ алкиловъ съ теченіемъ времени были найдены и другіе такъ называемые органометаллы: достаточно напомнить объ открытіи и многостороннемъ изслѣдованіи этильныхъ соединений олова, ртути, свинца, натрія, органическихъ производныхъ алюминія

¹⁾ Ann. Chem. 236, 116.

²⁾ Ber. 19, 1290 и 20.

³⁾ Ср. общую исторію этого періода (стр. 267).

⁴⁾ Ann. Chem. 71, 171 (1849).

и другихъ элементовъ ¹⁾). Подъ послѣдними подразумѣваются тѣ металлоиды, органическія соединенія которыхъ до тѣхъ поръ не были извѣстны; таковы борный метиль и сходныя съ нимъ тѣла, найденныя Франкландомъ ²⁾, равно какъ важныя алкильныя соединенія кремнія, изъ состава которыхъ обнаружилась полная аналогія этого элемента съ углеродомъ. Къ органометалламъ жирнаго ряда въ скоромъ времени присоединились нѣкоторыя ароматическія соединенія того же рода, изъ которыхъ первымъ по времени открытія является фенильное соединеніе ртути ³⁾. Въ новѣйшее время добыты свѣдѣнія объ алкильныхъ соединеніяхъ магнія, висмута и таллія. О своеобразныхъ соединеніяхъ окиси углерода съ никкелемъ, желѣзомъ и платиной, которыя также могутъ быть причислены къ органометалламъ, было уже упомянуто въ историческихъ данныхъ объ этихъ металлахъ.

Какъ ни кратокъ вышеприведенный очеркъ развитія спеціальныхъ свѣдѣній объ органическихъ соединеніяхъ, тѣмъ не менѣе изъ него не трудно вывести заключеніе о важнѣйшихъ теченіяхъ, господствовавшихъ въ области органической химіи и имѣющихъ на нее руководящее вліяніе и понынѣ. Обзоръ безчисленнаго множества соединеній, изслѣдованныхъ за послѣднія семьдесятъ лѣтъ, существенно облегчился благодаря примѣненію общихъ точекъ зрѣнія какъ для ихъ классификаціи, такъ и для установленія ихъ химической конститущіи. Этому способствовало все болѣе возрастающее сознаніе того обстоятельства, что цѣлые ряды органическихъ соединеній могутъ быть разсматриваемы какъ производныя неорганическихъ и, кромѣ того, все болѣе увеличивавшаяся устойчивость въ опредѣленіи конститущіи органическихъ тѣлъ на основаніи емкости насыщенія, свойственной элементарнымъ атомамъ.

¹⁾ Ср. Buckton, Odling, Frankland, Cahours, Ladenburg и т. д. въ *Ann. Chem.*

²⁾ *Ann. Chem.* 124,129. Касательно ароматическихъ соединеній бора см. *Michaëlis* и др., *Ber.* 27,244 и слѣд.

³⁾ *R. Otto*, *Ann. Chem.* 154,93. Ср. въ особенности работы *Michaëlis* надъ фосфенильными соединеніями.

Исторія физической химіи въ новѣйшее время ¹⁾.

Вліяніе, оказанное нѣкоторыми отдѣлами физики на развитіе химическихъ ученій, настолько велико, что прямо не поддается оцѣнкѣ. Точной наукой, родной сестрой физики химія стала лишь послѣ того, какъ въ ней были введены физическіе методы, когда для рѣшенія химическихъ проблемъ стали примѣнять взвѣшиваніе, измѣреніе и вычисленіе. Въ общей части нашей книги уже были охарактеризованы эти методы въ той мѣрѣ, въ какой отразилось ихъ вліяніе на общее направленіе періода.

Со временъ Лавуазье все болѣе укоренялось убѣжденіе въ существованіи внутренней связи между химическими и физическими свойствами тѣлъ. Подобно тому, какъ для химически соединяющихся твердыхъ тѣлъ установлены вѣсовыя отношенія, такъ для химически дѣйствующихъ другъ на друга газовъ усмотрѣна закономерность въ отношеніяхъ объемныхъ (Гей-Люссакъ, Авогадро). Далѣе, старались установить важнѣйшія «физическія постоянныя» тѣлъ, какъ удѣльный вѣсъ, теплоемкость и проч., при различныхъ агрегатныхъ состояніяхъ этихъ тѣлъ, и опредѣлить также измѣненія въ физическихъ свойствахъ, вызываемыя химическими процессами. Всѣми этими изысканіями руководила одна общая мысль,—опредѣленіе зависимости между физическими свойствами тѣлъ и ихъ химическимъ составомъ. Стремленію разрѣшить эти проблемы физическая химія и обязана своимъ возникновеніемъ и постепеннымъ развитіемъ.

Уже Лавуазье въ союзѣ съ выдающимися физиками, особенно съ

¹⁾ Въ качествѣ литературнаго матеріала по этому и слѣдующему отдѣламъ укажемъ на основательный трудъ В. Оствальда: *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* (1-е изд. 1885—87; 2-е изданіе, совершенно переработанное, печатается съ 1890 г. Далѣе, заслуживаетъ упоминанія какъ оригинальный трудъ: *Theoretische Chemie* W. Nernst'a (1893), равно какъ книга Horstmann'a такого же заглавія.

Лапласомъ, занимался рѣшеніемъ задачъ этого рода; нѣсколькими десятилѣтіями позже Гей-Люссакъ указывалъ на зависимость между объемами разныхъ газовъ и ихъ химическимъ составомъ, а Дюлонгъ и Пти—на внутреннюю связь между теплоемкостью элементовъ и ихъ атомными вѣсами. Но все это были лишь отдѣльныя попытки, лишенная общихъ руководящихъ принциповъ. Систематическая разработка этой области, пограничной между физикой и химіей, была предпринята Германномъ Коппомъ, начавшимъ съ 1840 г. свои изслѣдованія надъ отношеніями между атомными и удѣльными вѣсами, надъ закономѣрностью въ точкахъ кипѣнія и проч.; съ этими изслѣдованіями самымъ тѣснымъ образомъ связана исторія развитія физической химіи.

За послѣднія три десятилѣтія все болѣе возрастало вниманіе выдающихся изслѣдователей къ физико-химическимъ вопросамъ вообще и въ особенности къ тѣмъ изъ нихъ, которые касаются взаимной зависимости между термохимическими, оптическими и электрохимическими свойствами тѣлъ и ихъ химическимъ составомъ. Выразителемъ и сборнымъ пунктомъ всѣхъ этихъ стремленій является журналъ *Zeitschrift für physikalische Chemie*, основанный въ 1887 г. В. Оствальдомъ и издаваемый имъ сообща съ Вантъ-Гоффомъ.

Изслѣдованіями такого рода была оплодотворена и другая, сосѣдняя съ физической химіей, область ученія о химическомъ сродствѣ. При помощи физико-химическихъ методовъ и связанныхъ съ ними вычисленій этотъ столь старый вопросъ о причинѣ и сущности химическаго взаимодѣйствія тѣлъ сталъ ближе къ разрѣшенію. Въ виду этого къ изложенію исторіи развитія физико-химическихъ ученій весьма цѣлесообразно присоединить и очеркъ развитія ученія о сродствѣ: обѣ эти области характеризуются однимъ общимъ стремленіемъ,—сдѣлать химическіе процессы доступными математическому методу толкованія.

Наиболѣе плодотворныя физико-химическія изысканія были предприняты и осуществлены прежде всего въ области газовъ и паровъ; это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что физическія свойства тѣла, находящагося въ упруго-жидкомъ состояніи, выступаютъ съ наибольшею ясностью и легче всего позволяютъ выяснять законмѣрность отношеній между ними и химическимъ составомъ даннаго тѣла.

СПОСОБЫ ОПРЕДѢЛЕНІЯ ПЛОТНОСТИ ПАРОВЪ.

Законы Бойль-Мариотта и Гей-Люссака, установившіе зависимость газовыхъ объемовъ отъ давленія и температуры, подготовили почву для опредѣленія и другихъ отношеній. Законъ объемовъ Гей-Люссака, раз-

смотрѣнный нами въ общей части книги, представляетъ первый зрѣлый плодъ, выросшій на этой почвѣ и имѣвшій для развитія химіи особенно важное значеніе. Исходившая отъ Авогадро ¹⁾, но лишь далеко позднѣе проникшая въ сознаніе химиковъ, идея о внутренней зависимости между плотностью газовъ и ихъ молекулярными вѣсами и, какъ слѣдствіе ея, законъ пропорціональности удѣльныхъ и молекулярныхъ вѣсовъ еще и нынѣ оказываетъ свое вліяніе на химическія изслѣдованія и «правило Авогадро» по сию пору служитъ незамѣнимымъ вспомогательнымъ средствомъ для опредѣленія величины молекулы многихъ химическихъ соединений.

Сознавая всю важность этого средства, химики стремились къ улучшенію и вмѣстѣ съ тѣмъ совершенствованію методовъ, служащихъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса газовъ и паровъ. Какъ уже было указано, Дюма первый далъ наукѣ общепримѣнимый способъ опредѣленія плотности паровъ ²⁾, при помощи котораго были достигнуты весьма важные результаты. Другой путь, прямо противоположный тому, который избралъ Дюма, опредѣлявшій непосредственно вѣсъ точно измѣреннаго объема газа или пара, былъ предложенъ Гей-Люссакомъ и усовершенствованъ А. В. Гофманомъ ³⁾; онъ заключается въ томъ, что опредѣляютъ объемъ пара, образовавшійся изъ взвѣшеннаго количества испытуемаго тѣла. Къ этимъ двумъ методамъ недавно присоединился методъ В. Мейера ⁴⁾, основанный на томъ, что измѣряютъ количество воздуха или другого индифферентнаго газа, вытѣсненное объемомъ пара, образовавшагося изъ взвѣшеннаго количества испытуемаго вещества. На улучшенияхъ, внесенныхъ въ эти методы со времени ихъ введенія, мы останавливаться не будемъ; замѣтимъ лишь, что при помощи этихъ методовъ весьма существеннымъ образомъ былъ выясненъ въ высшей степени важный вопросъ объ относительной величинѣ атомовъ элементовъ и молекулъ соединений, въ чемъ достаточно могутъ убѣдить нѣкоторые нижеприведенные факты. Опредѣленіе удѣльнаго вѣса паровъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ являлось наиболѣе надежнымъ средствомъ для сужденія о томъ, какая изъ найденныхъ стехиометрическимъ или другимъ путемъ величинъ для атомнаго вѣса даннаго элемента представляется наиболѣе вѣроятной. Чтобы ограничиться новѣйшими фактами, укажемъ на опредѣленіе атомныхъ вѣсовъ кремнія, бериллія, торія и германія изъ плотности паровъ ихъ хлористыхъ соединений. Основываясь на законѣ Авогадро, что плотности

¹⁾ Ср. стр. 177.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 33, 341.

³⁾ Ber. 1, 198 (1868).

⁴⁾ Ber. 11, 1867 и 2253 (1878).

паровъ данныхъ тѣмъ пропорціональны ихъ молекулярнымъ вѣсамъ, можно было изъ удѣльнаго вѣса элементовъ, переведенныхъ въ газообразное состояніе, вывести самыя поразительныя заключенія объ относительной величинѣ ихъ молекулы при разныхъ температурахъ. Вспомнимъ про результаты изслѣдованій Дюма и Мичерлиха надъ плотностью паровъ сѣры, мышьяка, фосфора и ртути, молекулы которыхъ при разныхъ температурахъ содержатъ различное количество атомовъ, въ чемъ убѣдились впоследствии, по возрожденіи и признаніи закона Авогадро, изъ удѣльнаго вѣса ихъ паровъ.

Далѣе, упомянемъ о важныхъ опытахъ В. Мейера. Нильсона и Петтерсона надъ плотностью соединений, въ особенности такихъ, которыя обнаруживаютъ при различныхъ температурахъ различный составъ. Хлористый алюминій, напр., имѣетъ при достаточно высокой температурѣ простѣйшій составъ $AlCl_3$, а при болѣе низкихъ температурахъ—удвоенный составъ Al_2Cl_6 ; подобную же своеобразность обнаруживаютъ хлористое олово (S_nCl_2 и $S_{2n}Cl_4$) и многія другія соединенія. Эти нѣсколько примѣровъ достаточнымъ образомъ могутъ служить для уясненія вышесказаннаго. Значеніе, приписываемое результатамъ опредѣленія плотности паровъ, становится особенно понятнымъ въ виду того обстоятельства, что при помощи этихъ результатовъ надѣются установить наиболѣе достовернымъ образомъ химическую значность элементовъ; но какая предосторожность необходима еще въ этихъ случаяхъ, можно видѣть изъ колеблющихся числовыхъ данныхъ и, въ особенности, изъ свойствъ хлористаго алюминія, изъ плотности паровъ котораго недавно заключали, будто алюминій четырехатоменъ, хотя всѣ свойства этого элемента говорили въ пользу его трехатомности; эта послѣдняя подтвердилась окончательно благодаря установленію нормальной плотности паровъ хлористаго алюминія.

Д и с с о ц і а ц і я .

Изъ наблюденій надъ такъ называемыми аномальными плотностями паровъ, причина которыхъ усмотрѣна въ постепенно увеличивающемся разложеніи соединений соотвѣтственно повышенію температуры, выработалось столь важное для физической химіи ученіе о диссоціаціи. Этотъ терминъ введенъ въ науку Г. Сенъ-Клеръ-Девиллемъ, который впервые съ 1857 г. ¹⁾ занялся систематической разработкой этой области,

¹⁾ Ср. Comptes rendus 45,857.

ставшей въ послѣдствіи объектомъ важныхъ изысканій многихъ другихъ изслѣдователей, каковы: Дебрэ, Кагуръ, Вюртцъ, Горстманъ, А. Науманъ и другіе. Эти изслѣдователи не ограничивались одними лишь случаями такъ называемыхъ аномальныхъ плотностей пара, а распространили свои изысканія на всѣ вообще случаи постепеннаго разложенія химическихъ соединеній, имѣющіе мѣсто при повышеніи температуры. Особенно важные результаты достигнуты въ послѣднее время предположеніемъ диссоціаціи электролитовъ, находящихся въ растворенномъ состояніи (см. ниже).

СГУЩЕНІЕ ГАЗОВЪ.

Изслѣдованіе перехода газовъ и паровъ въ жидкое и твердое состояніе было источникомъ въ высшей степени важныхъ работъ: вспомнимъ объ обширныхъ опытахъ Фарадэя ¹⁾ надъ сгущеніемъ газовъ, считавшихся въ то время несгустимыми, особенно же—о поразительныхъ результатахъ новыхъ изслѣдованій Рауля Пикте и Калльете ²⁾, а также Вроблевскаго и Ольшевскаго ³⁾, доказавшихъ, что ни одинъ газъ не можетъ устоять противъ совмѣстнаго дѣйствія достаточно высокаго давленія и сильнаго охлажденія.

Такимъ образомъ были изучены азотъ, водородъ, кислородъ и озонъ въ жидкомъ и твердомъ состояніи и оказалось даже возможнымъ опредѣлить точки кипѣнія этихъ тѣлъ. Все это были открытія чрезвычайной важности.

Новый способъ полученія жидкаго воздуха, предложенный Линде, предназначенъ играть выдающуюся роль и въ техникѣ, напр. какъ дешевый методъ добыванія кислорода.

Эндрюсъ ⁴⁾ уже раньше занимался тщательнымъ изученіемъ тѣхъ условій, при которыхъ газъ можетъ пребывать въ жидкомъ состояніи; имъ были установлены важныя понятія о критической температурѣ и критическомъ давленіи. Нѣсколькими годами раньше были обнаружены основательныя наблюденія Менделѣева ⁵⁾ по тому же предмету.

Отношенія газовъ къ жидкостямъ были выяснены опытами Генри и Дальтона, произведенными въ первомъ десятилѣтіи настоящаго вѣка. Эти изслѣдователи поставили поглощаемость газовъ и газовыхъ смѣсей въ зависимость отъ тяготящаго надъ ними давленія,—что

¹⁾ Philos. Transact. 1823,160; 1845, 1.

²⁾ Comptes rendus 85,1213 (1877).

³⁾ Ann. Phys. N. F. 20,243 и др.

⁴⁾ Pogg. Ann. Suppl. 5,64 (1871).

⁵⁾ Ann. Chem. 119,11.

впослѣдствіи было подтверждено и возведено въ законъ классическими изслѣдованіями Бунзена ¹⁾.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВЪ.

Тщательное изученіе газовъ вообще и ихъ физическихъ свойствъ въ частности привело къ установленію теорій, помощью которой были приведены подъ одну общую точку зрѣнія и удовлетворительно объяснены всѣ разнообразныя явленія, замѣчаемыя въ газахъ, какъ то: измѣненіе ихъ свойствъ въ зависимости отъ температуры и давленія, удѣльная теплота, диффузія, треніе и проч. Эта такъ называемая кинетическая теорія газовъ беретъ начало изъ сходныхъ съ нею идей о характерѣ газовъ, высказанныхъ еще раньше Даніиломъ Бернуллі (1738), Геранатомъ, Джоуломъ и др.; она была разработана и обоснована Кренигомъ, а еще больше—Клаузіусомъ (1857) и Максвеллемъ; впослѣдствіи она получила дальнѣйшее расширеніе благодаря Ванъ-деръ-Ваальсу и другимъ. Эта теорія можетъ быть разсматриваема какъ важный плодъ механической теоріи теплоты ²⁾.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗЪ.

Особенно глубокое значеніе для физической химіи имѣли изслѣдованія надъ оптическими свойствами газовъ и паровъ въ раскаленномъ состояніи. Спектральный анализъ развился изъ совершенно незамѣтныхъ и лишенныхъ общей связи наблюденій Марггграфа, Шееле, Гершеля и другихъ надъ свѣтомъ пламени, окрашиваемаго разными солями. Собственно говоря, спектръ такого пламени уже раньше изслѣдовался нѣкоторыми физиками (Гальбо, Миллеръ, Сванъ), но спектральный анализъ какъ важный отдѣлъ науки сталъ разрабатываться лишь съ 1860 г. Бунзеномъ и Кирхгоффомъ, когда послѣднимъ ³⁾ былъ установленъ тотъ важный законъ, что всякое раскаленное тѣло испускаетъ лучи въ той же мѣрѣ, въ какой оно ихъ поглощаетъ. Значеніе спектрального анализа для аналитической химіи было уже указано. Упомянемъ мимоходомъ о примѣненіи спектрального анализа для опредѣленія состава небесныхъ тѣлъ, благодаря чему получила болѣе прочное обоснованіе такъ называемая астрофизика. Что касается общей химіи, то стремленія найти

¹⁾ Ann. Chem. 93.1 (1855).

²⁾ Подробнѣе объ этой теоріи см. трудъ О. Е. Meyer'a: „Die kinetische Theorie der Gase (Breslau 1877).

³⁾ Pogg. Ann. 109, 275.

гармоническое соотвѣтствіе между спектральными линиями и ихъ отноше-ніемъ къ атомнымъ вѣсамъ тѣлъ, дающихъ эти линіи, имѣютъ нѣкоторые виды на успѣхъ, въ чемъ можно убѣдиться изъ работъ Максвелла, Бальмера, Стонея, Сорэ, Лекокъ-де-Буабодрана и др.¹⁾ Вполнѣ совершенная теорія спектральныхъ явленій, обнаруживаемыхъ газами, составляетъ еще задачу будущаго, хотя уже и теперь нѣтъ недостатка въ основательныхъ работахъ по этой части.

АТОМНЫЕ ОБЪЕМЫ ТВЕРДЫХЪ И ЖИДКИХЪ ТѢЛЪ.

Стремленіе установить взаимныя отношенія между физическими свойствами твердыхъ и жидкихъ тѣлъ и ихъ химическимъ составомъ выразилось въ многочисленныхъ работахъ, изъ которыхъ мы назовемъ нѣкоторыя, наиболѣе важныя. Удѣльный вѣсъ элементовъ и соединений, какъ особенно важная постоянная, впервые послѣ попытокъ Дюма, Герапатта, Карстена, Буллея и Аммермюллера, былъ самымъ обстоятельнымъ образомъ изученъ Г. Коппомъ и приведенъ имъ въ связь съ атомистическимъ составомъ испытуемыхъ веществъ. Установленіемъ понятія объ атомныхъ или удѣльныхъ объемахъ этихъ веществъ названному изслѣдователю удалось найти нѣкоторую закономерность въ отношеніяхъ, а главнымъ образомъ опредѣлить удѣльные объемы, свойственные атомамъ элементовъ, вошедшихъ въ составъ соединений; отсюда же вытекала возможность вычисленія удѣльнаго объема соединений болѣе сложнаго состава²⁾.

Новѣйшіе изслѣдователи, преслѣдовавшіе тѣ же цѣли, большей частью руководствовались основными положеніями Коппа; тѣмъ не менѣе ихъ работы содержатъ нѣкоторыя новыя точки зрѣнія и привели къ многимъ видоизмѣненіямъ въ данныхъ, полученныхъ Коппомъ; изъ нихъ заслуживаютъ упоминанія изслѣдованія Торпе, Лоссена, Штэделя, Р. Шиффа и другихъ. Прежнее предположеніе, будто атомные объемы элементовъ въ соединеніяхъ носятъ преимущественно неизмѣнный характеръ, было сильно поколеблено позднѣйшими изслѣдованіями и въ настоящее время не претендуетъ больше на достовѣрность. Изъ многочисленныхъ попытокъ привести объемныя отношенія твердыхъ соединений въ связь съ ихъ атомистическимъ составомъ, кромѣ работъ Коппа, заслуживаютъ еще вниманія изслѣдованія Шредера: послѣдній надѣ-

¹⁾ Ср. книгу Оствальда 2-ое изд. т. I, стр. 260 и слѣд.

²⁾ Ср. замѣчательныя изслѣдованія Коппа въ *Ann. Chem.* 41,79; 96,153 и 303. Послѣдняя работа Коппа, трактующая о молекулярныхъ объемахъ жидкостей, помѣщена въ *Ann. Chem.* 250,1 и слѣд.

ялся найти ключъ къ разрѣшенію этого вопроса путемъ предположенія объемныхъ единицъ, такъ называемыхъ стерь, химически сходныхъ элементовъ (ученіе о параллелостеризмѣ). И здѣсь приходится сознаться, что установленіе закона, обнимающаго отношенія атомныхъ объемовъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ, до сихъ поръ еще далеко не достигнуто, тогда какъ у газовъ закономерность въ отношеніяхъ между ихъ удѣльнымъ вѣсомъ и химическимъ составомъ была выяснена очень скоро (ср. стр. 177 и 406).

ЗАКОНОМѢРНОСТЬ ВЪ ТОЧКАХЪ КИПѢНІЯ ¹⁾.

На взаимныя отношенія между температурой кипѣнія и составомъ соединений, особенно органическихъ, тоже впервые указали классическія изслѣдованія ²⁾ Г. Коппа, изъ которыхъ было выведено, что одинаковымъ разницамъ въ составѣ органическихъ тѣлъ соответствуютъ приблизительно одинаковыя разности въ точкахъ кипѣнія. Хотя эта кажущаяся закономерность представляется дѣйствительной только для нѣкоторыхъ группъ тѣлъ, а для другихъ оказалась несостоятельной, тѣмъ не менѣе эти работы Коппа дали сильный толчокъ къ розысканію фактическихъ, выражаемыхъ числами, отношеній между точками кипѣнія тѣлъ и ихъ химическимъ составомъ. Прежде всего возникъ вопросъ, въ какой именно мѣрѣ отражается вліяніе различной химической конституціи изомерныхъ и химически сходныхъ тѣлъ на ихъ температурѣ кипѣнія. Этотъ вопросъ изслѣдовался уже Коппомъ ³⁾. Дальнѣйшими, болѣе обширными работами ⁴⁾ Линнемана, Шорлеммера, Цинке, Наумана и другихъ раскрыто множество закономерностей, хотя до сихъ поръ не найдено закона, точно устанавливающаго зависимость между точкой кипѣнія вещества и его химической конституціей. Впрочемъ, достаточно того, что самый фактъ взаимной зависимости обоихъ этихъ факторовъ можетъ считаться вполне установленнымъ. Быть можетъ къ болѣе точному уясненію этого вопроса, скорѣе нежели закономерности, приведутъ современемъ нерѣдко замѣчаемыя явленія аномальныя, каково, напр., пониженіе точки кипѣнія съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса у глицероловъ, нѣкоторыхъ хлористыхъ соединений и проч. Болѣе успѣшны были старанія выразить опредѣленными формулами зависимость между давле-

¹⁾ Касательно литературы по этому вопросу см. статью: „Siedepunkt“ Нерста и Гессе въ словарѣ Фелинга.

²⁾ Ann. Chem. 41,86 и 169; 55,166 и др.

³⁾ Ann. Chem. 50,142; 96,1 и слѣд.

⁴⁾ Ср. A. Naumann: Allgemeine und physikalische Chemie (1877), стр. 553 и слѣд. Ostwald: Lehrb. d. allg. Chemie 2-ое изд. т. I, стр. 330 и слѣд.

ніемъ паровъ жидкихъ тѣлъ и температурой; сюда относятся правила, данныя Дюрингомъ, Винкельманомъ, Рамсеемъ и Юнгомъ.

Далѣе, самымъ усерднымъ образомъ старались найти закономерныя отношенія между температурами перехода твердыхъ тѣлъ въ жидкое состояніе и ихъ составомъ. Первыя изысканія, дѣлавшіяся ощупью, не имѣли никакого значенія. Важнѣе были тѣ изслѣдованія, которыя имѣли своимъ предметомъ опредѣленіе теплоты плавленія и отвердѣванія; таковы были работы Петтерсона и Нильсона, равно какъ умозрительныя заключенія и опыты надъ вліяніемъ давленія на точку плавленія (Бунзенъ, В. Томсонъ).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХЪ ТѢЛЪ.

Къ важнѣйшимъ приобрѣтеніямъ физической химіи принадлежать изслѣдованія надъ удѣльной теплотою элементовъ и соединеній; этими работами была прочно установлена зависимость между физическими свойствами и атомистическимъ составомъ. Напомнимъ о законѣ Дюлонга и Пти, установившемъ приблизительную одинаковость атомной теплоты твердыхъ элементовъ.

Значеніе этого закона для развитія атомной теоріи было уже выяснено въ общей части; съ теченіемъ времени онъ былъ расширенъ Нейманомъ, а также Реньо, Коппомъ, Веберомъ и другими, доказавшими, что удѣльная теплота тѣлъ мѣняется съ температурой, при которой ее опредѣляютъ. Хотя довѣріе къ примѣнимости закона Дюлонга и Пти было нѣсколько поколеблено сильными отступленіями, замѣченными у нѣкоторыхъ элементовъ, тѣмъ не менѣе въ преобладающемъ большинствѣ случаевъ обнаружилось достоинство и даже высокое значеніе этого принципа, который, какъ предвидѣлъ Берцеліусъ, «образовалъ основу одной изъ прекраснѣйшихъ сторонъ химической теоріи».

Изслѣдованіе удѣльной теплоты жидкостей не привело къ такимъ результатамъ общаго характера, какіе были выведены изъ изслѣдованія теплоемкости твердыхъ тѣлъ.

ОПТИЧЕСКІЯ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХЪ И ЖИДКИХЪ ТѢЛЪ.

Стремленіе найти взаимныя отношенія между оптическими свойствами твердыхъ и жидкихъ тѣлъ и ихъ химическимъ составомъ породило цѣлый рядъ прекрасныхъ экспериментальныхъ изслѣдованій. О преломленіи свѣта въ тѣлахъ, преимущественно органическихъ, и зависимости этого явленія отъ ихъ конституціи, послѣ прежнихъ изслѣдованій Беккереля, Кагура и Девиля, дали весьма цѣнныя заключенія важ-

ныя работы Гладстона и Дэля, Ландольта, Брюля, Канонникова и других¹⁾.

Стехиометрическую закономерность преломления свѣта удалось раскрыть путемъ установленія рефракціонныхъ эквивалентовъ, свойственныхъ отдѣльнымъ атомамъ элементовъ внутри соединенія. Особенно высокій интересъ представляетъ доказательство того факта, что руководящее вліяніе на молекулярную рефракцію имѣеть функція элемента (преимущество углерода). т. е. способъ образованія имъ соединеній. Если же рефракція въ точности извѣстна, то изъ свѣтопреломляющей способности можно вывести обратныя заключенія относительно конституціи даннаго тѣла. Такими выводами пользовались главнымъ образомъ при рѣшеніи вопроса о конституціи бензола. Обширный классъ кетоновыхъ соединеній также тщательно изученъ въ оптическомъ отношеніи, въ видахъ окончательнаго установленія ихъ сомнительной конституціи²⁾.

На значеніе наблюденій надъ свѣтопреломленіемъ кристалловъ для кристаллографіи, особенно на основательныя изслѣдованія Брюстера и Френеля, мы можемъ указать здѣсь лишь мимоходомъ.—Другое оптическое свойство нѣкоторыхъ тѣлъ, преимущественно органическихъ, въ послѣднее время возбудило особенно напряженный интересъ среди химиковъ: мы говоримъ о круговой поляризаціи, которую пытались привести въ близкую связь съ конституціей данныхъ тѣлъ. Замѣченный фактъ, что нѣкоторыя тѣла въ твердомъ и жидкомъ состояніи способны вращать плоскость поляризованнаго свѣта, послѣ замѣчательныхъ изслѣдованій Араго, Біо и Зеебека, на первыхъ порахъ представлялся важнымъ для одной только физики. Лишь благодаря прекраснымъ работамъ Пастера³⁾ надъ оптически активными винными кислотами и образующеюся изъ нихъ недѣятельной виноградной были обнаружены отношенія между оптической дѣятельностью веществъ и ихъ кристаллической формой, а эти отношенія приведены въ связь съ химическимъ составомъ. Изъ стремленія уяснить этотъ вопросъ возникла (1874) установленная одновременно Ле-Белемъ⁴⁾ и Вантъ-Гоффомъ⁵⁾ теорія, въ основу которой положенъ взглядъ, что причину оптической активности слѣдуетъ искать въ несимметричномъ углеродномъ атомѣ

¹⁾ Литературу по этому вопросу см. Landolt и Börnstein: Physik.-Chem. Tabellen, стр. 220, также Ostwald, Lehrbuch I, 415 и слѣд. (2-ое изд.).

²⁾ Ср. въ особенности новѣйшія изслѣдованія Брюля, Journ. pr. Chem. (2), томы 49 и 50.

³⁾ Comptes rendus 23,535 (1848); 29,297; 31,480.

⁴⁾ Bull. soc. chim. (2) 22,337.

⁵⁾ Bull. soc. chim. (2) 23,295.

(одномъ или нѣсколькихъ), т. е. такомъ, который связанъ съ четырьмя различными элементарными атомами или радикалами. Разъ это предположеніе вѣрно (а въ пользу его достовѣрности говоритъ тотъ фактъ, что во всѣхъ оптически активныхъ соединеніяхъ, конституція которыхъ достаточно точно установлена, доказано приуствіе несимметричнаго углероднаго атома), мы имѣемъ полное основаніе говорить о внутренней зависимости между физическими свойствами и химической конституціей.

Кстати, напомнимъ еще разъ о возрѣніи Вантъ-Гоффа на пространственное распредѣленіе четырехъ атомностей углероднаго атома, воображаемаго въ формѣ тетраэдра, и о расширеніи этой гипотезы I. Вислиценусомъ; послѣдній попытался объяснить при помощи этого возрѣнія конституцію, образованіе и химическія свойства геометрическихъ изомеровъ, каковы, напр., кислоты фумаровая, малеиновая, кротоновая и ихъ производныя ¹⁾. Эти умозрительные выводы оказались въ скоромъ времени весьма плодотворными и обнаружили новыя, до тѣхъ поръ не замѣченныя отношенія.

Въ дополненіе къ сказанному о круговой поляризаціи укажемъ еще вкратцѣ на изслѣдованія надъ вращеніемъ поляризаціонной плоскости, обусловливаемымъ дѣйствіемъ магнита. Благодаря тщательнымъ изслѣдованіямъ Перкина ²⁾ обнаружены и въ этомъ случаѣ закономерныя отношенія между магнитной круговой поляризаціей тѣлъ и ихъ химической конституціей.

ДИФФУЗИЯ И СХОДНЫЯ СЪ НЕЮ ЯВЛЕНІЯ.

Свойства жидкостей, отмѣченныя общимъ терминомъ капиллярности, равно какъ треніе ³⁾ и диффузія жидкихъ и растворенныхъ тѣлъ, дали поводъ къ многочисленнымъ цѣннымъ изслѣдованіямъ. Можно надѣяться, что тщательное измѣреніе постоянныхъ величинъ, характеризующихъ эти свойства, дастъ матеріалъ для опредѣленія величины молекулы жидкихъ тѣлъ.—задача, которая до сихъ поръ разрѣшена еще далеко не совершенно.

Заслуживаютъ упоминанія работы надъ явленіями капиллярности, произведенныя Квинке, Менделѣевымъ, Вильгельми, Фолькманомъ, Р. Шиффомъ и Траубе: онѣ поставили внѣ всякаго сомнѣнія

¹⁾ Ср. стр. 295.

²⁾ Journ. pr. Chem. (2) 31,481; 32,523. Lehrbuch Ostwald's I, стр. 501 и слѣд.

³⁾ Историческія данныя по вопросу о внутреннемъ треніи, равно какъ и внѣшній методъ его опредѣленія можно найти въ учебникѣ Ostwald's, т. I, стр. 550 (2-ое изд.).

зависимость между капиллярностью жидкостей и ихъ химическимъ составомъ.—Значительный толчокъ къ изученію явленій тренія и диффузіи жидкихъ тѣлъ былъ данъ главнымъ образомъ замѣчательными изслѣдованіями ¹⁾ Грѣема; и здѣсь обнаружилась взаимная связь между названными явленіями и химическимъ составомъ наблюдаемыхъ жидкостей. Упомянемъ мимоходомъ о введенномъ этимъ изслѣдователемъ дѣленію тѣлъ на кристаллоиды и коллоиды, соответственно ихъ отношенію къ явленіямъ диффузіи. — Заслуживаютъ также бѣлаго упоминанія столь важныя въ физиологическомъ отношеніи работы надъ родственными диффузіи явленіями осмоса, производившіяся Голли, К. Людвигомъ, Пфефферомъ, Брюкке и др. Наблюденія Пфеффера надъ осмотическимъ давленіемъ приобрѣли особенно важное значеніе въ теоріи растворовъ (см. ниже).

ТЕОРІЯ РАСТВОРОВЪ ²⁾. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦІАЦІЯ.

Около пятнадцати лѣтъ назадъ нѣкоторые выдающіеся изслѣдователи, посвятившіе свои силы физической химіи, стали успѣшно заниматься вопросомъ о сущности растворовъ. Особого упоминанія въ этомъ отношеніи заслуживаютъ Вантъ-Гоффъ, Арреніусъ, Оствальдъ, Фр. Кольраушъ, Планкъ и др.

Основное значеніе въ данномъ случаѣ имѣлъ тотъ взглядъ, что въ наиболѣе разрѣженныхъ растворахъ вещества переходятъ въ состояніе, близкое къ газообразному. Вантъ-Гоффъ впервые установилъ и точно обосновалъ законъ, по которому осмотическое давленіе раствора (напр. сахара въ водѣ) имѣетъ такую же величину, какъ давленіе, которое могло бы оказать такое же количество раствореннаго вещества, если бы оно въ формѣ газа занимало такой же объемъ, какой теперь занимаетъ растворъ.

Подобныя же отношенія, какъ при опредѣленіи осмотическаго давленія, были обнаружены разными изслѣдователями (Блэгденъ, Рюдорффъ, де-Коппе, Рауль ³⁾) при установленіи зависимости точки отвердѣ-

¹⁾ Ann. Chem., томы 77, 80, 123.

²⁾ Объ историческомъ развитіи этихъ умозрѣній см. въ учебникѣ Оствальда, также Theoretische Chemie Нернста; далѣе van't Hoff, Ber. 27,6 и слѣд.; Horstmann, Naturwissenschaftliche Rundschau 1892, стр. 465 и слѣд.

³⁾ Рауль первый указалъ на значеніе этихъ закономерностей для опредѣленія молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ (Ср. Ann. Chim. Phys. (6) 2,92).

ванія растворовъ отъ ихъ концентраціи и природы растворенныхъ веществъ, равно какъ при опредѣленіи пониженія парового давленія или (что то же самое) повышенія точки кипѣнія растворовъ, признанныхъ зависящими отъ относительнаго количества раствореннаго вещества.

Вышеуказанныя закономѣрности, которыя могутъ быть выведены изъ закона Вантъ-Гоффа и теоретическимъ путемъ, имѣли особенно важное значеніе для опредѣленія молекулярнаго вѣса тѣлъ, находящихся въ растворѣ. Изъ нихъ немедленно былъ сдѣланъ тотъ выводъ, что эквимолекулярные растворы (т. е. содержащіе въ равныхъ объемныхъ частяхъ растворителя количества растворенныхъ веществъ въ отношеніи ихъ молекулярныхъ вѣсовъ) обладаютъ одинаковымъ осмотическимъ давленіемъ, одинаковой температурой отвердѣванія и обнаруживаютъ также одинаковое давленіе паровъ, т. е. имѣютъ одну и ту же точку кипѣнія.—Благодаря той легкости, съ которою опредѣляются точки кипѣнія и замерзанія, быстро выработались и укоренились во всѣхъ лабораторіяхъ легко выполнимые методы, служащіе для опредѣленія молекулярнаго вѣса растворенныхъ веществъ. Заслуга въ дѣлѣ практическаго примѣненія и научной провѣрки этихъ методовъ принадлежитъ главнымъ образомъ Э. Бекману. Кромѣ него разные изслѣдователи (Рауль, Ауверсъ, Эйкманъ) тоже старались дѣлать методъ опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ примѣнимымъ для всѣхъ случаевъ.

Результаты испытанія водныхъ растворовъ солей (также кислотъ и оснований) на ихъ осмотическое давленіе и температуры кипѣнія и замерзанія, при свѣтѣ вышеизложенныхъ возрѣній, имѣли особенно высокое значеніе. Сильныя отступленія, при этомъ замѣченныя, находили простое объясненіе въ томъ предположеніи, что данныя вещества въ сильно разрѣженныхъ растворахъ находятся въ состояніи значительной диссоціаціи. Съ этимъ взглядомъ согласуются многочисленныя наблюденія надъ электропроводною способностью такихъ растворовъ. Аррениусъ первый попытался объяснить эту особенность растворенныхъ электролитовъ предположеніемъ электролитической диссоціаціи; по этому предположенію, всѣ электролиты въ водномъ растворѣ претерпѣваютъ болѣе или менѣе сильное разложеніе на ихъ іоны, смотря по степени разрѣженности раствора и природѣ самихъ электролитовъ. Несмотря на то, что эта гипотеза многими оспаривалась и что она навязываетъ химику представленіе, чуждія ему совершенно чуждыми, нельзя не признать ея чрезвычайную примѣнимость къ объясненію безчисленнаго множества химическихъ процессовъ. Особенно высокое значеніе эта гипотеза о диссоціаціи имѣетъ для электрохиміи и ученія о сродствѣ.

ЭЛЕКТРОЛИЗЪ ЖИДКИХЪ ИЛИ РАСТВОРЕННЫХЪ ТѢЛЪ.

Значеніе первыхъ работъ, касавшихся этого предмета, для развитія электрохимической теоріи было уже вкратцѣ указано въ общей части (стр. 188). Давно признанныя отношенія между электричествомъ и химическими процессами получили наилучшее подтвержденіе въ законѣ постоянства электролитическихъ дѣйствій, открытомъ Фарадеемъ: по этому закону, одинаковое количество электричества, проходя черезъ разные электролиты, выдѣляетъ на обоихъ полюсахъ батареи эквивалентныя количества аналогично составленныхъ веществъ. Этотъ законъ энергично оспаривался Берцеліусомъ, которому казалось, будто онъ выражаетъ ту мысль, что всѣ составныя части соединений, выдѣляемая токомъ, связаны одинаково силою сродства. Позднѣйшія экспериментальныя изслѣдованія полностью подтвердили достовѣрность этого закона и позволяютъ надѣяться на окончательное рѣшеніе столь важнаго вопроса о химическихъ эквивалентахъ и истинной емкости насыщенія элементовъ; сюда относятся важныя опыты Рено ¹⁾ надъ разными «электролитическими эквивалентами» одного и того же элемента, смотря по соединеніямъ, въ которыхъ онъ содержится. Благодаря этимъ и другимъ наблюденіямъ, а также при помощи вышеизложенныхъ представленій о сущности растворовъ, былъ выясненъ и самый процессъ электролиза, такъ какъ была обнаружена взаимная связь между обоими ролами энергіи, — химической и электрической. Законъ Фарадея, освѣщенный этимъ возрѣніемъ, является выраженіемъ того факта, что одно и то же количество электричества требуетъ для прохожденія черезъ различные электролиты эквивалентныхъ количествъ іоновъ.

Электропроводная способность тѣлъ въ связи съ ея отношеніями къ физическимъ свойствамъ и химическому составу часто была объектомъ изслѣдованій; упомянемъ о работахъ Гитторфа, Г. Видемана, Фр. Кольрауша, Ленца, Лонга, В. Оствальда и др. Особенно важныя отношенія между электропроводностью кислотъ и ихъ сродствомъ къ основаніямъ были обнаружены изслѣдованіями Оствальда, равно какъ работами Вальдена и другихъ учениковъ Оствальда. Разработка проблемы объ электролитической диссоціаціи обогатила электрохимию чрезвычайнымъ образомъ. Нѣтъ сомнѣнія, что результатами изслѣдованій этого рода въ широкой мѣрѣ пользовались и еще будутъ пользоваться не только въ области теоретической химіи, но и въ электротехникѣ.

Магнетизмъ тоже старались приводить въ связь съ химическими отношеніями данныхъ веществъ. Изслѣдованія Плюкера и, въ особен-

¹⁾ Ann Chim. Phys (4) 11, 137.

ности. Г. Видемана ¹⁾ дѣйствительно обнаружили нѣкоторую закономерность въ отношеніяхъ между силой магнетизма въ соединеніяхъ и ихъ химическимъ характеромъ.

Изоморфизмъ и сходныя съ нимъ явленія.

Значительное вліяніе на развитіе химическихъ ученій имѣло изслѣдованіе зависимости между формой твердыхъ тѣлъ и ихъ химическимъ составомъ. Разработка кристаллографіи была предоставлена минералогіи, но попутно съ нею былъ открытъ изоморфизмъ, который, какъ уже было выяснено въ общей части (стр. 183), имѣлъ значительное вліяніе на развитіе атомной теоріи. Напомнимъ еще разъ о заслугѣ Мичерлиха, который въ данномъ случаѣ многимъ былъ обязанъ своему другу, Густаву Розе. Мичерлихъ устранилъ тѣ ошибочныя представленія, по которымъ кристаллическая форма тѣла будто бы обуславливается примѣсью незначительныхъ количествъ другихъ веществъ, и поставилъ внѣ всякаго сомнѣнія связь между кристаллическимъ строеніемъ и химическимъ составомъ вещества. Онъ и Берцелиусъ пришли къ тому выводу, что при истинномъ изоморфизмѣ нѣсколькихъ тѣлъ легко опредѣлить ихъ химическую конституцію, если только извѣстна конституція одного изъ нихъ, ибо одинаковая кристаллическая форма «есть механическое слѣдствіе одинаковаго атомистическаго строенія». Этотъ выводъ въ скоромъ времени былъ поколебленъ наблюденіями противоположнаго свойства: были замѣчены случаи изоморфизма различно конституированныхъ и, наоборотъ, случаи гетероморфизма аналогичныхъ и даже совершенно одинаково составленныхъ тѣлъ. Самъ Мичерлихъ присоединилъ къ своему замѣчательному открытію изоморфизма явленія ди- и полиморфизма, а Шереръ указалъ случаи такъ называемаго полимернаго изоморфизма, изъ которыхъ явствовало, что элементарные атомы могутъ быть замѣнены атомными группами безъ измѣненія кристаллической формы даннаго соединенія.

Эти и другіе факты привели къ убѣжденію, что изоморфизмомъ, какъ средствомъ для опредѣленія химической конституціи, можно пользоваться лишь при условіи соблюденія тщательной предосторожности, ибо въ противномъ случаѣ ошибки неминуемы.—Укажемъ мимоходомъ на позднѣйшія изслѣдованія Г. Копна объ отношеніяхъ между изоморфизмомъ и атомнымъ объемомъ, равно какъ на работы Шрауфа, Пастера и другихъ надъ явленіями изогонизма.—П. Гротъ ²⁾ касательно нѣкоторыхъ группъ органическихъ соединеній систематически разрабатывалъ

¹⁾ Pogg. Ann. 127,1; 135,177.

²⁾ Pogg. Ann. 141,31.

вопросъ о томъ, какія именно измѣненія въ кристаллической формѣ вызываются замѣщеніемъ отдѣльныхъ элементарныхъ атомовъ другими атомами или радикалами. Явленія односторонняго измѣненія кристаллической формы, вызываемыя замѣщеніемъ подобнаго рода, этотъ изслѣдователь называетъ морфотропіей. Изученіе этой новой области требуетъ еще нѣкоторой работы.

Изъ изслѣдованій новѣйшаго времени укажемъ на работы Ретгера, опубликованныя въ журналѣ «*Zeitschrift für physikalisch Chemie*»; помимо результатовъ, достигнутыхъ самимъ авторомъ, онѣ пролили свѣтъ и на цѣлый рядъ работъ другихъ изслѣдователей (Дюфе, Бодлендера, Вырубова).

Съ явленіемъ полиморфизма, т. е. существованія одного и того же химическаго вещества въ различныхъ формахъ, находится въ близкой связи аллотропія элементовъ и соединений. Существенная разница между этими двумя родами явленій заключается въ томъ, что съ аллотропіей связано измѣненіе не только физическихъ, но и нѣкоторыхъ химическихъ свойствъ. Объ открытіи нѣкоторыхъ особенно важныхъ «аллотропическихъ модификацій» элементовъ было уже упомянуто въ специальной исторіи неорганической химіи. Здѣсь остается еще отмѣтить, что существеннымъ шагомъ впередъ въ этой области было изученіе нѣкоторыхъ физическихъ постоянныхъ такихъ модификацій, каковы, напр., теплоемкость, количество теплоты сгорания, атомный объемъ и проч. (Гитторфъ, Лемуанъ и др.). Въ общемъ все склоняется къ возрѣнію, что для явленій аллотропіи слѣдуетъ допускать ту же причину, какая лежитъ въ основѣ полимеріи, т. е. объяснять аллотропію тѣмъ предположеніемъ, что разныя количества атомовъ сгруппированы въ неодинаковыя молекулы. Для кислорода и озона, какъ уже было замѣчено, оказалось возможнымъ установить величину молекулы и этимъ путемъ доказать разницу между ними.

Термохимія.

Количества теплоты, выдѣляемыя при химическихъ процессахъ какъ слѣдствіе послѣднихъ, занимали изслѣдователей уже съ давнихъ поръ. такъ какъ въ нихъ надѣялись найти мѣру для химическаго сродства, обуславливающаго эти процессы. Первые попытки Лавуазье, Лапласа, Дэви, Румфорда и другихъ не привели къ желаемымъ результатамъ, потому что примѣнявшіеся ими методы опредѣленія количествъ теплоты были неточны. Термохимія была обоснована надлежащимъ образомъ лишь послѣ точнаго измѣренія тепловыхъ дѣйствій, связанныхъ съ хи-

мическими процессами. Изъ прежнихъ изслѣдованій заслуживаютъ упоминанія работы Фавра и Зильбермана надъ теплотой сгорания, ибо эти изслѣдователи весьма существеннымъ образомъ улучшили калориметръ. Далѣе, приходится съ особенною настойчивостью напомнить про почти забытыя работы Г. Г. Гесса ¹⁾, который въ 1840 г., на основаніи личныхъ наблюденій, установилъ чрезвычайно важный принципъ постоянства тепловыхъ суммъ, чѣмъ доказалъ примѣнимость къ химическимъ процессамъ перваго закона механической теоріи теплоты еще до того, какъ была установлена сама эта теорія. Принципъ Гесса ²⁾ констатируетъ тотъ фактъ, что общее количество теплоты, развивающейся при химическомъ процессѣ, остается одинаковымъ, независимо отъ того, совершается ли данный процессъ разомъ, или въ любомъ количествѣ отдѣльныхъ промежутковъ. Этотъ законъ, въ связи съ установленнымъ на полвѣка раньше принципомъ Лавуазье и Лапласа, по которому для разложенія соединенія на его составныя части расходуется столько же теплоты, сколько необходимо для его образованія изъ этихъ частей, представляетъ основу термохиміи. Съ тѣхъ поръ, какъ теплота, въ качествѣ движенія, нашла свое выраженіе въ механической теоріи, въ особенности же съ тѣхъ поръ, какъ надлежащимъ образомъ развилось понятіе объ энергіи, указанные принципы являются результатами, сами собою вытекающими изъ названной теоріи. Первое (извѣстное) примѣненіе механической теоріи теплоты къ термохимическимъ процессамъ было сдѣлано Ю. Томсеномъ ³⁾, который поставилъ себѣ задачей термохимическое изслѣдованіе важнѣйшихъ химическихъ процессовъ, каковы образованіе солей, окисленіе и возстановленіе, сгораніе органическихъ тѣлъ и проч. Онъ чрезвычайнымъ образомъ обогатилъ эту об-

¹⁾ В. Оствальду принадлежитъ заслуга возстановленія правъ петербургскаго химика Гесса какъ основателя термохиміи. Въ своемъ учебникѣ *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, т. II, стр. 9 (1-ое изд.), Оствальдъ настоятельно указываетъ на работы Гесса въ этой области, а на стр. 12 той же книги онъ выражается слѣдующимъ образомъ: „Его постигла та же участь, что и I. В. Рихтера, значеніе котораго въ стехиометріи долгое время оставалось безъ вниманія. Гессъ первый воздалъ должное Рихтеру (*Journal. pr. Chem.* 24, 420), указавъ надлежащее ему мѣсто, которое, по винѣ Берцелиуса, несправедливо было отведено Венцелю. Теперь приходится оказать такую же услугу тому, который возстановилъ права неправильно охарактеризованнаго и недостаточно оцѣненнаго изслѣдователя.“

²⁾ *Pogg. Ann.* 50, 385 (1840).

³⁾ Юлій Томсенъ родился (1826) въ Копенгагенѣ, гдѣ состоитъ при университетѣ профессоромъ химіи. Съ 1852 г. онъ всецѣло посвятилъ себя разработкѣ термохиміи. Его обширные опыты, разбѣянные въ многочисленныхъ статьяхъ, недавно собраны имъ и изданы въ четырехъ томахъ, подъ заглавіемъ: *Thermochemische Untersuchungen*.

ласть выработкой хороших методовъ и систематическимъ изслѣдованіемъ множества химическихъ процессовъ. Кромѣ него обогатили термохимию большимъ количествомъ весьма важныхъ наблюдений и усовершенствованныхъ калориметрическихъ методовъ Бертелло ¹⁾, а съ 1879 г. Ф. Штоманъ ²⁾ и его ученики. Стремленія этихъ изслѣдователей были направлены главнымъ образомъ къ тому, чтобы найти отношенія между химической конституціей тѣлъ и ихъ термохимическими величинами, которыя, будучи отнесены къ молекулярнымъ вѣсамъ реагирующихъ веществъ, называются молекулярной теплотою. Особенно обильную пищу умозрѣніямъ подобнаго рода давали количества теплоты, выдѣляемой при сгораніи. Хотя въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр. при опредѣленіи теплоты сгоранія и образованія гомологическихъ и другихъ рядовъ, замѣчались разнаго рода закономерности, тѣмъ не менѣе при сужденіи о конституціи на основаніи тепловыхъ величинъ настоятельно необходима крайняя предосторожность, — что ясно доказалъ недавно Брюль ³⁾ въ критическомъ разборѣ этихъ стремленій. Подобное критическое отношеніе оказалось весьма полезнымъ въ томъ смыслѣ, что оно положило предѣлъ чрезмѣрному растяженію и переоцѣнкѣ результатовъ, добытыхъ термохимическими опытами. Это трезвое отношеніе обнаруживалось уже и раньше, когда замѣнено было болѣе правильнымъ взглядомъ ошибочное мнѣніе нѣкоторыхъ изслѣдователей, будто количество теплоты, наблюдаемой при химическихъ процессахъ, представляетъ абсолютную мѣру

¹⁾ М. П. Э. Бертелло родился (1827) въ Парижѣ, гдѣ состоитъ профессоромъ при *College de France*. Онъ былъ короткое время министромъ народнаго просвѣщенія и иностранныхъ дѣлъ. Первое научное изслѣдованіе, доставившее ему извѣстность, было: *Sur les combinaisons de la glycérine avec les acides*. Онъ рано обратилъ свое вниманіе на синтезъ органическихъ соединений, который до него еще мало разрабатывался. Его опыты и наблюденія въ этой области изложены имъ въ обширномъ сочиненіи: *Chimie organique, fondée sur la synthèse* (1860). Вслѣдствіи онъ посвятилъ всѣ свои силы опытному разрѣшенію термохимическихъ проблемъ и результатомъ его работъ явился двутомный трудъ: *Mécanique chimique fondée sur la thermochimie* (1879).—Этотъ дѣятельный изслѣдователь обнародовалъ также рядъ выдающихся историческихъ трудовъ, трактующихъ главнымъ образомъ о развитіи алхиміи и о средневѣковыхъ документахъ химическаго знанія (ср. примѣч. 2 къ стр. 21).

²⁾ Ср. его работы, публиковавшіяся въ *Journ. pr. Chemie* съ 1879 г. вплоть до новѣйшаго времени.—Фридрихъ Штоманъ (род. въ 1832 г.) состоитъ профессоромъ агрикультурной химіи въ Лейпцигѣ, а раньше работалъ по той же специальности въ Брауншвейгѣ и Галле. Онъ приобрѣлъ особенную извѣстность своими научно-литературными трудами (*Handbuch der Zuckerfabrikation, Stärkefabrikation, Handbuch der technischen Chemie* и др.).

³⁾ *Journ. pr. Chemie* (2)35,181 и 209.

химического средства. Несмотря на эти неудачи, термохимическія работы современемъ безъ сомнѣнія явятся необходимыми строительными камнями для будущаго зданія усовершенствованнаго ученія о средствѣ. Результаты изслѣдованій Штомана, напр., надъ количествами теплоты, выдѣляемой при образованіи разныхъ продуктовъ гидрированія бензола, дѣйствительно обѣщаютъ пролить свѣтъ на конституцію этихъ соединений.

ФОТОХИМИЯ.

Нашъ и безъ того краткій обзоръ историческаго развитія физической химіи былъ бы неполонъ, если бы мы обошли молчаніемъ изслѣдованія о химическомъ дѣйствіи свѣта. Свѣтъ, какъ особая форма лучистой энергіи, даетъ, какъ извѣстно, толчокъ къ нѣкоторымъ химическимъ процессамъ, изъ которыхъ самый выдающійся, — процессъ ассимиляціи, совершающійся въ растеніяхъ, — раньше всѣхъ другихъ привлекъ къ себѣ вниманіе химиковъ. Болѣе подробное изслѣдованіе этого процесса, наблюдаемаго уже около конца прошлаго столѣтія, принадлежитъ физиологій растеній, развившейся лишь въ новое время.

Первыя поверхностныя наблюденія надъ дѣйствіемъ свѣта на соединенія серебра были произведены уже въ началѣ прошлаго вѣка Шульце; Бойль также замѣтилъ фактъ покрыванія хлористаго серебра чернымъ налетомъ, но онъ приписывалъ это вліянію воздуха. Основной опытъ, вызвавшій къ жизни фотохимию, былъ произведенъ Шееле, который, прокладывая новые пути здѣсь, какъ и въ другихъ вопросахъ, изслѣдовалъ дѣйствіе солнечнаго спектра на бумагу, покрытую хлористымъ серебромъ: онъ установилъ при этомъ тотъ фактъ, что эффектъ раньше всего начинается и сильнѣе дѣйствуетъ въ фіолетовой части спектра. Заслуживаютъ еще упоминанія опыты Риттера, замѣтившаго дѣйствіе ультрафіолетовыхъ лучей, въ особенности же — открытія Дагерра и Тальбо, которые путемъ удашагося имъ (1839), послѣ многихъ попытокъ, фиксированія свѣтовыхъ впечатлѣній, вызвали къ жизни столь блестяще развивающуюся фотографію¹⁾.

Основу измѣрительной фотохиміи, такъ называемой актино-

¹⁾ Касательно развитія фотографіи (ср. соч. Schiendla: Geschichte der Photographie) укажемъ слѣдующія данныя: совместно съ Дагерромъ работали Ниепсъ, который однако не дожился до усовершенствованія метода „дагерротипъ“; Тальбо замѣнилъ іодированныя серебряныя пластинки Дагерра свѣточувствительной бумагой. Изъ дальнѣйшихъ успѣховъ фотографіи заслуживаютъ упоминанія: воспроизведеніе негативныхъ изображеній на стеклѣ, примѣненіе свя-

метрии, образовали замѣчательныя изслѣдованія ¹⁾ Бунзена и Роско, хотя уже и раньше производились важныя опыты въ томъ же направленіи Дрэперомъ ²⁾. Названными и другими изслѣдователями, какъ напр. Г. В. Фогелемъ, были установлены тѣ законы, которымъ подчиняются активныя свѣтовые лучи. Особенно замѣчательными оказались результаты наблюденій надъ поглощаемостью химическихъ лучей и надъ фотохимической индукціей; этимъ терминомъ Бунзенъ и Роско обозначили процессъ, приводящій свѣточувствительное вещество въ такое состояніе, при которомъ претерпѣваемое имъ разложеніе пропорціонально силѣ свѣта.—Въ дополненіе къ вышеуказаннымъ работамъ упомянемъ еще о замѣчательныхъ опытахъ Тиндала надъ свѣточувствительными газами и парами, на которыхъ разлагающее дѣйствіе свѣтовыхъ лучей замѣтно съ особенною очевидностью.

Изслѣдованіе явленій, изложенныхъ на послѣднихъ страницахъ, собственно говоря, относится уже къ области ученія о сродствѣ, задача котораго заключается въ изученіи химическихъ процессовъ, т. е. образованія и разложенія химическихъ соединений, какъ дѣйствій опредѣленныхъ силъ, подлежащихъ измѣренію. Отъ этой конечной цѣли эта важная часть науки во всякомъ случаѣ еще довольно далека; но развитіе ученія о сродствѣ, краткій очеркъ котораго мы даемъ въ послѣдующемъ изложеніи, доказываетъ, что химики усердно работаютъ надъ разрѣшеніемъ этой трудной проблемы.

Развитіе ученія о сродствѣ съ временъ Бергмана.

Выше въ особой главѣ уже были изложены прежнія стремленія, направленные къ уясненію явленій сродства. Большинство умозрительныхъ заключеній, высказанныхъ по этому вопросу со временъ Бойля, клонилось къ тому, что такъ называемая химическая сила сродства въ основѣ своей одинакова съ общей силой тяжести; разница же, замѣчаемая между

зующихъ средствъ для хлористаго серебра, каковы напр. яичный бѣлокъ и коллодіумъ (Ніепсъ де С. Викторъ, племянникъ вышеназваннаго, и Лепрзъ съ 1847 г.), умноженіе фотографическихъ изображеній печатаніемъ при помощи фотолитографіи, гелиографіи, фототипии и проч. Эти методы теперь опережены прекрасными результатами автотипии (Мейзенбахъ) и гелиотипии (Обернеттеръ). Наконецъ, слѣдуетъ отмѣтить приготовленіе особенно свѣточувствительныхъ пластинокъ (бромъ-желатинъ и проч.) и вообще введеніе такъ называемаго „сухого“ метода.

¹⁾ Pogg. Ann. 100,43 (1857) и 117,531.

²⁾ Philos. Magazine 1843 г.

объими силами, объяснялась тѣмъ, что первая дѣйствуетъ на чрезвычайно малыя разстоянія, при чемъ играетъ роль и форма матеріальныхъ частицъ. Опыты опредѣленія сродства тѣлъ другъ къ другу были въ то время еще очень несовершенны, ибо ими старались опредѣлить относительную силу сродства путемъ чисто качественнымъ, при совершенно произвольной обстановкѣ и безъ всякаго вниманія къ физическимъ условіямъ. Этотъ періодъ ознаменованъ установленіемъ «таблицъ сродства». Ученіе Бергмана о химическомъ сродствѣ и его способы опредѣленія послѣдняго относятся еще отчасти къ указанной эпохѣ развитія этого ученія, хотя Бергманъ больше, нежели его предшественники, принималъ уже во вниманіе вліяніе температуры на изслѣдованныя имъ явленія. Истинное противодѣйствіе чрезчуръ эмпирическимъ воззрѣніямъ предшественниковъ Бергмана обнаружилось лишь съ появленіемъ Бертолле, трудъ котораго, *Statique chimique*, явился энергическимъ протестомъ противъ пренебреженія физическими условіями при химическихъ процессахъ.

УЧЕНІЕ БЕРГМАНА О СРОДСТВѢ ¹⁾.

Хотя труды этого изслѣдователя принадлежать флогистическому періоду, тѣмъ не менѣе цѣлесообразно разсмотрѣть его ученіе о сродствѣ въ настоящемъ отдѣлѣ, чтобы нагляднѣе сопоставить его съ ученіемъ Бертолле, или, точнѣе, чтобы указать разницу между этими двумя ученіями. Къ тому же теорія Бергмана, или, вѣрнѣе, его терминологія явленій сродства настолько укоренилась, что еще до сихъ поръ, хотя и въ отрывочномъ видѣ, приводится въ нѣкоторыхъ учебникахъ.

Первое положеніе ученія Бергмана гласитъ, что величина силы сродства двухъ химически дѣйствующихъ другъ на друга веществъ, при наличности одинаковыхъ условій, постоянна и не зависитъ отъ количества обѣихъ веществъ. Причину сродства Бергманъ усматривалъ во всеобщей силѣ тяжести, которая въ данномъ случаѣ сильно видоизмѣнена вслѣдствіе формы и положенія мельчайшихъ частицъ реагирующихъ веществъ. Частію путемъ умозрительныхъ спекуляцій надъ сродствомъ, частію же изъ неправильно опредѣленнаго состава нейтральныхъ солей, Бергманъ вывелъ ложное заключеніе о величинѣ сродства основаній къ кислотамъ и наоборотъ: онъ установилъ законъ, по которому кислота будто бы имѣетъ наиболѣе сильное сродство къ тому основанію, наибольшее количество котораго она насыщаетъ, образуя нейтральную соль. Бертолле, какъ будетъ указано ниже, вывелъ діаметрально про-

¹⁾ Ср. Bergman: *Opuscula phys. et chem.* III, 291 (1783).

твояположеніе заключеніе, предположивъ, что въ химическихъ процессахъ играетъ роль массовое дѣйствіе. Замѣчательно то, что Бергманъ, признавая невозможность опредѣленія абсолютной величины сродства, всѣми силами стремился къ совершенствованію относительныхъ данныхъ, доставленныхъ другими на основаніи процессовъ разложенія соединений и сопоставленныхъ имъ въ таблицахъ сродства.

УЧЕНІЕ БЕРТОЛЛЕ О СРОДСТВѢ.

Противъ идей Бергмана, въ особенности противъ предположенія, будто сродство не зависимо отъ массы взаимодействующихъ тѣлъ, горячо возсталъ Бертолле. Исходя изъ той же гипотезы, что и Бергманъ, объ однородности силы сродства съ силой тяжести, онъ выдвинулъ на первый планъ неотразимый, по его мнѣнію, выводъ, что дѣйствія химическаго сродства, подобно дѣйствіямъ всеобщаго тяготѣнія, должны быть пропорціональны массамъ реагирующихъ веществъ. Онъ съ образцовой ясностью развилъ дальнѣйшія слѣдствія этого основнаго положенія въ своемъ уже неоднократно упомянутомъ сочиненіи: *Essai de statique chimique*. Эти взгляды Бертолле не приобрѣли въ то время должнаго признанія главнымъ образомъ потому, что ихъ авторъ своими черезчуръ далеко заходившими выводами поставилъ себя въ противорѣчіе съ положительно установленными химическими фактами. Его основное положеніе о зависимости химическихъ дѣйствій отъ массы участвующихъ въ нихъ веществъ привело его къ тому, чтобы разсматривать «химическій эффектъ» тѣла какъ произведеніе изъ силы его сродства на массу. Отсюда онъ сдѣлалъ дальнѣйшій выводъ, что образованіе и составъ химическихъ соединений существеннымъ образомъ зависятъ отъ имѣющихся въ наличности массъ образующихъ тѣлъ; соотвѣтственно этому вещества должны соединяться въ переменныхъ отношеніяхъ. Такимъ образомъ мы видимъ, что эта послѣдовательность толкнула Бертолле на весьма ложный путь.

Хотя Бертолле въ данномъ случаѣ и зашелъ слишкомъ далеко, тѣмъ не менѣе въ другомъ направленіи, путемъ болѣе осторожнаго примѣненія своего основнаго принципа, ему удалось настолько углубить ученіе о сродствѣ и приблизить его къ его истиннымъ цѣлямъ, что эти невольныя ошибки, пожалуй, могутъ быть забыты. Онъ первый съ полной ясностью указалъ на то, что абсолютная величина химическаго сродства потому не можетъ быть опредѣлена, что на нее особеннымъ образомъ должны вліять физическія свойства образующихся или разлагающихся при химическихъ процессахъ тѣлъ, такъ что величина сродства существенно обуславливается этими свойствами. Такими опредѣляющими, вза-

мною противоположными свойствами, по мнѣнію Бертолле, являются сцѣпленіе, т. е. взаимное притяженіе мельчайшихъ частицъ одного и того же вещества, и упругость, т. е. стремленіе тѣхъ же частицъ занимать возможно большее пространство. Въ трудной растворимости тѣль Бертолле усмотрѣлъ мѣру для ихъ сцѣпленія, а въ летучести—мѣру для упругости; путемъ такихъ представленій онъ убѣдительно образомъ разъяснилъ тѣ химическіе процессы, при которыхъ выдѣленіе осадка и улетучиваніе газа или пара служить руководствомъ для сужденія о ходѣ реакціи. Бертолле съ положительностью высказалъ ту мысль, что реакціи полного перемѣщенія веществъ имѣютъ мѣсто лишь тогда, когда въ нихъ играютъ роль сцѣпленіе и упругость, а не одна только сила сродства. Этимъ были созданы совершенно новыя точки зрѣнія, давшія впоследствии весьма важные результаты.

Вытѣсненіе взглядовъ Бертолле другими ученіями.

Польза, оказанная воззрѣніями Бертолле, заключалась прежде всего въ томъ, что при ихъ помощи была доказана негодность таблицъ сродства, имѣвшихъ цѣлью давать понятіе объ относительномъ сродствѣ тѣль. Основная же мысль его ученія, что химическое дѣйствіе вещества пропорціонально его массѣ, а потому можетъ быть выражено произведеніемъ изъ массы на силу сродства, подлежащую опредѣленію, привела Бертолле къ такимъ заключеніямъ, которыя стояли въ явномъ противорѣчій съ многочисленными фактами, какъ раньше извѣстными, такъ и разъясненными къ тому времени Пру. Споръ, возникшій между этими двумя изслѣдователями по поводу вопроса, составлены ли химическія соединенія въ отношеніяхъ, мѣняющихся скачками, или же съ періодическою правильностью, былъ уже изложенъ въ общей части (стр. 155).

При установленіи своей теоріи Бертолле не обратилъ должнаго вниманія на стехиометрическія отношенія, или не зналъ ихъ въ достаточной степени. Неудача, постигшая его основныя положенія, столь ясныя и убѣдительныя сами по себѣ, должна быть приписана тому обстоятельству, что онъ черезчуръ расширилъ свой принципъ о дѣйствіи массъ и сдѣлалъ его исходнымъ пунктомъ слишкомъ далеко идущихъ выводовъ. Такимъ образомъ оказалось, что ученіе Бергмана, несмотря на то, что оно, будучи основано на ложныхъ положеніяхъ, также вело своего основателя къ ошибочнымъ заключеніямъ,—долгое время предпочиталось ученію Бертолле, тѣмъ болѣе, что его легче было согласовать съ атомной теоріей. Принципамъ Бертолле суждено было возродиться лишь въ новѣйшее время, послѣ того, какъ нѣкоторыя экспери-

ментальныя изслѣдованія доставили доказательства въ пользу ихъ достовѣрности (см. ниже).

Послѣ крушенія идей Бертолле главное вниманіе химиковъ привлекала къ себѣ сильно развившаяся атомная теорія; рука объ руку съ развитіемъ этой теоріи шла разработка электрохимическихъ ученій, которыя привели электричество въ тѣсную связь съ силою сродства.

Ученіе о сродствѣ, такимъ образомъ, искало исцѣленія въ разработкѣ электрохиміи; теорія Берцеліуса заставила забыть ученіе Бертолле. Что и въ данномъ случаѣ стремленія зашли слишкомъ далеко.—въ этомъ убѣдились въ настоящее время, послѣ того, какъ были произведены удачныя попытки установленія дѣйствительно существующихъ отношеній между химическимъ сродствомъ и электрохиміей. Тогдашнія изслѣдованія могли обнаружить лишь качественное различіе между сродствомъ разнородныхъ тѣлъ,—и электрохимическія теоріи дѣйствительно шли не дальше доказательства аналогій между химической и электрической энергіей. Фарадѣевскій законъ постоянства электролитическихъ дѣйствій тока, освѣтившій количественную сторону электрохимическихъ процессовъ, не давалъ еще никакого заключенія объ относительной величинѣ сродства испытываемыхъ тѣлъ.

Судьбы самой выдающейся изъ электрохимическихъ теорій, Берцеліуса, были уже изложены. Хотя умно задуманная попытка Бломстранда ¹⁾ вновь оживить эту теорію и показала, насколько она важна и пригодна для уясненія химическихъ процессовъ и толкованія конституціи соединеній, тѣмъ не менѣе проникновеніе при помощи этой теоріи въ темную область явленій сродства не могло быть достигнуто въ то время.

Передъ ученіемъ о химическомъ сродствѣ открылись новые виды съ тщательнымъ изслѣдованіемъ термхимическихъ процессовъ, на значеніе которыхъ мы уже указали въ исторіи физической химіи. Но и тутъ, какъ въ примѣненіи электрохимическихъ воззрѣній для цѣлей ученія о сродствѣ, вскорѣ обнаружилась крайняя переоцѣнка значенія термхимическихъ опредѣленій: вѣрилъ же, напр., даже Ю. Томсенъ, долгое время слывшій наиболѣе выдающимся изслѣдователемъ въ этой области, что тепловыя дѣйствія, обнаруживающіяся при химическихъ реакціяхъ, въ особенности при образованіи и разложеніи соединеній, представляютъ абсолютную мѣру для величины сродства; другими словами, по его мнѣнію сила сродства могла всецѣло переходить въ измѣримую теплоту.

Хотя и термхимія оказалась недостаточной для рѣшенія проблемы

¹⁾ Ср. его соч.: Die Chemie der Jetztzeit (1869).

о средствѣ, тѣмъ не менѣе настоящее и будущее значеніе этой науки не можетъ быть отрицаемо; наоборотъ: осторожнымъ примѣненіемъ термодинамическихъ принциповъ къ химическимъ процессамъ и толкованіемъ послѣднихъ при помощи первыхъ ученію о средствѣ были оказаны весьма существенныя услуги.

Возрожденіе ученія Бертолле.

Самый сильный толчокъ къ дальнѣшему развитію ученія о средствѣ получило благодаря возрожденію теоріи Бертолле. Это возрожденіе въ полной мѣрѣ и при богатыхъ вспомогательныхъ средствахъ послѣдовало въ 1867 г., когда была обнародована работа двухъ скандинавскихъ изслѣдователей Гульдберга и Вааге. Уже нѣсколькими годами раньше важными изслѣдованіями Генриха Розе было самымъ яснымъ образомъ доказано массовое дѣйствіе воды при многихъ реакціяхъ, какъ напр. при разложеніи сульфидовъ щелочей и двусѣрнокислаго кали, при образованіи основныхъ солей и проч. Далѣе, вниманіе выдающихся изслѣдователей (Розе, Малагути, Гладстонъ и др.) было направлено къ изученію реакцій взаимнаго разложенія двухъ солей, изъ которыхъ обѣ растворимы, или одна нерастворима. Вообще, старались различными путями опредѣлять относительное сродство разныхъ веществъ и разрѣшить такимъ образомъ проблему, начертанную Бертолле.

Прочная экспериментальная основа была доставлена идеямъ Бертолле чрезвычайно важными изслѣдованіями Бертелло и Пеанъ-де-Сенъ-Жилля ¹⁾ надъ образованіемъ сложныхъ эфировъ и эфирокислотъ изъ спирта и кислоты. Эти изслѣдованія, въ связи съ новѣйшими цѣнными опытами ²⁾ Меншуткина *), давшими представленіе о химическомъ равновѣсіи между разными веществами и быстротѣ реакцій, съ успѣхомъ примѣнялись при позднѣйшихъ теоретическихъ толкованіяхъ для проверки основныхъ положеній Бертолле.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) томы 65, 66, 68.

²⁾ Ср. Ann. Chem. 195. Journ. pr. Chem. (2) томы 25, 26, 29.

*) Николай Александровичъ Меншуткинъ родился въ Петербургѣ въ 1842 г. По окончаніи курса въ петербургскомъ университетѣ онъ въ 1863 г. отправился за границу и работалъ въ лабораторіяхъ Штрекера, Вюртца и Кольбе. Въ 1867 г. онъ былъ утвержденъ штатнымъ доцентомъ петербургскаго университета по кафедрѣ химіи, преподавалъ аналитическую химію, завѣдывалъ аналитическимъ отдѣленіемъ химической лабораторіи и читалъ также спеціальныя курсы по органической химіи. Въ 1869 г. онъ защитилъ диссертацию на степень доктора химіи, подъ заглавіемъ: „Синтезъ и свойства уреидовъ“. Въ томъ же году онъ былъ утвержденъ экстраординарнымъ профессоромъ, а въ 1876 г.—ординарнымъ. Съ 1885 г. онъ за-

Прочному утвержденію этихъ положеній главнымъ образомъ способствовали наблюденія надъ химическимъ равновѣсіемъ при такъ называемыхъ обратимыхъ процессахъ; изъ получаемыхъ при этомъ числовыхъ величинъ надѣялись также опредѣлить наиболѣе достовѣрнымъ образомъ относительную величину сродства участвующихъ въ процесѣ тѣлъ. Что касается представленія, выработавшагося у химиковъ на счетъ состоянія равновѣсія этого рода, то долгое время преобладало мнѣніе, будто это равновѣсіе должно считать статическимъ. Переворотъ въ такомъ направленіи мыслей былъ подготовленъ Вилліамсономъ, который еще въ 1851 г. высказалъ и обосновалъ ¹⁾ идею, предложенную нѣсколько лѣтъ спустя, независимо отъ него, и Клаузіусомъ, что атомы тѣлъ находятся въ движеніи не только въ моментъ совершенія химическихъ реакцій, но и при кажущемся состояніи спокойствія. вмѣсто статическаго равновѣсія, слѣдовательно, должно быть принято динамическое, т. е. взаимное уравновѣшиваніе противоположныхъ процессовъ.—Въ новѣйшее время такими спекуляціями весьма остроумнымъ образомъ воспользовался Пфанндлеръ для объясненія явленій диссоціаціи и обратимыхъ процессовъ вообще.

Хотя Вилліамсонъ напиралъ на то, что его умозрительные выводы согласуются съ принципами Бертолле, тѣмъ не менѣе не было еще достаточно прочной и широкой основы, на которой эти принципы могли бы получить дальнѣйшее развитіе. Такая основа для разработки ученія о сродствѣ была создана вышеназванными работами Гульдберга и Вааге ²⁾, которыя, примыкая непосредственно къ воззрѣніямъ Бертолле, вызвали эти воззрѣнія къ новой жизни и доказали ихъ согласуемость съ фактами. Подобно Бертолле, Гульдбергъ и Вааге полагають

вѣдуеть отдѣленіемъ органической химіи и преподаеть исключительно послѣднюю. Преподавательская дѣятельность Меншуткина выразилась не только въ чтеніи лекцій, но и въ устройствѣ и организаціи систематическихъ практическихъ занятій по качественному и количественному анализу. Его научные труды обнимають различныя области химіи; изъ нихъ укажемъ на изслѣдованіе фосфористой кислоты, производимыхъ мочевою кислотой и амидовъ кислотъ вообще, изслѣдованіе вліянія изомеріи спиртовъ и кислотъ на образованіе сложныхъ эфировъ и т. д. Съ начала семидесятыхъ годовъ онъ работаетъ по физической химіи, разрабатывая разные вопросы химической механики. Изъ его научно-литературныхъ трудовъ отдѣльно изданы слѣдующіе: „Аналитическая химія“ (1-е изд. 1871, 7-е изд. 1894), переведенная на нѣмецкій и англійскій языки; „Лекціи органической химіи“ (1-е изд. 1883, 3-е изд. 1896) и „Очеркъ развитія химическихъ воззрѣній“ (1888). Всѣ научныя работы Меншуткина помѣщены въ „Журналѣ Русск. Физ.-Хим. Общества“, редакторомъ котораго онъ состоитъ со дня основанія этого общества.

¹⁾ Ann. Chem. 77, 37.

²⁾ „Etudes sur les affinités chimiques“ (1867); Journ. pr. Chem. (2) 19, 69.

химическое дѣйствіе вещества пропорціональнымъ его химически дѣятельному количеству; подъ этимъ подразумѣвается количество вещества, содержащееся въ единицѣ пространства. Сила взаимодействія двухъ веществъ, по ихъ мнѣнію, выражается произведеніемъ изъ химически дѣятельныхъ количествъ этихъ веществъ; кромѣ того долженъ быть опредѣленъ еще коэффициентъ, выражающій зависимость реакціи отъ природы участвующихъ веществъ, равно какъ отъ температуры и другихъ обстоятельствъ. При помощи такихъ предварительныхъ положеній отношенія между количествами реагирующихъ тѣлъ и ихъ дѣйствіями могутъ быть вычислены математически; отсюда также были сдѣланы важные выводы относительно быстроты реакціи и химическаго равновѣсія, которые оказались въ достаточномъ согласіи съ опытомъ.

НОВѢЙШЕЕ РАЗВИТІЕ УЧЕНІЯ О СРОДСТВѢ.

Теорія Гульдберга и Вааге, основанная на принципахъ Бертолле, подѣйствовала чрезвычайно возбуждающимъ образомъ. Особенно успѣшно были задуманы и выполнены опыты опредѣленія удѣльныхъ коэффициентовъ сродства разныхъ тѣлъ, преимущественно кислотъ и оснований: при помощи этихъ постоянныхъ величинъ, опредѣленныхъ экспериментальнымъ путемъ, удалось провѣрить состоятельность теоріи Гульдберга и Вааге. Особеннаго вниманія въ этомъ отношеніи заслуживаютъ работы Оствальда ¹⁾, который весьма остроумнымъ образомъ при посредствѣ разныхъ методовъ, какъ объемныхъ, такъ и оптическихъ, опредѣляя тѣ отношенія, въ которыхъ распредѣлялось каждое основаніе среди нѣсколькихъ, находившихся въ избыткѣ, кислотъ—и изъ этихъ отношеній вывелъ искомые удѣльные коэффициенты сродства. Ту-же задачу уже раньше пытался разрѣшить Ю. Томсенъ ²⁾ путемъ термохимическимъ.

Въ послѣдніе годы Оствальдъ ³⁾ пытался вывести коэффициенты сродства у кислотъ изъ реакцій, совершающихся подъ вліяніемъ этихъ кислотъ со скоростью, доступной измѣренію; таковы, напр., реакція разложенія ацетамида, уксуснокислаго метила, инверсіи тростниковаго сахара и проч. И въ этихъ случаяхъ обнаружилось достаточное соотвѣтствіе между результатами теоріи и опыта. Напомнимъ, наконецъ, о вышерассмотрѣнныхъ, найденныхъ Арреніусомъ и Оствальдомъ, отноше-

¹⁾ Онѣ публиковались въ Journ. pr. Chem. начиная съ 1877 г.

²⁾ Pogg. Ann. 138, 575.

³⁾ Cp. Journ. pr. Chem. за 1884 и 1885 гг.

ніяхъ между коэффициентомъ сродства или реагирующей способностью кислотъ и оснований и ихъ электропроводною способностью въ разрѣженныхъ растворахъ. На химическія отношенія, въ особенности на конституцію химическихъ соединенийъ, изслѣдованія Оствальда¹⁾ пролили поразительный новый свѣтъ главнымъ образомъ потому, что они обнаружили определенное измѣненіе коэффициентовъ сродства тѣлъ въ зависимости отъ измѣненія ихъ состава. При этомъ оказалось, что опредѣляющее вліяніе на эти коэффициенты имѣетъ положеніе или функція атомовъ; этотъ важный фактъ наиболее ярко замѣчается у изомерныхъ соединений (напр. у оксибензойныхъ и хлорпропионовыхъ кислотъ и т. п.). Далѣе, какъ общій результатъ этихъ и связанныхъ съ ними изслѣдованій слѣдуетъ отмѣтить то положеніе, что химическія дѣйствія, присущія кислотамъ, должны быть сведены къ дѣйствію водородныхъ іоновъ, а специфическія дѣйствія оснований—къ дѣйствію гидроксильныхъ іоновъ.

Границы, отведенныя этому краткому очерку развитія ученія о сродствѣ, были бы далеко перейдены, если бы мы попытались изложить результаты другихъ, хотя бы даже наиболее замѣчательныхъ изслѣдованій.

Укажемъ, въ заключеніе, лишь на прежнія работы Вильгельми, способствовавшія лучшему уясненію скорости реакцій, и на новыя работы Меншуткина, Вантъ-Гоффа, Горстмана и другихъ, которыми успѣшно опредѣлены условія химическаго равновѣсія при разныхъ реакціяхъ.

Идея о постоянномъ движеніи мельчайшихъ частицъ веществъ, не только реагирующихъ, но и находящихся въ равновѣсіи, принята въ новомъ ученіи о сродствѣ какъ необходимое условіе. Можно надѣяться, что эта область химіи все больше будетъ выясняться благодаря болѣе опредѣлившимся возрѣніямъ на различныя формы энергіи и, въ особенности, благодаря уясненію отношеній энергіи химической къ другимъ родамъ энергіи, какъ электрическая, тепловая и проч.²⁾

Конечная цѣль ученія о сродствѣ заключается въ томъ, чтобы преобразовать химію въ отдѣлъ прикладной механики; эта цѣль уже Бертолле и Лапласомъ была указана какъ самая высшая, къ которой наука должна стремиться.

¹⁾ Ср. Journ. pr. Chem. (2) 32, 300 и относящіяся къ тому же вопросу работы, опубликованныя въ Zeitschrift für physik. Chemie.

²⁾ Ср. замѣчательную главу объ энергіи въ книгѣ Оствальда: Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2-е изд. т. II).

Изъ исторіи минералогической химіи за послѣднія сто лѣтъ ¹⁾.

Минералогія поднялась на степень науки лишь съ тѣхъ поръ, какъ она признала въ химіи свою незамѣнимую помощницу, при посредствѣ которой прежде всего могъ быть установленъ составъ минераловъ. Еще въ настоящемъ столѣтіи высоко заслуженный въ «минеральной физикѣ» Мосъ ²⁾ отрицалъ почти всякое значеніе за химическимъ характеромъ минераловъ, но установленная имъ система признавалась лишь немногими изслѣдователями и просуществовала очень недолго. Польза, оказанная минералогіи примѣненіемъ химическихъ средствъ, оказалась на столько очевидной, что не признать ее не было больше возможности. Старательныя совмѣстныя работы минералоговъ и химиковъ довели минеральную химію до ея настоящей высоты. Высокая цѣль, заключающаяся въ установленіи зависимости между физическими и химическими свойствами данныхъ минераловъ, со времени появленія работъ Берцеліуса, Мичерлиха, братьевъ Розе и другихъ до настоящихъ дней, сохранила свое значеніе для минеральныхъ химиковъ во всей его неприкосновенности.

Первыя слабыя попытки опредѣленія химическаго состава минераловъ были сдѣланы въ XVII и первой половинѣ XVIII вѣка, но онѣ шли не дальше поверхностнаго наблюденія нѣкоторыхъ качественныхъ

¹⁾ Ср. Корр, Geschichte der Chemie, т. II, 84 и слѣд. v. Kobell, Geschichte d. Mineralogie (1650—1860), въ особенности стр. 303 и слѣд.

²⁾ Мосъ высказалъ въ качествѣ основного положенія, что минералогія должна изучать только физическія свойства минераловъ, т. е. кристаллическую форму, удѣльный вѣсъ, твердость и т. п.; принимая во вниманіе и химическія свойства, минералогія, по мнѣнію Моса, будто бы переступаетъ свои законныя границы и впадаетъ въ затрудненія. Такое отреченіе отъ важнѣйшаго вспомогательнаго средства минералогическихъ изслѣдованій, конечно, весьма характерно. Берцеліусъ вполнѣ основательно сравнилъ этого минералога съ человѣкомъ, отказывающимся отъ пользованія фонаремъ въ темнотѣ только потому, что онъ имѣлъ бы тогда возможность видѣть больше, нежели ему безусловно необходимо.

реакцій. Ко второй половинѣ прошлаго вѣка относятся уже болѣе важныя подготовительныя работы, способствовавшія обоснованію минералогіи какъ науки. Минеральная химія приобрѣла выдающихся представителей въ лицѣ Бергмана, а нѣсколько позднѣе — Клапрота и Вокелена, оцѣнка заслугъ которыхъ въ выработкѣ анализа неорганическихъ тѣлъ была уже дана въ исторіи аналитической химіи. По слѣдамъ этихъ изслѣдователей въ дѣлѣ химическаго изученія минераловъ пошли многіе другіе, изъ которыхъ заслуживаютъ упоминанія Лампадіусъ, Бухгольцъ, Виглебъ, Веструмбъ, Валентинъ Розе младшій, Кирванъ, Гадолинъ и Экебергъ.

Напомнимъ еще разъ о томъ обстоятельстве, что введеніе въ минералогію паяльной трубки Кронштедтомъ, за тѣмъ Ганомъ, Бергманомъ, Ринманомъ, а позднѣе въ особенности Берцелиусомъ, оказало минеральному анализу чрезвычайныя услуги и имѣетъ для него громадное значеніе еще до сихъ поръ.

Уже до систематической разработки минеральной химіи и одновременно съ нею Роме-де-Лиль, Вернеръ, Гои, а также Бергманъ разрабатывали кристаллографію, признанную ими какъ существенная вспомогательная къ минералогіи наука. Особенно важныя услуги оказалъ этой области Гои: онъ свелъ различныя кристаллическія формы къ немногимъ основнымъ и при распредѣленіи минераловъ принималъ во вниманіе химическія свойства на ряду съ физическими. Что онъ въ данномъ случаѣ слишкомъ широко пользовался дедуктивнымъ методомъ, доказываетъ его извѣстный принципъ, по которому различной кристаллической формѣ будто бы долженъ соответствовать различный химическій составъ.

Относящаяся къ тому времени попытка классификаціи минераловъ въ большинствѣ случаевъ обнаруживаютъ стремленіе присоединять къ ихъ физическимъ свойствамъ и химическія. Если въ систематикѣ Кронштедта, Гои и особенно Вернера эти свойства играли лишь второстепенную роль, то въ классификаціи Бергмана ¹⁾ они выдвинуты на первый планъ, какъ существенное вспомогательное средство для подраздѣленія минераловъ; Бергманъ использовалъ эти свойства для своей системы классификаціи въ той мѣрѣ, въ какой это было возможно при тогдшнемъ состояніи химическихъ знаній. Изъ минералоговъ того времени лишь немногіе признали основныя положенія Бергмана; большинство же присоединилось къ системѣ Вернера, въ которой минеральной химіи было отведено лишь очень скромное мѣстечко.

¹⁾ Въ его *Sciagraphia regni mineralis* и т. д. (1782).

Для минералогической химіи настала новая эра со вступленіемъ въ эту область Берцеліуса. Основываясь на своихъ обширныхъ работахъ по опредѣленію состава естественныхъ минераловъ и искусственныхъ неорганическихъ соединений, этотъ изслѣдователь сумѣлъ доказать, что ученіе о химическихъ пропорціяхъ и, слѣдовательно, атомная теорія во всемъ ея объемѣ дѣйствительны и для минеральныхъ тѣлъ ¹⁾. Онъ первый далъ сплошное объясненіе этой теоріи для всѣхъ «химическихъ» соединений. Его изслѣдованія вмѣстѣ съ тѣмъ дали ему поводъ классифицировать какъ эти естественныя соединенія, такъ и искусственныя, и такимъ образомъ возникла его химическая система ²⁾, посредствомъ которой онъ имѣлъ въ виду дать осязательное выраженіе своему взгляду, что минералогія составляетъ только часть химіи, или приложение къ ней. Порядокъ минераловъ въ системѣ опредѣлялся мѣстомъ ихъ электроположительныхъ составныхъ частей въ томъ ряду, въ которомъ тѣла расположены соотвѣтственно вызываемому ими электрическому напряженію. Десять лѣтъ спустя Берцеліусъ измѣнилъ свой подраздѣлительный принципъ, признавъ руководящими электроотрицательныя составныя части, по которымъ онъ и распредѣлялъ минералы. Въ качествѣ представителей главныхъ классовъ онъ отличилъ тѣла окисленныя и неокисленныя и распредѣлялъ минеральныя вещества между этими двумя классами въ порядкѣ, весьма удобномъ для общаго обзоренія. Всѣ прежнія попытки классификаціи минераловъ по ихъ химическимъ свойствамъ благодаря системѣ Берцеліуса были преданы забвенію.

На развитіе этой системы, основныя черты которой повторялись и въ послѣдующихъ классификаціяхъ, оказали наибольшее вліяніе наблюденія Н. Фукса надъ взаимной замѣтностью веществъ въ минералахъ и расширеніе этого вопроса открытіемъ изоморфизма Мичерлихомъ. Результаты, добытые минеральнымъ анализомъ до тѣхъ поръ, получили совершенно новое освѣщеніе; кристаллической формѣ, въ ея связи съ химическимъ составомъ, стали придавать большое, быть можетъ даже слишкомъ высокое значеніе. Такая переоцѣнка обнаружилась въ очень скоромъ времени, когда Мичерлихъ открылъ первые случаи диморфизма, которые впоследствии расширились явленіями три- и полиморфизма. Принципъ Гои, по которому рука объ руку съ различіемъ кристаллической формы идетъ разница въ химическомъ составѣ, въ виду

¹⁾ Ср. общую часть этой книги (стр. 170).

²⁾ Schweigger's Journ., т. 11 и 12. (1814).

³⁾ Léonhard's Zeitschrift für Mineralogie, томъ 1.

названныхъ открытій былъ низвергнуть. Вопреки противодѣйствию этого выдающагося изслѣдователя, ученіе объ изоморфизмѣ совершило свой триумфальный вѣздъ въ область минералогіи.

Различныя минералогическія системы, установленныя послѣ Берцеліуса, т. е. послѣ 1824 г., почти сплошь обнаруживаютъ стремленіе дѣлить минералы на основаніи ихъ химическаго состава, руководствуясь болѣе или менѣе и ихъ физическими свойствами. Рядомъ съ классификаціей минераловъ Густава Розе, установленной на чисто химическихъ основахъ, заслуживаютъ упоминанія, какъ болѣе извѣстныя, смѣшанныя системы Бедана, К. Ф. Наумана и Гаусмана.

Номенклатура минераловъ совершенно не соотвѣтствовала ихъ строго научному изслѣдованію; въ этомъ отношеніи еще до сихъ поръ преобладаетъ чисто эмпирической принципъ, какъ показываетъ наименованіе минераловъ по ихъ открывателямъ, мѣстонахожденію, физическимъ свойствамъ и т. д., вмѣсто того, чтобы этимъ выразить или, по крайней мѣрѣ, намѣтить химическій составъ даннаго минерала.

Своимъ теперешнимъ расцвѣтомъ минералогія обязана мощному развитію минеральной химіи. Берцеліусъ и его ученики (Хр. Гмелинъ, Мичерлихъ, Вѣлеръ, братья Розе, Сванбергъ, Мозандеръ и др.) въ совершенствѣ разработали почву, подготовленную Бергманомъ, Клапротомъ, Вокеленомъ и другими. Здѣсь не мѣсто для детальнаго разсмотрѣнія массы найденныхъ методовъ разложенія минераловъ и отдѣленія ихъ составныхъ частей; со времени открытія этихъ методовъ множествомъ изслѣдователей изучена въ химическомъ отношеніи масса минеральныхъ индивидуумовъ. Къ первой задачѣ, — установленію эмпирическаго состава минераловъ, съ теченіемъ времени присоединилась другая, болѣе высокая, — изученіе ихъ химической конституціи. Въ данномъ отношеніи объектомъ изслѣдованія служили преимущественно силикаты ¹⁾, въ виду ихъ чрезвычайнаго разнообразія.

Мы бы далеко перешли границы нашего краткаго очерка развитія минералогической химіи, еслибы вздумали указать, даже лишь на нѣко-

¹⁾ Не было недостатка въ попыткахъ примѣнять новѣйшія химическія воззрѣнія, приобрѣтенныя относительно конституціи органическихъ соединений, къ соединеніямъ неорганическимъ, въ особенности къ минераламъ. Вюртцъ первый пробовалъ сравнивать открытые имъ полиэтиленовые спирты съ поликремневыми кислотами. Что такія попытки опредѣленія структуры болѣе сложныхъ силикатовъ часто не достигаютъ цѣли, объясняется тѣмъ, что вообще методы опредѣленія конституціи органическихъ соединений болѣею частью непримѣнимы къ соединеніямъ неорганическимъ.

торыхъ примѣрахъ, заслуги въ этой области такихъ лицъ, какъ Штромайеръ, Т. Шереръ, Раммельсбергъ ¹⁾. Бунзенъ и др. Изъ химиковъ, занимавшихся разработкой минералогической химіи послѣ Берцеліуса, кромѣ вышеназванныхъ, еще заслуживаютъ упоминанія: Бломстрандъ, Бонедорффъ, Девиалль, О. Л. Эрдманъ, Гауеръ, Германъ, Яннашъ, Мариньякъ, Т. Петерсенъ, Т. Рихтеръ, Зандбергеръ, Смитъ и Брѣшь, Штрентъ, Т. Томсонъ, К. Винклеръ и мн. др.

ИСКУССТВЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОВЪ ²⁾. НАЧАЛА ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМІИ.

Къ естественно старшему по времени аналитическому методу изученія минераловъ въ новѣйшее время присоединился синтетическій, благодаря которому минералогическая химія приобрѣла чрезвычайно богатый запасъ новыхъ фактовъ и расширилась въ химію геологическую. Стремленіе къ подражанію естественному процессу образованія минераловъ, представляющихъ продуктъ совокупнаго вліянія разныхъ условій, и желаніе выяснитъ эти условія были главной двигательной пружиной для замѣчательныхъ опытовъ, которые мы намѣрены изложить здѣсь въ общихъ чертахъ.

Съ тѣхъ поръ, какъ Берцеліусъ опредѣлилъ минералы какъ химическія соединенія, составъ которыхъ зависитъ отъ тѣхъ же законовъ, которымъ подчиненъ составъ соединеній, полученныхъ искусственнымъ путемъ, почти сама собою возникла идея искусственнаго приготовленія минераловъ изъ ихъ составныхъ частей. Тѣмъ не менѣе прошло еще нѣсколько десятилѣтій, пока разрабатывавшаяся путемъ улучшенныхъ аналитическихъ методовъ минеральная химія оказалась въ состояніи сознательнымъ образомъ приступить къ синтезу минераловъ. Къ первой половинѣ настоящаго вѣка относятся лишь нѣкоторыя разрозненныя наблюденія

¹⁾ К. Раммельсбергъ родился (1813) въ Берлинѣ, гдѣ съ 1840 г. работалъ частью при ремесленной академіи, частью при университетѣ; съ 1874 г. онъ заведывалъ второй университетской химической лабораторіей, гдѣ прекратилъ свою дѣятельность лишь нѣсколько лѣтъ назадъ. Его изслѣдованія, обогатившія неорганическую химію вообще и минералогическую въ особенности, публиковались большей частью въ анналахъ Погендорффа. Особенную извѣстность онъ приобрѣлъ своими трудами: *Handbuch der Mineralchemie* (2-е изд. 1875) и *Krystallographisch-physikalische Chemie* (1881—82).

²⁾ Ср. *Die künstlich dargestellten Mineralien* и т. д. Fuchs'a (Haarlem 1872) и *Synthèse des minéraux et des roches*, сост. Fouqué и Michel Levy (1882).

надъ искусственнымъ образованіемъ минераловъ, напр. известковаго шпата и аррагонита (Густавъ Розе) и еще нѣкоторые опыты подобнаго рода, сдѣланные Гей-Люссакомъ, Бертье и Мичерлихомъ ¹⁾). Цвѣтущее развитіе этой отрасли минералогической и геологической химіи начинается лишь съ 1851 г. замѣчательными работами Эбельмена, Дюроше, Добре и Сенармона. Эти изслѣдователи выработали рядъ методовъ, приведшихъ къ образованію минераловъ подъ вліяніемъ условій, отчасти сходныхъ съ природными процессами. При сужденіи о естественныхъ процессахъ изъ этихъ случаевъ образованія минераловъ, поступали съ нѣкоторою осторожностью, и это было вполне основательно; во всякомъ случаѣ была получена возможность провѣрять достовѣрность гипотезъ, установленныхъ съ цѣлью объясненія процессовъ образованія минераловъ и каменныхъ породъ. Этимъ дана была болѣе прочная опора геологін, нашедшей въ химіи чрезвычайно цѣнную вспомогательную науку ²⁾).

Укажемъ здѣсь на прекрасныя, открывшія совершенно новые виды, изслѣдованія Р. Бунзеномъ ³⁾ геологическаго характера Исландіи (въ особенности Гейзера) и образованія вулканическихъ породъ, далѣе, — на работы Г. Бишофа, приобрѣвшаго извѣстность какъ неутомимый дѣятель въ области химической геологін ⁴⁾).

Изъ длиннаго ряда изслѣдователей, шедшихъ по слѣдамъ выше-названныхъ и открывшихъ новые пути для искусственнаго полученія минераловъ, заслуживаютъ упоминанія Г. Сень-Клеръ-Девилль и Троостъ, Беккерель, Дебрэ, Готфейль, Вѣлеръ, Раммельсбергъ и, въ особенности, Фуке и Мишель Леви. Въ новѣйшее время важные синтезы минераловъ указали еще Фридель и Саразень, также Муассанъ.

Главные основатели синтетическаго направленія въ области минерально-геологическихъ изслѣдованій принадлежатъ французской націи, а потому съ правомъ говорить о французской школѣ въ этой области,

¹⁾ Первое по времени наблюденіе этого рода было сдѣлано (1801) Джемсомъ Галлемъ надъ превращеніемъ мѣла въ мраморъ.

²⁾ О пользѣ химіи для геологін Сенармонъ выразился въ слѣдующихъ словахъ: „C'est à la chimie minéralogique, que la géologie doit l'utile contrôle expérimental de ces conceptions rationnelles. Les minéraux cristallisés ont, en effet, une origine toute chimique, et c'est l'expérience chimique, qui doit servir d'appui à la géologie, si elle veut faire un pas de plus dans l'étude des roches, qui en sont composées“.

³⁾ Ann. Chem. 62, 1; 65, 70.

⁴⁾ Cp. ero Lehrbuch der chemischen Geologie.

которая еще до сихъ поръ имѣеть своихъ главныхъ представителей въ лицѣ только-что названныхъ изслѣдователей ¹⁾.

Процессы образованія минераловъ, наблюденные этими изслѣдователями, весьма разнообразны: они совершаются частью мокрымъ, частью огненно-жидкимъ путемъ. Чтобы обратить вниманіе читателя на наиболѣе важные методы, укажемъ на образованіе нѣкоторыхъ природныхъ продуктовъ минеральнаго царства путемъ продолжительнаго взаимодѣйствія двухъ солей въ растворѣ, напр. кварца и известковаго шпата изъ гипса и кремневокислаго кали, на выдѣленіе искусственныхъ минераловъ изъ растворовъ, каково, напр., образованіе гипса, известковаго шпата или аррагонита, смотря по окружающимъ условіямъ, на разложеніе тѣл дѣйствіемъ воды подъ увеличеннымъ давленіемъ (образованіе кварца, волластонита, апофиллита и проч.), наконецъ—на полученіе множества минераловъ путемъ плавильныхъ и калильныхъ процессовъ, сходныхъ съ вулканическими (образованіе тридимита, оливина и др. силикатовъ). Заслуживаетъ также упоминанія синтезъ многихъ сульфидовъ мѣди, желѣза, цинка, кадмія, частью сухимъ, частью мокрымъ путемъ и, наконецъ, искусственное образованіе драгоценныхъ камней, напр. рубина (Фреми) и алмаза, полученнаго Муассаномъ путемъ надлежащаго охлажденія раскаленнаго до наивысшей нормы углеродистаго желѣза.

Такъ какъ природные процессы лишь въ очень рѣдкихъ случаяхъ доступны детальному разбору, то многочисленные успѣшные опыты подражанія естественнымъ процессамъ образованія минераловъ оказались въ высшей степени важными для уясненія самихъ процессовъ. Эти опыты неоднократно доказали, что одинъ и тотъ же минералъ или каменная порода могутъ быть получаемы искусственно самымъ различнымъ образомъ, какъ мокрымъ, такъ и огненно-жидкимъ путемъ, благодаря чему не оказалось больше мѣста для столь облюбованнаго раньше одно-сторонняго воззрѣнія на геологическіе процессы.—Синтезъ минераловъ и каменныхъ породъ еще прочнѣе закрѣпилъ давно существовавшую связь между минералогіей и химіей.

¹⁾ Фуке и Мишель Леви усматриваютъ причину таковаго преимущественія своей націи „въ свойствахъ національнаго характера“. Мотивировка этого предположенія на столько характерна по своей наивности, что не мѣшаетъ привести ее здѣсь дословно: „Notre génie national répugne à l'idée d'accumuler un trop grand nombre de faits scientifiques, sans les coordonner, et si cette tendance nous entraîne quelquefois à des hypothèses hasardées, elle a, d'autre part, le mérite, de nous induire aux expériences synthétiques“. (Ср. Synthèse des minéraux и т. д., стр. 5).

Развитіе агрикультурной и фізіологической химіи.

Исторія этихъ отраслей химіи тѣсно связана съ работами Либиха, о которыхъ уже вкратцѣ сообщалось въ общей части. Собственно говоря, этотъ гениальный изслѣдователь имѣлъ нѣкоторыхъ предшественниковъ, которые обнаружили отдѣльные химическіе факты, важные для фізіологій животныхъ и растений. Но Либихъ первый окинулъ эту область болѣе широкимъ взоромъ, онъ соединилъ разрозненные, какъ до него извѣстные, такъ въ особенности имъ самимъ произведенныя наблюденія въ одну стройную систему, подвелъ ихъ подъ общія точки зрѣнія. Идеи Палисси (стр. 75) о необходимости минеральныхъ веществъ для жизни растенія, изслѣдованія Мальпигія и Маріотта, приведшія въ концѣ XVII вѣка къ опредѣленнымъ возрѣніямъ на питаніе растеній при посредствѣ листьевъ и почвы, умозрительные выводы Лавуазье ¹⁾, смѣло трактовавшіе объ обмѣнѣ веществъ у животныхъ и растеній, его убѣжденіе, что жизненный процессъ сводится къ ряду химическихъ превращеній, наконецъ работы Фуркруа, Вокелена, Пру, Берцелиуса и Швереля надъ продуктами животнаго организма, — всѣ эти и еще другіе труды послужили къ оплодотворенію той почвы, на которой Либихъ воздвигъ зданіе химіи, въ ея примѣненіи къ земледѣлію, фізіологій и патологій.

Эти отрасли науки особенно тѣсно срослись съ органической химіей, такъ какъ у нихъ на первомъ планѣ стоитъ вопросъ объ изолированіи и опредѣленіи состава соединеній органическаго происхожденія. Ихъ дальнѣйшая задача заключается въ установленіи той роли, которую эти вещества играютъ въ организмѣ. Особенно важныя данныя химія доставила фізіологій животныхъ и растеній по вопросамъ питанія.

АГРИКУЛЬТУРНАЯ ХИМИЯ И ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНІЙ ²⁾.

Къ нѣкоторымъ важнымъ результатамъ по вопросу о питаніи растеній вели уже химико-фізіологическія работы Пристлея, Инженъ-Гусса,

¹⁾ Эти выводы изложены въ статьѣ, написанной въ 1792 г., и помѣщены въ *Oeuvres de Lavoisier* т. IV, изданія 1860 г.

²⁾ Литература (помимо ниже цитированныхъ книгъ и статей): *Geschichte d. Botanik* Sachs'a, *Lehrbuch d. Pflanzenphysiologie* Pfeffer'a, *Lehrbuch d. Agrikulturchemie* W. Knop'a, *Chimie et Physiologie appliquées à l'agriculture* и т. д. L. Grandeau, *Neues Handwörterbuch der Chemie*, т. II, стр. 119 и 1012.

Сенебье и Т. Соссюра, произведенныя въ концѣ прошлаго и началѣ настоящаго столѣтія. Изъ анализовъ растительной золы, какъ слѣдуетъ полагать, легко было обнаружить связь, существующую между почвой и растеніемъ; далѣе, слѣдовало бы ожидать, что разложеніе углекислоты при посредствѣ листьевъ, замѣченное названными изслѣдователями, должно было вселить въ нихъ сознаніе того факта, что источникомъ органическихъ веществъ растенія является преимущественно углекислота. Точно также рано замѣченный фактъ, что амміачныя соли способствуютъ цвѣтущему развитію растений ¹⁾, долженъ былъ объясняться тѣмъ обстоятельствомъ, что амміакъ является пищевымъ матеріаломъ, доставляющимъ растенію азотосодержащія составныя части. Всѣ эти выводы, кажущіеся теперь сами по себѣ понятными, не были однако сдѣланы въ то время; на результаты названныхъ изслѣдованій не обратили никакого вниманія, и значеніе всеобщаго пищевого матеріала для растеній приписывалось гумусу (humus). Благодаря этой гипотезѣ процессъ питанія растеній толковался въ совершенно ложномъ смыслѣ; предполагалось, именно, что растенія питаются органическими веществами, аналогично животнымъ. Главными представителями этого лжеученія, господствовавшаго въ агрикультурной химіи цѣлыя десятилѣтія, были Альбрехтъ Таэръ ²⁾ въ Германіи и Матье де-Домбаль во Франціи. По ихъ мнѣнію, неорганическія соли, значеніе которыхъ ими не совсѣмъ отрицалось, служатъ только въ качествѣ возбуждающаго средства, но отнюдь не безусловно необходимы для питанія растенія ³⁾. Таэръ не постѣснялся даже допустить, что земли вновь образуются въ самихъ растеніяхъ. Въ этомъ предположеніи выразилась его солидарность съ мнѣніемъ Шрадера, которому еще въ 1800 году казалось, будто ему удалось доказать своими опытами, что образованіе составныхъ частей золы въ растеніяхъ есть слѣдствіе жизненныхъ силъ послѣднихъ ⁴⁾.

Этому періоду ненаучныхъ попытокъ опредѣленія питательныхъ процессовъ въ растеніяхъ положилъ конецъ Либихъ своимъ критическимъ разгромомъ ученія о гумусѣ. Основываясь на многочисленныхъ изслѣдо-

¹⁾ Уже въ концѣ прошлаго вѣка Ник. Лебланъ указывалъ на такое вліяніе амміачныхъ солей.

²⁾ Ср. его соч.: Grundsätze der rationellen Landwirtschaft. Даже одинъ изъ основателей ученія о питаніи растеній, Соссюръ, вначалѣ придерживался ошибочной теоріи гумуса.

³⁾ Нѣкоторые полагаютъ, что необходимость для растенія составныхъ частей золы впервые была доказана извѣстнымъ ботаникомъ пренгелемъ, но это не вѣрно.

⁴⁾ Этотъ ошибочный взглядъ былъ опровергнутъ вѣскими доводами Т. Соссюра и Г. Дэви.

ваніяхъ, произведенныхъ имъ и его учениками, и ссылаясь также на прежнія работы, онъ въ своемъ сочиненіи *Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie* ¹⁾ (1840) выступилъ противъ произвольныхъ аксіомъ теоріи гумуса и лишилъ ихъ присвоенной имъ почвы. Квинтъ-эссенція либиховскаго ученія заключается въ слѣдующихъ положеніяхъ, содержащихъ уже полную программу созданной имъ съ тѣхъ поръ рациональной агрикультурной химіи: «Пищевой матеріаль всѣхъ зеленыхъ частей растенія составляютъ неорганическія вещества». — «Жизнь растенію даютъ углекислота, амміакъ (азотная кислота), вода, фосфорная, сѣрная и кремневая кислоты, известь, горькоземъ, кали, желѣзо; нѣкоторыя растенія нуждаются также въ поваренной соли». — «Пометъ, экскременты животныхъ и людей дѣйствуютъ на жизнь растенія не своими органическими элементами, а лишь косвеннымъ образомъ, — продуктами своего гніенія и разложенія, т. е. вслѣдствіе перехода ихъ углерода въ углекислоту, а азота — въ амміакъ или азотную кислоту. Органическія удобрительныя вещества, состояція изъ частей или отбросовъ животныхъ и растеній, могутъ быть замѣняемы неорганическими соединеніями, на которыя они распадаются въ почвѣ ²⁾». — Изъ этихъ положеній Либихъ сдѣлалъ логическій выводъ, что во избѣжаніе истощенія почвы ей должно быть возвращаемо то, что отнимается у нея культурою растеній.

Это богатое своими результатами ученіе вскорѣ одержало полную побѣду надъ старой системой. Кромѣ самого Либиха, въ дальнѣйшей разработкѣ этого ученія принимали дѣятельное участіе и его выдающіеся ученики; вообще, почти всѣ изслѣдователи, работавшіе въ этой области, съ тѣхъ поръ прямымъ или косвеннымъ образомъ выходили изъ школы Либиха. Независимо отъ этой школы преслѣдовалъ тѣ же цѣли Буссенго ³⁾; его опыты надъ питаніемъ растеній, выполненные по новымъ методамъ, заслуживаютъ особеннаго вниманія. — Не должны быть обойдены молча-

¹⁾ Это сочиненіе написано по инициативѣ общества „British association for the advancement of science“.

²⁾ Здѣсь уместно напомнить объ увѣнчаншемся полнымъ успѣхомъ опытѣ Либиха, произведенномъ имъ въ большомъ масштабѣ близъ Гиссена: песчаная почва, при помощи минеральнаго удобрения, была превращена имъ въ цвѣтущій садъ.

³⁾ Буссенго (J. V. Boussingault) родился въ 1802 г., умеръ въ 1886 г. Онъ впервые приобрѣлъ извѣстность своими смѣлыми путешествіями по Южной Америкѣ, гдѣ блестящимъ образомъ углизировалъ свои разностороннія познанія. Возвратившись во Францію, онъ всецѣло предался агрикультурно-химическимъ вопросамъ, которые разрабатывалъ частью путемъ экспериментальныхъ изслѣдованій, частью же въ научно-литературныхъ произведеніяхъ, каковы: *Economie rurale, Agronomie, chimie agricole et physiologie* (1864).

нiемъ и прекрасные, производившіеся въ теченіе десятилѣтій, опыты Лэвса и Гильберта надъ культивированіемъ растеній.

На первомъ планѣ стояло цѣлесообразное изслѣдованіе химическихъ свойствъ почвы, которая и доставляетъ растенію главное количество чисто минеральныхъ питательныхъ веществъ. Сюда относится изученіе процессовъ вывѣтриванія каменныхъ породъ, благодаря которымъ образуется почвенный грунтъ. Работы Либиха, Буссенго, Дегерэна, Дитриха и другихъ указали ту роль, которую играютъ въ этихъ процессахъ вода, углекислота, кислородъ, и обратили также вниманіе на тотъ фактъ, что свободный азотъ непосредственнымъ образомъ для питанія растенія служить не можетъ¹⁾. При помощи процесса вывѣтриванія неорганическаго вещества пріобрѣтаютъ тѣ свойства, которыя дѣлаютъ ихъ восприимчивыми для растенія. Здѣсь заслуживаютъ упоминанія цѣнныя изслѣдованія состава разныхъ почвъ, произведенныя Э. Вольффомъ, Геннебергомъ, В. Кнопомъ, Ф. Штоманомъ, Целлеромъ, Леманомъ, Ноббе и другими, равно какъ основательные опыты надъ питаніемъ растеній въ индифферентной почвѣ и въ соляныхъ растворахъ (культуры сухимъ и воднымъ путемъ). При помощи этихъ методовъ были разрѣшены наиболѣе важные вопросы питанія.

Всѣ эти изслѣдованія нагляднымъ образомъ доказали необходимость для питанія растеній веществъ, находящихся въ растительной золѣ; они обнаружили не только родъ, но и форму, въ которой вещества, содержащаяся въ почвѣ, воспринимаются растеніемъ, равно какъ отношенія этихъ веществъ къ остальнымъ составнымъ частямъ почвы и вліяніе этихъ отношеній на растительность. Далѣе, по инициативѣ Либиха былъ произведенъ цѣлый рядъ важныхъ изслѣдованій надъ поглощающей способностью разныхъ почвъ относительно минеральныхъ питательныхъ веществъ растенія (Геннебергъ и Штоманъ, Петерсъ, Кнопъ, Целлеръ). Всѣ эти наблюденія имѣли весьма важное значеніе и для ученія объ удобреніяхъ.

Несмотря на массу новыхъ фактовъ, добытыхъ вышеназванными и другими изслѣдованіями, основы либиховскаго ученія остались въ томъ же видѣ, въ какомъ онѣ были заложены въ замѣчательномъ сочиненіи (1840) этого изслѣдователя, гдѣ надлежащимъ образомъ въ общихъ чертахъ былъ выясненъ процессъ питанія растеній атмосферными осадками и со-

¹⁾ Въ новѣйшее время изслѣдованіями Гелльригеля и Вильфарга (1888), Франка, Шлѣзинга и другихъ указана восприимчивость нѣкоторыхъ растеній къ атмосферному азоту, при содѣйствіи микроорганизмовъ (симбіозъ). Эти микроорганизмы играютъ также выдающуюся роль въ процессѣ образованія азотнокислыхъ солей (нитрификаціи).

ставными частями почвы. На этих основах Либихъ построилъ свое учение о рациональномъ земледѣлїи, которое принесло уже самые богатые плоды и выработкой котораго еще до сихъ поръ занимаются люди науки и практики.

РАЗВИТИЕ ФИТОХИМИИ.

Послѣ того, какъ было выяснено значеніе разныхъ неорганическихъ веществъ для жизни растенія, въ области химико-физиологическаго изслѣдованія настоятельно требовалъ разрѣшенія вопросъ о томъ, какъ и въ какихъ фазахъ совершается процессъ образованія органическихъ веществъ изъ углекислоты, амміака и воды. Задача заключалась въ изолированіи химическихъ соединений, содержащихся въ разныхъ органахъ растенія, въ опредѣленіи ихъ конституціи и установленіи ихъ взаимныхъ химико-физиологическихъ отношеній. Этой грандіозной работой уже цѣлый рядъ лѣтъ заняты многіе выдающіеся изслѣдователи. Процессъ перехода углекислоты, при посредствѣ воды и свѣта, въ органическія соединенія, который въ общихъ чертахъ былъ правильно истолкованъ уже Соссюромъ ¹⁾ и другими, естественно былъ предметомъ многочисленныхъ изслѣдованій. Такъ, новыми работами Ломмеля, Пфеффера, Мюллера, Энгельмана и другихъ былъ выясненъ характеръ свѣтовыхъ лучей, содѣйствующихъ ассимиляціи углерода. Далѣе, были произведены важныя изслѣдованія надъ хлорофилломъ, о роли котораго въ этомъ процессѣ мнѣнія изслѣдователей (Заксъ, Прингсгеймъ и др.) расходятся. Разрѣшеніе вопроса, какія именно органическія соединенія непосредственно образуются изъ углекислоты и какіе промежуточные продукты являются до образованія крахмала, целлюлозы, бѣлковины и проч., до сихъ поръ еще представляеть довольно широкій просторъ уметственнымъ спекуляціямъ всякаго рода.

Взглядъ, выработанный Ад. Байеромъ, что изъ углекислоты, при

¹⁾ Ср. его *Recherches chimiques sur la végétation* (1804).—До Соссюра процессъ ассимиляціи листьями углекислоты и воды наблюдалъ Инженъ-Гуссъ, но онъ, будучи приверженцемъ флогистической теоріи, не замѣтилъ образованія кислорода изъ углекислоты. Этотъ фактъ былъ усмотрѣнъ лишь Сенебье и уясненъ образцовыми опытами Соссюра, установившими приблизительный балансъ между воспринятыми и выдѣленными веществами. Что параллельно съ ассимиляціей совершается и обратный процессъ, — вдыханіе кислорода и выдѣленіе углекислоты въ некоторыхъ органахъ растенія, — замѣтилъ Инженъ-Гуссъ и еще болѣе уяснилъ Соссюръ. Послѣдній, а за нимъ Дютроше и другіе замѣтили связанное съ дыханіемъ развитіе теплоты въ растеніяхъ и установили, такимъ образомъ, замѣчательную аналогію между процессами, совершающимися внутри растительнаго и животнаго организмовъ.

ея редуцированіи, получается муравьиный альдегидъ, который, путемъ разнообразныхъ конденсацій, даетъ углеводы, получили нѣкоторое подтвержденіе въ лабораторныхъ опытахъ (О. Лѣвъ, Бокорни, Э. Фишеръ и др.). Такое предположеніе даетъ во всякомъ случаѣ простѣйшій путь къ уясненію процесса образованія въ растеніяхъ сложныхъ соединеній изъ воспринимаемой ими углекислоты.

Разнообразныя вещества, производимыя растеніями, стали предметомъ усерднаго изученія, главнымъ образомъ, благодаря инициативѣ Либиха; параллельно съ зоохиміей развивалась, особенно съ конца сороковыхъ годовъ, фитохимія. Напомнимъ мимоходомъ о весьма важныхъ въ этой области изслѣдованіяхъ Рохледера надъ кофеиномъ, разными глюкозидами, дубильными кислотами ¹⁾ и другими растительными продуктами.

Вниманіе фитохимиковъ особенно привлекали образующіяся въ растеніяхъ азотосодержащія соединенія, среди которыхъ на первомъ планѣ стоятъ бѣлковыя вещества и ихъ продукты расщепленія. Съ тѣхъ поръ, какъ Мульдеръ указалъ на сходство бѣлковыхъ веществъ съ животной бѣлковиной, эти вещества были предметомъ изслѣдованій Либиха и его учениковъ; въ особенности они были старательно изучены образцовыми работами Риттгаузена, продолжавшимися до новѣйшаго времени. Хотя надежды, что изъ продуктовъ расщепленія бѣлковыхъ веществъ, въ особенности разныхъ амидокислотъ, какъ лейцины, аспарагина, глутаминовая кислота и проч., можно будетъ вывести заключенія о химической конституціи этихъ веществъ, не оправдались, тѣмъ не менѣе изслѣдованія азотосодержащихъ веществъ, образующихся при произрастаніи сѣмени и другихъ процессахъ, представляютъ цѣнныя подготовительныя работы для будущаго развитія растительной физиологій ²⁾.

Другіе растительные продукты, содержащіе азотъ, тоже привлекали къ себѣ вниманіе химиковъ и физиологовъ; таковы, напр., нѣкоторыя глюкозиды, какъ миреновая кислота, амигдалинъ и, въ особенности, обширный классъ алкалоидовъ. Значеніе этихъ соединеній для общей химіи было уже указано.

Углеводы, въ виду ихъ значенія въ растительной жизни, тоже были предметомъ изученія со стороны ихъ взаимныхъ химическихъ и физиологическихъ отношеній, но и здѣсь еще до сихъ поръ не найдена связь между отдѣльными продуктами. Заслуживаютъ упоминанія основательныя

¹⁾ Изъ монографіи Крауса: *Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffes* (1889) можно убѣдиться, какое важное значеніе приписывается въ настоящее время дубильнымъ кислотамъ въ растительно-физиологическомъ отношеніи.

²⁾ Ср. изслѣдованія Э. Шульце и другихъ.

и физиологически важныя изслѣдованія Брюкке, Нэгели, Закса надъ крахмаломъ и его переходными ступенями, какъ напр. декстринь, и надъ зависимостью между процессомъ образованія крахмала и дѣйствіемъ хлорофилла; далѣе—многочисленныя работы надъ сахаромъ, въ особенности надъ декстрозой и тростниковымъ сахаромъ. Присутствіе послѣдняго въ свекловичномъ сокѣ, столь важное для техники, вызвало тщательное изученіе этого сока въ химическомъ отношеніи.

Напомнимъ также о выполненныхъ съ большими трудностями изслѣдованіяхъ, стремившихся къ уясненію химической природы глюкозидовъ и ихъ своеобразнаго отношенія къ ферментамъ.—Важнѣйшія изслѣдованія надъ растительными жирами, эфирными маслами и подобными имъ соединеніями относятся главнымъ образомъ къ специальной органической химіи и мы ихъ коснулись въ исторіи послѣдней.

РАЗВИТІЕ ЗООХИМИИ ¹⁾.

Физиологическая химія животнаго тѣла, зоохимія, сдѣлала чрезвычайно большіе успѣхи со времени основательныхъ изслѣдованій Фуркруа, Вокелена, Шевреля, Берцелиуса и другихъ. Отъ изученія химическихъ составныхъ частей животныхъ органовъ, секретовъ и проч. перешли къ гораздо болѣе трудному вопросу,—подъ вліяніемъ какихъ условій образуются въ организмѣ тѣ или другія вещества и каковы ихъ взаимныя отношенія. Благодаря именно чисто химическимъ работамъ, занимавшимся этими вопросами, животная химія и развилась въ науку, какою она является въ настоящее время; это относится въ особенности къ столь важной области питанія и вообще къ ученію объ обмѣнѣ веществъ, совершающемся въ животномъ организмѣ. Химическія изслѣдованія разсѣяли господствовавшій въ этой области мракъ, подъ эгидой котораго развивались мнѣнія самаго ошибочнаго свойства. Въ разработкѣ зоохиміи, стремившейся къ опредѣленію веществъ, составляющихъ животный организмъ, со времени обнародованія вышеназванныхъ работъ принимали участіе самыя выдающіеся физиологи и химики. Изъ многочисленныхъ превосходныхъ изслѣдованій этого рода мы можемъ коснуться лишь нѣкоторыхъ. Прежде всего укажемъ на изслѣдованіе составныхъ частей костей, произведенное Бибра, Мюльдеромъ, Фреми и Гейнцемъ и установившее ихъ химическій составъ; далѣе, отмѣтимъ работы Шмидеберга, которыя начинаютъ разсвѣтать понемногу мракъ, оку-

¹⁾ Обширный матеріалъ по химико-физиологическимъ изслѣдованіямъ даетъ книга Гоппе-Зейлера: *Lehrbuch der physiologischen Chemie*. Ср. такж Буиге: *Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie*.

тывающій составъ хрящевыхъ тканей. Природа бѣлковыхъ веществъ была предметомъ множества изслѣдованій, въ особенности съ тѣхъ поръ, какъ Мульдеръ доказалъ присутствіе подобныхъ же тѣлъ въ растеніяхъ, а Либихъ и его ученики старались опредѣлить ихъ химическій составъ; но всѣ эти изысканія еще до сихъ поръ не привели къ самой главной цѣли,—къ уясненію истинной конституціи бѣлковыхъ веществъ. Изъ изслѣдователей, работавшихъ въ этой области, назовемъ Брюкке, Кюне, Гаммарстена, Лемана, Гоппе-Зейлера, А. Шмидта, Дрекслея, Гарнака, Ненцкаго, Шютценбергера и другихъ. Для физиолога вопросъ о томъ, какими свойствами надѣлены бѣлковые вещества въ животномъ организмѣ, какія превращенія они претерпѣваютъ, въ особенности при пищевареніи и т. д., важнѣе, нежели вопросъ о рациональномъ составѣ этихъ веществъ. Работы, производившіяся съ цѣлью дать отвѣтъ на эти чисто физиологическіе вопросы, будутъ указаны ниже.

Важнѣйшія изслѣдованія, которыми постепенно, но окончательно былъ выясненъ вопросъ о составѣ жировъ, были уже упомянуты въ специальной исторіи органической химіи. Роль жировъ и углеводовъ въ процессѣ обменъ веществъ была выяснена удовлетворительнымъ образомъ лишь работами новѣйшаго времени. Случаи патологическаго появленія этихъ тѣлъ тоже живо интересовали химиковъ, которые опредѣленіемъ сахара, бѣлковъ и проч. часто облегчали врачу или даже прямо доставляли ему единственную возможность ставить діагнозъ надъ болѣзнями. Какъ во всѣхъ химическихъ областяхъ, въ физиологической и патологической химіи выработались особые методы зоохимическаго анализа въ качествѣ цѣннаго и незамѣнимаго орудія при изслѣдованіяхъ. Работы, поставившія себѣ цѣлью уясненіе химическихъ процессовъ, совершающихся въ животномъ организмѣ и вмѣстѣ съ тѣмъ изученіе условій, вызывающихъ и сопровождающихъ органическую жизнь, почти необозримо по своему громадному количеству. Теперешнія свѣдѣнія о разнообразныхъ жидкостяхъ животнаго тѣла, играющихъ важную роль въ названныхъ процессахъ, добыты цѣною неутомимыхъ трудовъ. Укажемъ, для примѣра, на важнѣйшія изслѣдованія секретовъ, способствующихъ пищеваренію; напомнимъ о классическихъ работахъ К. Людвига, Брюкке, Кл. Бернара, доказавшихъ, что железочныя выдѣленія должны быть разсматриваемы какъ химическіе процессы. Значеніе слюны для пищеваренія выяснилось изъ изслѣдованія ея химическихъ свойствъ; съ тѣхъ поръ, какъ Лейксъ открылъ въ ней (1831) ферментъ птіалинъ, обладающій способностью превращать крахмалъ въ сахаръ, химія слюны значительно обогатилась цѣлымъ

рядомъ новыхъ работъ О. Нассе, К. Людвига, Брюкке, Гертера и другихъ. Многие выдающіеся изслѣдователи занимались изученіемъ желудочнаго сока и его дѣйствій; стараніями К. Шмидта, Биддера, Бомона, Фрерихса, Лемана, Виттиха и другихъ былъ установленъ составъ этого секрета, въ особенности же своеобразный характеръ содержащагося въ немъ фермента пепсина. Чрезвычайно важная роль этого фермента въ перевариваніи бѣлковыхъ веществъ, превращаемыхъ имъ въ пептоны, была выяснена работами Лемана, Гофмейстера, Геннингера, а въ повѣйшее время свѣдѣнія о немъ дополнены трудами Неймейстера, Кюне и Читтендена.

Знакомству съ панкреатическимъ сокомъ и его сильными дѣйствіями при процессѣ пищеваренія, обусловливаемыми присутствіемъ въ немъ своеобразныхъ ферментовъ, существенно способствовали изслѣдованія Кюне, Гюфнера и др. Наконецъ, химія желчи, обоснованная замѣчательными работами Штрекера ¹⁾ надъ желчными кислотами и ихъ продуктами расщепленія, была дальше разработана изслѣдованіями Штэдлера, Фрерихса, Горупъ-Безанеза, Мали и др. Свѣдѣнія о химическомъ составѣ крови, ея отдѣльныхъ, трудно разъединимыхъ составныхъ частяхъ и ихъ химическихъ свойствахъ достигли своей теперешней полноты благодаря чрезвычайно сложнымъ и кропотливымъ изслѣдованіямъ. Впрочемъ, эти свѣдѣнія еще и въ настоящее время далеки отъ совершенства. Здѣсь заслуживаютъ упоминанія выдающіяся работы Ал. Шмидта о причинахъ свертыванія крови, изслѣдованія К. Шмидта, Гоппе-Зейлера, Гюфнера, Прейера надъ гемоглобиномъ, оксигемоглобиномъ и ихъ отношеніемъ къ газамъ. Далѣе, необходимо указать на успѣшное примѣненіе спектроскопа къ изслѣдованію крови, на изученіе состава кровяныхъ газовъ и въ особенности на установленіе ихъ различія въ артеріальной и венозной крови. Особеннаго вниманія въ этомъ отношеніи заслуживаютъ производившіеся съ 1858 г. опыты К. Людвига и его учениковъ, которые своею точностью далеко превзошли прежніе опыты Магнуса и Л. Мейера. Въ высшей степени важное значеніе для уясненія всѣхъ процессовъ вещественнаго обмѣна имѣли многочисленныя работы, точно опредѣлившія количественныя отношенія между вдыхаемымъ и выдыхаемымъ воздухомъ; вспомнимъ о производившихся съ 1862 года въ огромномъ масштабѣ, при посредствѣ респираторныхъ аппаратовъ, опытахъ Петтенкофера, Реньо и Рейзе, о важныхъ наблюденіяхъ надъ влияніемъ мускульной работы на потребленіе кислорода и выдѣленіе углекислоты (К. Людвигъ, Петтенкоферъ и Вуа).

¹⁾ Ann. Chem. т. 61, 65, 67 и 70.

Чрезвычайное множество работъ надъ веществами, находящимися въ кровяной сывороткѣ, надъ неорганическими составными частями крови и надъ патологическими измѣненіями послѣдней, за недостаткомъ мѣста, не могутъ быть указаны здѣсь даже въ немногихъ примѣрахъ.

Молоко, со времени изслѣдованій Шевреля, Лерха, Гейнца и другихъ, опредѣлившихъ его главные составныя части, было предметомъ частаго изученія. Особенное вниманіе въ новѣйшихъ изслѣдованіяхъ обращалось на процессъ свертыванія, на превращенія молока въ организмъ, на характеръ разнаго рода бѣлковыхъ веществъ, содержащихся въ молокѣ, и пр.; въ этомъ отношеніи заслуживаютъ упоминанія выдающіяся работы Соксле, Гаммарстена, Гоппе-Зейлера и, въ особенности, Лемана.

Превосходныя химическія и фізіологическія изслѣдованія произведены надъ выдѣленіемъ почекъ.—мочей. На первомъ планѣ стоятъ важныя въ химическомъ отношеніи наблюденія надъ искусственнымъ образованіемъ мочевины, мочевоѣ кислотой и ея разнообразными продуктами превращенія, которые удалось получить синтетически (ср. специальную исторію органической химіи). Затѣмъ слѣдуетъ напомнить о важныхъ, какъ съ фізіологической, такъ и съ патологической стороны, изслѣдованіяхъ надъ выдѣленіемъ мочевины въ зависимости отъ объема веществъ (Либихъ, Вуа, Бишоффъ, Фикъ, Велиценусъ), о работахъ надъ образованіемъ гиппуровой кислоты (Велеръ, Либихъ, Дессэнь, Мейсснеръ), эфиросѣрныхъ кислотъ феноловъ (Бауманъ), сахара, бѣлковъ, гликуроновой и кинуреновой кислотъ, индола, и объ изслѣдованіяхъ надъ выдѣленіемъ этихъ веществъ вмѣстѣ съ мочей. Выясненіе способовъ образованія этихъ и другихъ тѣлъ, появляющихся подъ вліяніемъ частью нормальныхъ, частью патологическихъ процессовъ, уже съ давнихъ поръ признано важной задачей фізіологической химіи. На основаніи многочисленныхъ изслѣдованій выработана систематическій ходъ анализа мочи¹⁾, которымъ постоянно пользуется практикующій врачъ, такъ какъ этотъ анализъ даетъ ему возможность по присутствію или накопленію извѣстныхъ веществъ въ мочѣ безошибочнѣе судить о болѣзняхъ, нежели по какимъ-либо другимъ признакамъ.

Укажемъ мимоходомъ на связанныя съ особенными трудностями изслѣдованія химическаго состава мяса²⁾. Мастерскія для того времени работы Либиха «о составныхъ частяхъ мясныхъ жидкостей»³⁾, къ которымъ при-

¹⁾ Ср. трудъ Нейбауера и Фореля: *Anleitung zur Analyse des Harns.*

²⁾ Ср. соч. Фалька: *Das Fleisch* (1880).

³⁾ *Ann. Chem.* 62, 257.

соединились изслѣдованія его учениковъ Шлосбергера, Шерера, Штрекера и Штэдлера, намѣтили путь позднѣйшимъ работамъ, преслѣдовавшимъ еще болѣе высокія цѣли. Напомнимъ вкратцѣ о наблюденіяхъ Гельмгольца, Ранке, Брюкке и другихъ надъ вліяніемъ мускульной работы на химическіе процессы, совершающіеся въ мускулахъ; эти наблюденія были вызваны, по всей вѣроятности, остроумными, далеко заглядывавшими впередъ, спекуляціями Либиха. Важная роль, которую въ этихъ и другихъ процессахъ, совершающихся, напр., въ печени, играетъ гликогенъ, была изучена прекрасными изслѣдованіями Брюкке, К. Бернара, Кюльца, Меринга, Вуа и другихъ.

На основаніи богатаго запаса фактовъ, собраннаго изслѣдованіями надъ химическимъ составомъ и физиологическимъ значеніемъ отдѣльныхъ частей организма, сильно развилось и детально разработалось ученіе о круговомъ обмѣнѣ веществъ въ животномъ тѣлѣ. Уже съ давнихъ поръ считалось особенно важной задачей установленіе законовъ питанія животныхъ. Либихъ далъ сильный толчокъ къ первому, хотя и не полному, рѣшенію этой задачи съ химической точки зрѣнія. Его заслуги въ дѣлѣ разработки ученія объ обмѣнѣ веществъ представляются особенно великими, если вспомнить, какъ ошибочны были взгляды физиологовъ на химическіе процессы, совершающіеся внутри животнаго организма, до того, какъ онъ выступилъ со своимъ трудомъ: *Die Thierchemie, oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie* (1842), въ которомъ онъ обосновалъ свои воззрѣнія на питаніе и другіе физиологическіе процессы. Самые выдающіеся физиологи того времени, какъ Тидеманъ, Бурдахъ и другіе, вовсе не были убѣждены въ пользѣ химіи; для объясненія процессовъ внутри организма они прибѣгали къ посредству жизненныхъ силъ, а нѣкоторые даже прямо отрицали вліяніе химическихъ факторовъ. Либихъ первый созналъ должнымъ образомъ задачи физиологіи и ея вспомогательныхъ средствъ; его вѣское слово о необходимости для физиологіи усвоить себѣ методы физики и химіи вскорѣ встрѣтило сочувственный откликъ, и съ тѣхъ поръ физиологія прониклась совершенно новымъ духомъ. О могучемъ вліяніи, оказанномъ Либихомъ на развитіе ученія о вещественномъ обмѣнѣ, упоминалось уже неоднократно. Здѣсь намъ остается сдѣлать краткое сопоставленіе главныхъ результатовъ его обширныхъ работъ и остроумныхъ умозрительныхъ спекуляцій. Онъ пытался установить различное значеніе питательныхъ веществъ для животнаго организма, опредѣливъ бѣлковыя вещества какъ соединенія пластическія, служащія главнымъ образомъ матеріаломъ для построенія тканей и источникомъ мускульной силы, а жиры и углеводы—какъ вещества респираторныя, обуславливающія

преимущественно выдѣленіе животной теплоты. Отъ него вообще исходить первое рѣзкое отличіе между пищевыми и вкусовыми веществами. Его опыты опредѣленія качества питательныхъ веществъ экспериментальнымъ путемъ увѣнчались полнымъ успѣхомъ. Могучее влияние его идей о питаніи и круговомъ обмѣнѣ веществъ отразилось въ послѣдующіе годы на произведенныхъ по его инициативѣ прекрасныхъ работахъ Биддера и Шмидта, Бишоффа, Вуа, Петтенкофера, Фрерихса и другихъ. При помощи улучшенныхъ методовъ и при посредствѣ респираторныхъ аппаратовъ взгляды Либиха были подвергнуты тщательной провѣркѣ и снабжены нѣкоторыми поправками, въ особенности по вопросу о роли бѣлка и процессѣ образованія жировъ; во всѣхъ же другихъ существенныхъ пунктахъ взгляды Либиха оказались совершенно правильными. Уясненію функций и дѣйствій разныхъ пищевыхъ матеріаловъ въ животномъ тѣлѣ особеннымъ образомъ способствовали прекрасныя изслѣдованія ¹⁾ Вуа, Петтенкофера и ихъ учениковъ (Ранке, Форстеръ, Рубнеръ, Фалькъ, Фр. Гофманъ, Ренкъ) надъ питаніемъ и обмѣномъ веществъ. Одно изъ важныхъ слѣдствій этихъ работъ, именно предположеніе, что жиръ образуется изъ бѣлковины, недавно оспаривалось Пфлюгеромъ ²⁾ какъ мало обоснованное. Въсѣтъ съ тѣмъ этотъ выдающийся физиологъ приходитъ къ заключенію, что источникомъ мускульной силы являются не углеводы и жиры, а бѣлковыя вещества.

Въ этой столь дѣятельно разрабатываемой области физиологической химіи задачи послѣдней такъ близко соприкасаются съ задачами гігіены, что обѣ науки здѣсь сливаются вмѣстѣ. Гигіена, именно, представляетъ настоящую отрасль химіи, отъ которой она получила самыя цѣнныя пособія для своего надлежащаго развитія и упроченія. На увеличивающуюся, вслѣдствіе этого, разработку столь важнаго анализа питательныхъ и вкусовыхъ веществъ было уже обращено вниманіе въ спеціальной исторіи аналитической химіи.

РАЗВИТІЕ ВЗГЛЯДОВЪ НА ПРОЦЕССЫ БРОЖЕНІЯ И ГИГІЕНІЯ ³⁾.

Разнообразные процессы, возбуждаемые и поддерживаемые ферментами, имѣли столь глубокое значеніе для гігіены, равно какъ для физиологической и патологической химіи въ самомъ широкомъ смыслѣ слова.

¹⁾ Эти изслѣдованія публиковались большей частью въ *Zeitschrift für Biologie*.

²⁾ См. *Pflüger's Archiv für Physiologie* и т. д. 41, 229.

³⁾ Литература: *Handwörterbuch der Chemie*, статьи: *Fermente* и *Gärung*. *A. Mayer: Lehrbuch der Gärungschemie*. Schützenberger: *Gärungserscheinungen*.

что здѣсь уместно будетъ дать краткій очеркъ развитія нашихъ знаній по вопросу о процессахъ броженія и гніенія.

Спиртовое броженіе привлекало къ себѣ вниманіе химиковъ уже съ давнихъ поръ. Лавуазье первый призналъ главные продукты этого процесса, спиртъ и углекислоту, исходящими отъ сахара; онъ же пытался опредѣлить количественныя отношенія между сахаромъ и двумя названными продуктами броженія. О причинѣ распаденія сахара въ присутствіи дрожжей никакихъ болѣе или менѣе состоятельныхъ взглядовъ въ то время еще не было. Прежде нежели дознано было, что дрожжи состоятъ изъ живыхъ клѣтокъ, приобрѣла многихъ приверженцевъ механико-химическая теорія броженія ¹⁾ Либиха (1839), которая старалась подводить спиртовое броженіе и сходные съ нимъ процессы подъ общія точки зрѣнія; она разсматривала ферменты въ общемъ какъ легко разлагающіяся тѣла, отъ которыхъ исходитъ толчокъ къ распаденію веществъ, способныхъ къ броженію. Такой взглядъ напоминаетъ собою давно высказанный Сталемъ и Уиллисомъ, которые тоже предполагали передачу движенія отъ бродящихъ частицъ къ болѣе значительному количеству другихъ частицъ. Нѣкоторые изслѣдователи довольствовались тѣмъ, что приписывали дрожжамъ «каталитическую» силу, другими словами, — они замѣнили невыясненное понятіе ничего не выражающимъ звукомъ.

Незадолго до установленія либиховской теоріи разными изслѣдователями, Каньярь-де-Латуромъ, Шванномъ, Кютцингомъ, одновременно и независимо другъ отъ друга, было открыто, что дрожжи состоятъ изъ низшихъ организмовъ, способныхъ къ дальнѣйшему размноженію. Обширные опыты Пастера ²⁾ вполне подтвердили правильность этихъ наблюденій. Необходимымъ слѣдствіемъ этого факта была виталистическая теорія броженія, по которой распаденіе сахара находится въ зависимости отъ жизнедѣятельности дрожжевого грибка. Признаніе этой теоріи замедлялось лишь въ виду авторитета Либиха. Съ этой же вновь найденной точки зрѣнія были успѣшно изслѣдованы и другіе виды броженія; причина этихъ процессовъ также усмотрѣна въ дѣятельности низшихъ организмовъ. Упомянемъ кстати о превосходныхъ, важныхъ какъ въ фізіологическомъ, такъ и въ химическомъ отношеніи, изслѣдованіяхъ Пастера надъ уксуснокислымъ и молочнокислымъ броженіемъ, объ открытіи бактерій, вызывающихъ бродильные процессы разнаго рода, о работахъ Риса, Де-Бари, Брефельда, А. Майера, Фитца и другихъ,

¹⁾ Ср. Ann. Chem. 30, 250 и 363.

²⁾ Ср. его Etudes sur la bière—sur le vin—sur le vinaigre.

которые старались опредѣлить факторы, обусловливающіе жизнь и, въ особенности, питаніе организованныхъ ферментовъ, равно какъ связь этихъ факторовъ съ видомъ броженія и продукты того или другого бродильнаго процесса ¹⁾. Особенно важное значеніе имѣють произведенныя въ грандіозномъ масштабѣ работы Э. Хр. Ганзена; онѣ принесли и до сихъ поръ приносятъ громадную пользу главнымъ образомъ техникѣ бродильныхъ процессовъ ²⁾.

Послѣ оживленной полемики, вызванной вышеуказанными изслѣдованіями, въ настоящее время пришли къ соглашенію относительно наиболѣе важныхъ пунктовъ, по которымъ мнѣнія изслѣдователей прежде расходились. Теперь признается двоякаго рода произрастаніе дрожжей: одно—при доступѣ кислорода, при чемъ не происходитъ никакого броженія, а за тѣмъ безъ доступа кислорода, когда возбуждается бродильный процессъ ³⁾.

Разница между организованными и безформенными ферментами, такъ называемыми энзимами, была точно выяснена, главнымъ образомъ, работами Пастера. Въ виду чрезвычайно важныхъ функций энзимъ въ животномъ и растительномъ организмѣ, имъ посвящали свое вниманіе выдающіеся физиологи и химики, которымъ не удалось, однако, до сихъ поръ установить удовлетворительную теорію дѣйствія этихъ ферментовъ. Изъ относящихся сюда работъ укажемъ на изслѣдованія Нассе, Гюфнера, Траубе, Гоппе-Зейлера, Ненцкаго, Ал. Шмидта, Вюртца и друг.

Явленія гніенія, разсматривавшіяся Либихомъ какъ однородныя съ бродильными процессами, такъ какъ, по его мнѣнію, всѣ они вызываются механико-химическими факторами, приобрѣли особенно высокой фізіологической интересъ съ тѣхъ поръ, какъ было дознано, что съ ними

¹⁾ Среди продуктовъ спиртового броженія К. Шмидтомъ впервые пайдена янтарная кислота, а Пастеромъ, сверхъ того, и глицеринъ. Различнымъ спиртамъ, содержащимся въ сивушномъ маслѣ, удѣлено должное вниманіе лишь въ повѣщее время; они признаны продуктами „побочныхъ“ бродильныхъ процессовъ.

²⁾ Ср. Hansen: Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie (Мюнхенъ 1890).

³⁾ Либихъ все время держался по отношенію къ виталистической теоріи броженія отрицательно; хотя онъ и не могъ отрицать организованную природу дрожжей, тѣмъ не менѣе онъ не допускалъ, чтобы онѣ своимъ жизненнымъ процессомъ сами возбуждали броженіе. Онъ скорѣе склоненъ былъ предполагать присутствіе въ дрожжахъ особаго бѣлковообразнаго фермента, который при вымираніи дрожжей способствуетъ распаденію сахара на спиртъ и углекислоту. Теорія броженія, предложенная Негеля, можетъ быть разсматриваема какъ посредница между теоріями виталистической и мепанической. (См. его Theorie der Gärung 1879).

самымъ тѣснымъ образомъ связано существованіе нѣкоторыхъ своеобразныхъ организмовъ. И здѣсь наиболѣе важными были работы Пастера, а за тѣмъ Ненцкаго, Гоппе-Зейлера и другихъ. Изслѣдованіе химическихъ свойствъ продуктовъ гніенія привело къ замѣчательнымъ результатамъ, оказавшимся весьма важными и для химика. Главный интересъ возбуждали азотосодержащія соединенія, образующіяся вслѣдствіе гнилостнаго разложенія бѣлковыхъ веществъ животнаго происхожденія; напомнимъ здѣсь объ открытіи амидокислотъ, индола и его гомологовъ, въ особенности же такъ называемыхъ птомаиновъ ¹⁾. Образование этихъ сильныхъ ядовъ, названныхъ также «трупными алкалоидами» въ виду ихъ сходства съ алкалоидами растений, имѣеть, какъ уже было замѣчено выше, чрезвычайно важное значеніе въ судебной химіи, такъ какъ дѣйствительно были случаи смѣшиванія птомаиновъ съ настоящими алкалоидами, вслѣдствіе сходности реакцій тѣхъ и другихъ. Первый, изучившій важную роль этихъ гнилостныхъ основаній и ихъ сильно ядовитыя свойства, былъ итальянскій токсикологъ Сельми, который и далъ имъ названіе птомаиновъ. Послѣ него дальнѣйшимъ изслѣдованіемъ этихъ веществъ занимались Отто, Гуземанъ, Драгендорффъ, Кобертъ и Бригеръ. Послѣднему, равно какъ Ненцкому, Этару, Готье, Гуареши и Моссо, удалось охарактеризовать разные птомаины съ химической стороны; недавно установлена и конституція нѣкоторыхъ изъ нихъ. Укажемъ еще на синтезъ кадаверина и путресцина, оказавшихся соотвѣтственно пента-и тетраметилендіаминами.

ОТНОШЕНІЯ ХИМІИ КЪ ПАТОЛОГИИ И ТЕРАПИИ.

Для патолога явленія гніенія представляютъ наибольшій интересъ, такъ какъ эти процессы лежатъ въ основѣ многихъ болѣзней. Соотвѣтственно этому, рядомъ съ обнаруживаніемъ причинъ такихъ процессовъ устанавливалась все болѣе тѣсная связь между химіей и патологіей, такъ что послѣдняя не можетъ больше обходиться безъ помощи первой. Польза химіи сказалась не только при изученіи продуктовъ гніенія, но и при изысканіи болѣе точныхъ средствъ для опредѣленія и отличія бактерій, служащихъ причиной заразныхъ болѣзней всякаго рода. Такимъ образомъ химія содѣйствовала обоснованію новой науки, бактериологіи, на развитіи которой мы не можемъ останавливаться здѣсь болѣе подробно.

Прежде всего химіи суждено было обратить вниманіе врачей на цѣ-

¹⁾ Касательно этихъ птомаиновъ ср. Beckurts: Ausmittelung giftiger Alkaloide (Arch. Pharm. 1886, стр. 1041).

лебныя средства противъ патологическихъ процессовъ, вызываемыхъ микроорганизмами. Укажемъ лишь мимоходомъ на блестящіе результаты, достигнутые въ области внутренней медицины и хирургіи примѣненіемъ антисептическихъ средствъ, равно какъ въ техникѣ употребленіемъ подобно же дѣйствующихъ веществъ для консервированія пищевыхъ и вкусовыхъ продуктовъ. Мы не ошибемся, если предположимъ, что практиковавшіеся съ древнихъ временъ способы копченія мяса и пропитыванія дерева дегтемъ заставили обратить вниманіе на содержащуюся въ деревѣ карболовую кислоту, антисептическое дѣйствіе которой нашло самое блестящее примѣненіе въ методѣ леченія ранъ, указанномъ Листеромъ. Открытіе противобродильной и противогниlostной силы салициловой кислоты (Кольбе) явилось слѣдствіемъ той идеи, что названная кислота, при прохожденіи черезъ организмъ, склонна къ распаденію на карболовую кислоту и угольную. За послѣднее десятилѣтіе химія открыла массу новыхъ антисептически дѣйствующихъ веществъ, нашедшихъ большее или меньшее примѣненіе во врачебной и гигиенической практикѣ; эти вещества большей частью стоятъ въ близкомъ химическомъ отношеніи къ фенолу. Таковы, напр., гомологическіе крезолы, тимоль, ихъ сульфоновыя и карбоновыя кислоты, іодные дериваты фенолсульфоновыхъ и оксихинолинсульфоновыхъ кислотъ и мн. др. Предположеніе, высказанное многими изслѣдователями, что вещества, противодѣйствующія броженію и гніенію, вліяютъ преимущественно путемъ осажденія бѣлковыхъ тѣлъ, склонныхъ къ разложенію, быть можетъ современемъ разъяснитъ удовлетворительнымъ образомъ роль этихъ антисептическихъ средствъ.

Вопросъ о томъ, въ какой мѣрѣ выразилась польза, принесенная медицинѣ химіей въ новое время, въ смыслѣ обогащенія ея лекарственными матеріалами ¹⁾, можетъ быть затронуть здѣсь лишь слегка, такъ какъ болѣе подробный разборъ этого вопроса перешелъ бы за рамки нашего труда. Въ прежніе періоды дѣло съ исторіей лекарственныхъ средствъ обстояло совершенно иначе; такъ, въ ятрохимическомъ и флогистическомъ періодѣ исторія лекарствъ большей частью совпадала съ исторіей самой химіи, тогда какъ въ настоящее время химическое изслѣдованіе занято главнымъ образомъ интересами другого характера.

Чтобы напомнить лишь о нѣкоторыхъ особенно важныхъ услугахъ, оказанныхъ химіей врачебному дѣлу, укажемъ на благотѣльное введеніе въ медицину оглушающихъ и усыпляющихъ средствъ, каковы: хлороформъ,

¹⁾ Сочиненіе Г. Томса: *Die Arzneimittel der organischen Chemie* содержатъ прекрасный обзоръ искусственныхъ лекарствъ, размножившихся за послѣднее время въ чрезвычайной степени. Ср. также сообщенія Бекуртса о фармацевтической химіи въ *Jahrbuch der Chemie*, годы I—III.

эфиръ, закись азота, хлораль, бромистый калий, сульфональ и проч. Въ теченіе послѣднихъ лѣтъ предлагались многія соединенія въ качествѣ анестезирующихъ средствъ, но ни одно изъ нихъ не приобрѣло такого всеобщаго примѣненія, какъ хлороформъ и эфиръ; то же самое можно сказать и про усыпительныя средства: давно извѣстныя вещества, какъ урѣтанъ, паральдегидъ, ацетофенонъ и другія, неоднократно рекомендовались какъ гипнотическія средства, но ихъ примѣненіе ничтожно въ сравненіи съ примѣненіемъ сульфонала и хлорала.

Далѣе, напомнимъ объ увѣнчавшихся полнымъ успѣхомъ стараніяхъ замѣнить естественныя противолихорадочныя и болеутоляющіе медикаменты такими же средствами искусственнаго приготовленія; такъ, напр., хининъ замѣненъ антипиретическими средствами, вродѣ салициловой кислоты, ацетанилида, фенацетина, антипирина и проч. Выше уже было отмѣчено, какъ вмѣстѣ съ сознаниемъ, что алкалоиды представляютъ производныя пиридина и хинолина, получили болѣе твердую почву давно существовавшія стремленія къ искусственному полученію этихъ природныхъ продуктовъ.

ОТНОШЕНІЯ ХИМИИ КЪ ФАРМАЦИИ.

Съ быстро возрастающимъ обогащеніемъ лекарственнаго матеріала въ высокой степени росли и задачи фармацевта. Послѣдній, если онъ желаетъ стоять на высотѣ предъявляемыхъ къ нему требованій, долженъ обладать многосторонними и основательными химическими знаніями. Развитие фармацевтической химіи въ новѣйшее время большею частью совпадаетъ съ разработкой отдѣльныхъ отраслей чистой и прикладной химіи. Открытія въ области органическихъ и неорганическихъ тѣлъ, оказавшіяся важными для фармаціи, имѣли высокую цѣнность и для самой химіи.

Въ области аналитической химіи дѣльный, научно образованный фармацевтъ преслѣдуетъ тѣ же цѣли, что и химикъ. При повѣркѣ и изслѣдованіи аптекарскихъ товаровъ, равно какъ питательныхъ и вкусовыхъ веществъ, наконецъ также въ судебно-химическихъ случаяхъ онъ долженъ основательно знать испытанные аналитическіе методы и въ совершенствѣ владѣть ими.

Фармацевтическая химія, слѣдовательно, самымъ тѣснымъ образомъ связана съ общей химіей; объ онѣ имѣютъ одну общую основу. Для доказательства стоитъ только присмотрѣться къ многочисленнымъ новѣйшимъ учебникамъ фармацевтической химіи, которые по содержанію весьма сходны, а по распредѣленію матеріала почти одинаковы съ учебниками чистой химіи. Коппъ уже въ 1844 г. весьма удачнымъ образомъ вы-

сказался по этому поводу въ слѣдующихъ выраженіяхъ (*Geschichte der Chemie*, II, стр. 119): «Съ конца прошлаго столѣтія фармацевтическая химія все болѣе удалялась отъ того направленія, по которому шла еще въ началѣ того же столѣтія, когда она заимствовала отъ изслѣдованій чисто научной химіи лишь тѣ результаты, которые имѣли самое близкое отношеніе къ приготовленію лекарствъ. Фармацевтическая химія стала примыкать все ближе къ чисто научной: ея учебники, представлявшіе вначалѣ лишь сборники эмпирическихъ рецептовъ, все болѣе принимали характеръ точныхъ научныхъ трудовъ, а фармацевтическіе журналы превратились въ важные научные сборники по чистой химіи».

Въ концѣ прошлаго и началѣ нынѣшняго столѣтія отношеніе химіи къ фармации было другое: тогда послѣдняя представляла собою *alma mater* первой, между тѣмъ какъ въ настоящее время ихъ роли переменялись: фармация пользуется теперь плодами могущественно развившейся химіи. Въ прежнія времена фармация дѣйствительно только одна и доставляла возможность заниматься чистой химіей; по этой именно причинѣ въ концѣ прошлаго и началѣ настоящаго столѣтія аптеки представляли единственную школу, изъ которой выходили наиболѣе выдающіеся химики: вспомнимъ про Шееле, Руэлля, Клапрота, Вокелена, Либиха, Генриха Розе и многихъ другихъ.

Большую пользу, въ смыслѣ подготовленія желавшихъ посвятить себя одновременно и аптекарскому искусству, и химіи, оказывали возникшіе съ конца прошлаго столѣтія фармацевтическіе институты, въ которыхъ стремящіеся молодые люди получали систематическую научную подготовку. Особого упоминанія въ этомъ отношеніи заслуживаетъ институтъ Троммendorфа въ Эрфуртѣ (основанъ въ 1795 г.). Въ то время уже также не было недостатка въ хорошихъ учебникахъ и руководствахъ по фармацевтической химіи. Изъ нихъ назовемъ: *Apothekerkunst* Гагена (1778), *Handbuch der Pharmazie* Гёттлинга (1800), также руководства Гермбштедта и Троммendorфа, Веструмба и Бухгольца.

Что касается подробнаго историческаго очерка развитія фармацевтической химіи въ нашемъ столѣтіи, въ связи съ общей химіей, то онъ, въ виду вышеуказанныхъ причинъ, можетъ быть выпущенъ.

Исторія технической химіи за послѣднія сто лѣтъ ¹⁾.

Блестящее развитіе химической промышленности и всѣхъ вообще отраслей химической технологіи въ нашемъ вѣкѣ объясняется сильнымъ ростомъ химическихъ знаній и ихъ рациональнымъ примѣненіемъ къ техническимъ процессамъ. Путемъ точныхъ научныхъ изслѣдованій получили должное освѣщеніе давно извѣстные процессы и созданы были также новыя отрасли промышленности. Исторія технической химіи даетъ непрерывный рядъ примѣровъ оплодотворенія практики при помощи теоріи. Но бывали случаи и обратнаго свойства, когда вопросы, возбужденные техникой, давали поводъ къ работамъ, оказавшимся чрезвычайно полезными именно для чистой химіи.

Большіе успѣхи химической технологіи могли быть достигнуты лишь съ развитіемъ аналитической химіи, которая давала возможность дѣлать точныя опредѣленія состава начальныхъ, промежуточныхъ и конечныхъ продуктовъ техническихъ процессовъ. Съ начала нашего вѣка постепенно выработывались методы изслѣдованія, которые, будучи примѣнены къ потребностямъ технического химика, служили и служатъ важнѣйшимъ орудіемъ для разработки химической технологіи. На нѣкоторые изъ этихъ методовъ уже было указано въ исторіи аналитической химіи. Здѣсь умѣстно также отмѣтить ту пользу, которую названные методы приносятъ въ обыденной жизни. Въ многочисленныхъ лабораторіяхъ производится анализы питательныхъ и вкусовыхъ веществъ; примѣнимые здѣсь методы являются результатомъ исключительно химическихъ опытовъ. Въ особенности это можно сказать про анализъ воды, одинаково важный какъ съ гигиенической, такъ и съ промышленной точки зрѣнія. Укажемъ на значеніе, которое имѣетъ установленіе химическихъ свойствъ воды для ея примѣненія въ Technikѣ: разные способы очищенія ея, благодаря которымъ она и становится годной для многихъ цѣлей, основаны глав-

¹⁾ Литература: Jahresbericht'y и учебникъ технологіи Вагнера. A. W. Hofmann: Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie и проч. (1875, 1877). Karmarsch: Geschichte der Technologie и источники, цитированные на слѣдующихъ страницахъ.

нымъ образомъ на рациональныхъ химическихъ опытахъ и аналитическихъ изслѣдованіяхъ. Дальнѣйшая польза, оказанная анализомъ воды, заключается въ томъ, что онъ далъ возможность искусственнаго полученія минеральныхъ водъ, чѣмъ была вызвана къ жизни обширная отрасль промышленности: стоитъ только вспомнить о заслуженныхъ и до сихъ поръ сохранившихъ свое значеніе трудахъ Ф. А. Струве (съ 1820 г.).

Въ послѣдующемъ изложеніи будутъ указаны лишь тѣ работы, которыя влекли за собою замѣтные нововведенія въ химической технику или же прямо открывали въ ней совершенно новыя области.

Подъемъ національнаго благосостоянія, особенно въ Германіи, Англіи, Франціи, Швейцаріи и Бельгіи, вызванный развитіемъ химической промышленности въ этихъ странахъ, едва поддается оцѣнкѣ. Стоитъ только подумать о значеніи для Германіи одной дегтярно-красочной промышленности, разившейся исключительно благодаря научно-химическимъ работамъ. Эта промышленность самымъ яркимъ образомъ иллюстрируетъ принципъ облагораживанія матеріи: мы здѣсь воочию убѣждаемся, какъ обременительный и лишенный почти всякой цѣнности отбросъ, каменноугольный деготь, путемъ химическихъ процессовъ перерабатывается въ массу цѣнныхъ веществъ. Подобные же факты наблюдаются вообще въ развитіи промышленности названныхъ странъ: ввиду стараются путемъ использованія всѣхъ побочныхъ продуктовъ производства доводить технические процессы до высшей степени совершенства. Особенно наглядный примѣръ въ этомъ отношеніи представляетъ нынѣшняя содовая промышленность, въ которой два конкурирующихъ между собою процесса оба достигли высокой степени процвѣтанія благодаря именно тому обстоятельству, что они для своего дальнѣйшаго развитія воспользовались всѣми вспомогательными средствами рациональнаго химическаго изслѣдованія. Вообще, всѣ почти отрасли химической промышленности могутъ служить примѣрами подобнаго рода.

Здѣсь умѣстно будетъ указать на развитіе технического обученія¹⁾ какъ на весьма существенный факторъ, въ высокой степени способствовавшій подъему химической индустріи. Устройство высшихъ техническихъ учебныхъ заведеній принадлежать преимущественно нашему вѣку; къ намъ относятся основанная уже въ 1794 г. *École polytechnique* въ Парижѣ (вначалѣ она называлась *École centrale des travaux publics*), а также германія, австрійскія и другія техническія учебныя заведенія, основаніе которыхъ начатъ съ открытія

¹⁾ Ср. замѣчательный въ историческомъ, критическомъ и статистическомъ отношеніяхъ трудъ Эгона Цѣллера: *Die Universitäten und technischen Hochschulen* (Берлинъ 1891).

политехническаго института въ Вѣлѣ (1815) и ремесленной академіи въ Берлинѣ (открыта въ 1821 г. въ качествѣ технической школы). Химическія лабораторіи въ этихъ и сходныхъ съ ними учебныхъ заведеніяхъ (въ Дрезденѣ, Дармштадтѣ, Ганноверѣ, Штуттгартѣ, Мюнхенѣ, Цюрихѣ и многихъ другихъ мѣстахъ) приобрѣтали все возрастающее значеніе въ качествѣ пособниковъ для химической индустріи.

Химико-техническая литература развилась изъ весьма мало замѣтныхъ началъ, изъ которыхъ достойны упоминанія важныя для того времени труды Гермшtedта по красильному, бѣлильному, винокуренному и другимъ производствамъ (1820 г. и слѣд.). За послѣднія пятьдесятъ лѣтъ техническая литература расширилась чрезвычайнымъ образомъ. Многочисленные результаты теоріи и практики изложены въ прекрасныхъ энциклопедіяхъ и руководствахъ (Прехтль и Кармаршъ, Муспраттъ-Штоманъ-Керль, Боллей и др.), равно какъ въ учебникахъ химической технологіи Дюма, Пайена, Кнаппа, Вагнера, Оста и многихъ другихъ. Періодическія изданія и ежегодники ¹⁾ заботятся о своевременномъ сообщеніи новыхъ результатовъ, добытыхъ въ области химико-техническаго изслѣдованія. Такимъ образомъ химическая индустрія находится въ постоянномъ и тѣсномъ общеніи съ наукой.

УСПѢХИ МЕТАЛЛУРГИИ ²⁾.

Хотя полученіе желѣза и стали было уже въ флогистическомъ періодѣ предметомъ химическихъ работъ, которыя нѣкоторымъ образомъ выяснили взаимныя отношенія между чугуномъ, полосовымъ желѣзомъ и сталью, тѣмъ не менѣе новому времени предстояло еще отвѣтить на цѣлый рядъ вопросовъ въ этой области. Улучшеніемъ аналитическихъ методовъ удалось обнаружить разныя примѣси въ желѣзѣ, — кремній, фосфоръ, сѣру, мышьякъ, — и установить степень ихъ вліянія на качество желѣза. Процессъ, совершающійся въ доменныхъ печахъ, былъ выясненъ замѣчательными изслѣдованіями Грунера, Туннера, Л. Ринмана и другихъ; уясненію этого процесса также немало способствовали анализъ колошниковыхъ газовъ, впервые произведенный Бунзеномъ ³⁾ и Плейфэромъ. Кромѣ того, установленію теоріи процесса въ доменной печи содѣйствовало опредѣленіе состава чугуна и, вмѣстѣ съ тѣмъ,

¹⁾ Достаточно указать на политехнической журналъ Динглера и ежегодникъ Вагнера, издаваемый теперь Ф. Фишеромъ.—Кромѣ нихъ существуетъ еще масса химико-техническихъ газетъ, реперторіевъ, ежегодниковъ и т. п.

²⁾ Ср. труды по металлургіи Б. Керля, Штельцеля, Баллинга и др.

³⁾ Ср. Pogg. Ann. 45, 193.

доказательство существованія химическаго соединенія между желѣзомъ и углеродомъ.—Результатомъ точнаго опредѣленія отношеній между желѣзомъ и сталью явился бессемеровскій способъ приготовленія стали (1856), при выработкѣ котораго оказало существенныя услуги химическое изслѣдованіе продуктовъ, образующихся въ различныхъ фазахъ этого процесса.

Заслуживаетъ упоминанія методъ Томаса и Гильхриста (1878), скомбинированный съ бессемеровскимъ и имѣющій цѣлью освобожденіе желѣза отъ фосфора. Аналитическія изслѣдованія Финкенера ¹⁾ доставили весьма важныя данныя, относящіяся къ этому методу. Съ другой стороны, научные опыты А. Франка, П. Вагнера и другихъ указали цѣлесообразный способъ примѣненія къ сельскохозяйственнымъ цѣлямъ фосфорной кислоты, накопляющей при этомъ процессѣ въ такъ называемыхъ томасовскихъ плавняхъ. Отъ этихъ усилій химиковъ, такимъ образомъ, выиграли какъ горнозаводчикъ, такъ и сельскій хозяинъ.—Укажемъ еще на остроумное примѣненіе спектроскопа къ изслѣдованію бессемеровскаго пламени, въ видахъ установленія конечной реакціи ²⁾.—Заслуживаетъ также упоминанія введеніе мартеновскаго способа приготовленія стали.

Способъ эксплуатированія побочныхъ продуктовъ былъ указанъ не только процессомъ Томаса, но и успѣшными опытами по переработкѣ въ желѣзо колчеданистыхъ остатковъ, послѣ возможно тщательнаго вылавленія изъ нихъ сѣры ³⁾.—Стремленіе къ устраненію всякой потери въ цѣнныхъ веществахъ выразилось также въ развившемся изъ химическихъ опытовъ методѣ полученія мѣди изъ колчедановъ, сѣра которыхъ предварительно удаляется и утилизируется.

Металлургія никкеля приняла обширные размѣры съ тѣхъ поръ, какъ ознакомились съ рациональнымъ способомъ приготовленія накладного серебра, которое было извѣстно китайцамъ съ давнихъ временъ и служило у нихъ матеріаломъ для посуды разнаго рода; она еще болѣе развилась, когда изъ никкеля стали чеканить разнѣнную монету (въ Германіи съ 1873 г.).—Укажемъ мимоходомъ на достойныя вниманія опыты полученія изъ рудъ соединенія никкеля съ окисью углерода и полученія изъ него металлическаго никкеля путемъ регенерированія окиси углерода ⁴⁾.

Въ добываніи серебра достигнуты нѣкоторыя улучшенія; отъѣ-

¹⁾ Cp. Jahresbericht Вагнера за 1863 г., стр. 136.

²⁾ Roscoe, Dingler's Journal 169, 155.

³⁾ Gossage, Chem. Centralblatt 1860 г., стр. 783.

⁴⁾ Mond, Moniteur scientif. 1892 г., стр. 785.

тѣмъ способы полученія этого металла, указанные Августиномъ и Цирфогелемъ, Паттинсономъ и также Пэрксомъ. — Полученіе золота тоже усовершенствовано нѣкоторыми хорошими экстракціонными и отдѣлительными методами, какъ напр. Д'Арсе, Платтнера и др.

Технологія платины обогатилась главнымъ образомъ опытами Девиля (1852) и Дебрэ (1857) надъ плавленіемъ большихъ количествъ металла, равно какъ даннымъ ими же улучшеннымъ способомъ его добыванія.

Самымъ важнымъ пріобрѣтеніемъ новаго времени оказалась гальванопластика, доставившая возможность покрывать предметы тонкимъ металлическимъ слоемъ при помощи электрическаго тока. Первое наблюденіе этого рода было сдѣлано Де-ла-Ривомъ въ 1836 г.; вскорѣ затѣмъ (1839) Якобіемъ, а нѣсколько позднѣе Спенсеромъ былъ обнародованъ методъ, изъ котораго выработалась нынѣшняя гальванопластика, стоящая теперь на высокой ступени развитія. Въ разработкѣ этой области принималъ дѣятельное участіе Вернеръ Сименсъ.

Изъ металловъ, открытыхъ въ настоящемъ вѣкѣ, алюминій первый сталъ доступнымъ техникѣ благодаря неутомимымъ и успѣшнымъ стараніямъ Г. Девиля¹⁾; затѣмъ сталь получалась магній, для добыванія котораго наиболѣе подходящимъ матеріаломъ оказался стаефуртскій карналлитъ. Методы полученія этихъ металловъ были выработаны ихъ открывателями (ср. исторію чистой химіи).

Эксплоатація электрическаго тока для полученія металловъ изъ ихъ химическихъ соединеній, — такъ называемая электрометаллургія сдѣлала за послѣднее время чрезвычайно большіе успѣхи²⁾. Такъ, этимъ путемъ получены мѣдь, цинкъ, золото и, въ особенности, алюминій. Натрій, сильной химической энергіей котораго пользовались для изолированія алюминія и магнія, прежде чѣмъ научились добывать эти металлы путемъ электролиза, соответственно этому сильно палъ въ своемъ значеніи; быть можетъ онъ современемъ пріобрѣтетъ свою прежнюю цѣнность, когда найдено будетъ цѣлесообразное техническое примѣненіе для получаемой изъ него перекиси натрія.

Укажемъ вкратцѣ на улучшенія, достигнутыя въ настоящемъ столѣтіи въ дѣлѣ приготовленія сплавовъ всякаго рода; такъ, напр., получены разныя смѣси мѣди съ цинкомъ и оловомъ (ковкая латунь, снмилоръ, хризохалкъ и т. п.), алюминія съ мѣдью (алюми-

¹⁾ Comptes rendus, томы 38, 39, 40.

²⁾ Ср. сообщенія E. Gerland'a въ Chem. Zeitung 1893 г., № 30; Cl. Winkler'a тамъ же 1892 г. № 22; въ особенности Borchers, Electro-metallurgie (1891).

ніевая бронза), разнообразные сплавы олова, амальгамы, сплавъ для отливки типографскаго шрифта, для полученія котораго раньше служили лишь сурьма и свинець, а теперь примѣняется и олово.

Производство металлическихъ соединеній развилось въ нашемъ вѣкѣ чрезвычайнымъ образомъ. На первомъ планѣ приходится отмѣтить фабрикацію минеральныхъ красокъ. Важнѣйшія улучшения въ производствѣ свинцовыхъ бѣлилъ исходятъ отъ Тенара (1801), работамъ котораго предшествовали основныя наблюденія Шееле. Цинковыя бѣлила, фабрикація которыхъ была предпринята въ концѣ прошлаго вѣка Куртуа въ видѣ опыта, стали предметомъ значительнаго производства лишь въ 1840 г., благодаря трудамъ Деклэра. Введеніе хромовыхъ красокъ, преимущественно красной и зеленой, весьма цѣнныхъ въ качествѣ эмалей, принадлежить нашему вѣку. Давно облюбованная швейнфуртская зелень, представляющая двойное соединеніе мышьяковистоокислой и уксуснокислой соли окиси мѣди, была открыта Заттлеромъ въ 1814 г., но вслѣдствіе своихъ ядовитыхъ свойствъ она вытѣснена другими красками.

Обширное примѣненіе, пріобрѣтенное для новыхъ цѣлей нѣкоторыми солями, раньше готовившимися лишь въ скромныхъ размѣрахъ (азотнокислое серебро—для фотографіи, желтая и красная кровяная соль для красильнаго дѣла и т. д.), имѣло своимъ послѣдствіемъ возникновеніе совершенно новыхъ отраслей фабрикаціи. Почти изъ всякаго металла, находящагося въ природѣ въ большихъ количествахъ, техника умудряется получать соли, годныя для ея цѣлей; такъ, она утилизируетъ хлористое и хлорное олово, алюминіевыя, желѣзныя и марганцовыя соли—въ красильномъ дѣлѣ, ртутныя, висмутовыя, сурьмяныя, цинковыя и многія другія соединенія—преимущественно въ фармаціи и т. д.

Развитіе химической индустрии.

Химическая индустрія есть дѣтище новаго времени. Ея развитіе идетъ рука объ руку съ разработкой чистой химіи. Въ качествѣ главнѣйшей основы этой индустрии должны быть разсматриваемы производства сѣрной кислоты и соды, къ которымъ естественно примыкаютъ производства соляной кислоты, хлорной извести, азотной кислоты, хлорнокислаго кали, фабрикація другихъ калийныхъ солей и прочіе техническіе процессы. Но все эти производства достигли наиболѣе сильнаго расцвѣта лишь послѣ того, какъ путемъ химическихъ изслѣдованій были выяснены отдѣльные процессы и установлены наиболѣе выгодныя для этихъ процессовъ условія.

Особенно большую пользу въ этомъ отношеніи оказало введеніе въ практику легко выполнимыхъ аналитическихъ методовъ.

Въ производствѣ сѣрной кислоты ¹⁾ были сдѣланы нѣкоторыя важныя практическія нововведенія уже къ началу настоящаго вѣка; таковы, напр., регулированіе доступа водяного пара и непрерывный методъ производства, введенный Голькеромъ. Первая попытка къ объясненію замѣчательнаго химическаго процесса образованія сѣрной кислоты изъ сѣрнистаго газа, воздуха, воды и азотистокислаго газа была сдѣлана Клеманомъ и Дезормомъ ²⁾; они выяснили важную роль, которую играетъ въ этомъ процессѣ окись азота. Позднѣйшія изслѣдованія Пелиго и, въ особенности, К. Винклера ³⁾, Р. Вебера ⁴⁾, Лунге, Шертеля и другихъ послужили къ дальнѣйшему уясненію процессовъ, совершающихся между названными ингредиентами, и дали весьма полезныя для фабричнаго метода производства сѣрной кислоты результаты, точно опредѣливъ, напр., тѣ условія, которыя мѣшаютъ правильному ходу реакціи. Заслуга установленія систематическаго контроля надъ ходомъ сѣрнокислотнаго производства, путемъ анализа выдѣляющихся газовъ, принадлежитъ Рейху. Со времени основанія К. Винклеромъ технического газоваго анализа испытаніе камерныхъ газовъ стало обязательнымъ. Насколько для фабрикаціи сѣрной кислоты были полезны наблюденія надъ химическимъ отношеніемъ азотистой кислоты къ сѣрнистой и сѣрной, ясно доказываетъ вызванное этими наблюденіями введеніе такъ называемыхъ башенъ Гей-Люссака и Гловера (имена ихъ изобрѣтателей), которыми все сѣрнокислотное производство поставлено на новыхъ, безукоризненно рациональныхъ основаніяхъ.

Если этимъ путемъ научная химія оказала услугу Technikъ, то и послѣдняя отплатила первой весьма важными данными: напомнимъ объ открытіи селена и теллурія, о нѣкоторыхъ въ высшей степени цѣнныхъ изслѣдованіяхъ, напр. надъ степенями окисленія азота (Лунге) и т. д. Всѣмъ этимъ научная химія нѣкоторымъ образомъ обязана Technikъ.

Приготовленіе (изъ сѣрнистой кислоты и кислорода) важной для нѣкоторыхъ отраслей химической промышленности безводной сѣрной кислоты, практиковавшееся раньше лишь въ ничтожныхъ размѣрахъ,

¹⁾ Ср. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie.

²⁾ Ann. de Chimie 59, 329.

³⁾ Ср. Bericht Гофмана 1, 282.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. 85, 423. Pogg. Ann. 127, 543.

въ видѣ лабораторнаго эксперимента, было введено въ технику К. Винклеромъ ¹⁾.

Сѣрнистая кислота, служившая до недавнихъ поръ исключительно лишь для приготовления сѣрной, въ последнее время приобрѣла чрезвычайно обширное примѣненіе въ производствѣ такъ называемой сульфит-целлюлезы. Кромѣ того она употребляется въ большихъ размѣрахъ для бѣленія шерсти, шелка и для получения искусственнаго холода. Такая разносторонняя утилизація сѣрнистой кислоты представляется тѣмъ болѣе важной, что въ прежнее время при обжиганіи сѣрнистыхъ металловъ ее безъ всякой пользы выпускали на вольный воздухъ и портили ею окружающую атмосферу.

Содовая промышленность. Превращеніе каменной соли, находящейся въ природѣ въ большихъ количествахъ, въ соду представляетъ основу этой могучей индустріи, возникновеніе которой совпадаетъ съ началомъ новаго химическаго періода. Николаю Леблану ²⁾ впервые удалось осуществить методъ превращенія каменной соли въ соду, при посредствѣ получаемого изъ этой соли сѣрнокислаго натра; этотъ промежуточный продуктъ еще немного раньше пытались утилизировать для подобной же цѣли Малербъ и Де-ла-Метри, но безъ осязательныхъ результатовъ. Основываясь на своихъ опытахъ, произведенныхъ въ маломъ масштабѣ, Лебланъ приступилъ къ фабричному производству соды и въ 1791 г. открылъ первый содовый заводъ. Политическія и другія обстоятельства замедлили развитіе содовой промышленности; послѣ удаленія нѣкоторыхъ препятствій, въ особенности послѣ упраздненія высокой соляной пошлины, эта промышленность достигла полного расцвѣта впервые въ Англіи, гдѣ ей положено было начало Муспраттомъ въ 1823 г.

Выгоды, доставленныя содовому производству химическими изслѣдованіями, прямо неисчислимы и не могутъ быть, конечно, детально разобраны въ нашемъ сжатомъ очеркѣ. Простые аналитическіе методы, дающіе возможность судить о составѣ сырыхъ, промежуточныхъ и конечныхъ продуктовъ, имѣли и имѣютъ чрезвычайную важность для регулированія производства. Реакція образованія соды изъ сульфата, при сплавленіи его съ углемъ и известнякомъ, путемъ тщательныхъ химическихъ изыска-

¹⁾ Jahresbericht Вагнера за 1879 и 1884 г.

²⁾ Этотъ замѣчательный человѣкъ (родившійся въ 1742 г., а не въ 1853, какъ обыкновенно указывается) не воспользовался плодами своихъ великихъ трудовъ: онъ умеръ (1806) въ крайней бѣдности, доведенный до смерти своимъ отчаяннымъ положеніемъ. Недавно ему сооруженъ памятникъ въ его родномъ городѣ Иссоденѣ.

ній ¹⁾ уже выяснена настолько, что, послѣ неудачныхъ спекулятивныхъ попытокъ Дюма и другихъ, оказалось возможнымъ установить теорію этого плавильнаго процесса.

Важныя улучшения, введенныя въ производство, имѣли своимъ источникомъ опять-таки научныя изслѣдованія: напомнимъ о прекрасномъ и несомнѣнно жизнеспособномъ методѣ Эргривса (Hargreaves) и Робинсона, посредствомъ котораго получается сульфатъ безъ предварительнаго приготовленія сѣрной кислоты; далѣе, о введеніи вращательныхъ содовыхъ печей и проч. На лабораторныхъ же изысканіяхъ основаны нѣкоторые весьма важные опыты обезвреживанія и одновременной утилизаціи обременительныхъ остатковъ содоваго производства; въ этомъ отношеніи заслуживаютъ особеннаго вниманія работы Гукельбергера, Монда, Шафнера и Гельбига, съ успѣхомъ примѣнившихъ въ технику тѣ реакціи, которыя раньше производились лишь въ очень маломъ масштабѣ. Наибольшій успѣхъ, достигнутый въ этой специальной области, принадлежитъ чрезвычайно простому способу Шанса ²⁾, которымъ достигается почти полное обратное полученіе сѣры изъ содовыхъ остатковъ. Этотъ методъ, быть можетъ, поддержитъ на нѣкоторое время существованіе леблановскаго способа полученія соды, которому сильно угрожаетъ своей конкурренціей аммиачно-содовый процессъ Сольвэя.

Фабрикація такъ называемой аммиачной соды ³⁾, — это безспорно самое важное нововведеніе въ содовой индустріи, имѣющее цѣлью превращеніе хлористаго натрія въ углекислый безъ посредства сульфата, — представляетъ собою результатъ чисто химическихъ наблюденій. Какъ ни проста реакція, лежащая въ основѣ этого процесса, тѣмъ не менѣе лишь Э. Сольвэю, послѣ многочисленныхъ трудовъ выдающихся изслѣдователей, въ наиболѣе полной мѣрѣ удалось точно установить тѣ условія, при которыхъ данная реакція совершается наиболѣе выгоднымъ образомъ. Въ той же мѣрѣ, какъ сильно увеличивалась продукція аммиачной соды, возрастала потребность техники въ аммиакѣ; въ томъ же смыслѣ вліяло развитіе производства искусственныхъ удобреній. Слѣдствіемъ всего этого была болѣе энергичная обработка газовыхъ водъ, содержащихъ аммиакъ, равно какъ опыты добыванія азота изъ горючихъ матеріаловъ въ формѣ аммиака, при одновременномъ использованіи тепловой силы этихъ матеріаловъ ⁴⁾. И здѣсь.

¹⁾ Ср. Dubrunfaut, Jahresbericht Wagner 1864 г. стр. 177; въ особенности Kolb, тамъ же 1866, стр. 136 и слѣд.; Scheurer-Kestner, тамъ же 1864, стр. 173.

²⁾ Ср. Jahresbericht Wagner за 1888 г., стр. 388.

³⁾ Касательно ея исторіи ср. Bericht Гофмана I, стр. 445 и слѣд.

⁴⁾ Ср. Mond, Chem. Zeitung 1869, №№ 80 и 82.

слѣдовательно, мы видимъ взаимодействіе самыхъ разнообразныхъ видовъ промышленности подъ могучимъ влияніемъ того же научнаго изслѣдованія.

Въ настоящее время производство амміачной соды развилось до такой степени, что нанесло сильный ущербъ производству леблановской. Если только удастся разрѣшить занимающій многихъ химиковъ вопросъ объ утилизациіи изъ отбросовъ амміачносодоваго производства соляной кислоты и хлора, то дальнѣйшее существованіе леблановскаго метода едва ли будетъ мыслимо. Многочисленные патенты и производимые въ обширныхъ размѣрахъ опыты Вельдона-Печиней, Сольвэя и другихъ свидѣлствуютъ, что къ рѣшенію этого вопроса стремятся съ лихорадочнымъ усердіемъ.

На фабрикацію соляной кислоты ¹⁾, неминуемой при леблановскомъ процессѣ, химическія работы имѣли менѣе осязательное влияніе, хотя и тутъ достигнуты нѣкоторыя существенныя улучшенія путемъ примѣненія лабораторныхъ опытовъ, какъ конденсированіе соляной кислоты водою, очищеніе ея отъ примѣсей и проч.

Фабрикація хлорной извести, на которую расходуется наибольшее количество соляной кислоты, извлекла огромную пользу изъ научныхъ изслѣдованій, которыми она даже прямо была вызвана. Изслѣдованія Бертолле надъ бѣлильной способностью хлора и хлорныхъ щелочей вызвали фабрикацію бѣлильной жидкости, извѣстной подъ названіемъ Eau de Javelle. Производство хлорной извести впервые ввелъ Теннанъ (1799) въ Англии.

Съ 1867 г. практикуется замѣчательный методъ Вельдона ²⁾, заключающійся въ регенерированіи перекиси марганца, необходимой для добыванія хлора, изъ хлористыхъ остатковъ («марганцовыхъ разсоловъ»), не имѣвшихъ раньше никакой цѣнности. Этотъ методъ успѣшно развился изъ рационально поставленныхъ лабораторныхъ опытовъ. Вслѣдъ за выработкой этого метода былъ полученъ цѣлый рядъ новыхъ научныхъ фактовъ. Самый выдающійся способъ полученія хлора, предложенный Диконномъ ³⁾ и основанный на непосредственномъ переведеніи хлористоводороднаго газа въ хлоръ при помощи воздуха, тоже представляетъ собою результатъ лабораторныхъ наблюденій. Своеобразное дѣйствіе мѣдной соли на смѣсь хлористаго водорода и воздуха, имѣющее мѣсто при этомъ процессѣ, до сихъ поръ еще не имѣетъ строго научнаго объясненія.

¹⁾ Отмѣтимъ для курьеза, что столь дешевая теперь, и во времена и совершенно лишняя всякой цѣнности соляная кислота, по даннымъ Глаубера, считалась наиболѣе цѣнной минеральной кислотой.

²⁾ Ср. Weldon, Chem. News 1870 (за сентябрь).

³⁾ Ср. Journ. Chem. Soc. 1872, стр. 725.

Сама хлорная известь была предметомъ множества изслѣдованій. Врядъ ли существуетъ еще одно такъ же просто составленное соединеніе, о химической природѣ котораго, вопреки столь усерднымъ стараніямъ, было извѣстно такъ мало положительнаго ¹⁾).

Къ давно извѣстному хлору съ теченіемъ времени присоединились въ качествѣ технически важныхъ продуктовъ іодъ и бромъ, хотя оба они, соотвѣтственно своему не столь частому образованію и менѣе обширному примѣненію, готовятся въ гораздо меньшихъ размѣрахъ, нежели хлоръ. Ихъ фабрикація основывалась съ самаго начала на научныхъ работахъ Гей-Люссака и Балара. Только на основаніи химическихъ наблюденій іодъ могъ быть полученъ изъ не имѣвшихъ раньше никакой цѣнности разсоловъ чилийской селитры, разложившихъ фосфоритовъ и т. п. Бромъ сталъ доступнымъ техникѣ благодаря работамъ А. Франка ²⁾. получившаго это тѣло изъ стасфуртскихъ солей. Какъ извѣстно, большія количества этихъ двухъ галоидовъ, особенно брома (въ соединеніи съ серебромъ), потребляются фотографіей.

Рядомъ съ кислотами сѣрной и соляной, въ химической промышленности играетъ важную роль азотная, въ особенности съ тѣхъ поръ, какъ при ея посредствѣ сильно развилась техника взрывчатыхъ веществъ. Калийная соль этой кислоты, извѣстная и цѣнимая съ древнихъ временъ, представляетъ еще до сихъ поръ незамѣнимую составную часть пороха. Съ открытіемъ болѣе дешевой азотнокислой соли, чилийской или натровой селитры, стали готовить изъ нея кислоту по давно извѣстному способу, при помощи сѣрной кислоты; новѣйшій успѣхъ въ этомъ производствѣ заключается въ остроумномъ способѣ перегонки азотной кислоты въ вакуумѣ (Валентинеръ). Съ другой стороны, старались превращать натровую селитру въ болѣе цѣнную калийную соль и это наилучшимъ образомъ достигнуто путемъ взаимодействія азотнокислаго натра съ хлористымъ калиемъ. Этотъ способъ, столь простой въ химическомъ смыслѣ, могъ развиваться въ надлежащей степени лишь послѣ того, какъ къ услугамъ техники открылись богатая залежи калийныхъ солей въ Стасфуртѣ. Разработка этихъ залежей оказалась возможной лишь послѣ самыхъ тщательныхъ химическихъ изслѣдованій, указавшихъ составъ солей, способы ихъ отдѣленія и полученія въ чистомъ видѣ. Большія количества хлористаго калия, находямыя въ Стасфуртѣ, побудили химиковъ перерабатывать ихъ по леблановскому способу, и такимъ образомъ сталъ получаться углекислый кали, такъ называемый минеральный поташъ (Г. Грю-

¹⁾ Ср. исторію неорганической химіи (стр. 350).

²⁾ Ср. Bericht Гофмана 1,127.

³⁾ Ср. А. Frank тамъ же 1.351; далѣ Pfeiffer: Kaliindustrie (1857).

небергъ 1861). Укажемъ мимоходомъ на огромное примѣненіе стасфуртскихъ калийныхъ солей (хлористаго калия, карналлита, каинита) въ фабрикаціи искусственныхъ удобреній. Такимъ образомъ, рука объ руку съ возрастающимъ производствомъ суперфосфата и амміачныхъ солей, равно какъ примѣненіемъ натровой селитры, развилась новая, обширная отрасль промышленности.

Къ названнымъ способамъ технического полученія соды, поташа, натра, кали, хлорной извести, хлорнокалийной соли и прочихъ продуктовъ химической индустріи въ новѣйшее время присоединился еще одинъ, — электрохимическій. Этотъ методъ даетъ возможность путемъ электролитическаго разложенія раствора хлористаго натрія получать, смотря по условіямъ производства, соду или ѣдкій натръ, а въ качествѣ побочныхъ продуктовъ—свободный хлоръ, бѣлизную известь или хлоратъ. Легкая выполнимость этого метода и большія матеріальныя выгоды, доставляемыя имъ, сравнительно съ вышеуказанными, обѣщаютъ ему блестящую будущность. — Кстати напомнимъ, что электрическимъ токомъ пользуются въ настоящее время для полученія такъ называемыхъ карбидовъ, т. е. углеродистыхъ соединений металловъ и металлоидовъ; изъ нихъ представляется особенно важнымъ углеродистый кальцій въ виду получаемаго изъ него, дѣйствіемъ воды, ацетилена, играющаго большую роль въ техникѣ.

Исторія пороха и взрывчатыхъ веществъ вообще ¹⁾ не можетъ быть обойдена нами молчаніемъ, тѣмъ болѣе, что открытіе и примѣненіе этихъ веществъ тѣсно связаны съ развитіемъ чистой химіи. Известно, что уже китайцы и сарадины пользовались порохообразными смѣсями для фейерверочныхъ цѣлей. Къ зарядженію снарядовъ порохъ сталъ примѣняться въ Европѣ съ конца XIV столѣтія; но прошло пять вѣковъ, пока были нѣкоторымъ образомъ выяснены химическіе процессы, совершающіеся при воспламененіи пороха. Что дѣйствіе послѣдняго обусловливается развитіемъ газовъ, уже высказалъ Ванъ-Гельмонтъ; тѣмъ не менѣе лишь точными изслѣдованіями Бунзена и Шишкова ²⁾ о составѣ пороховыхъ газовъ и остающихся твердыхъ веществъ было положено основаніе теоріи сгаранія пороха. Позднѣйшія изслѣдованія Линка, Кароли, Абеля и Нобля, Дебю и другихъ содѣйствовали дальнѣйшей разработкѣ этой теоріи.

Взрывчатыя вещества, являющіяся въ настоящее время предметомъ новаго технического производства, стали доступными практикѣ лишь послѣ тщательныхъ научно-химическихъ изслѣдованій. Напомнимъ

¹⁾ Ср. докладъ Лепсиуса: Das alte und das neue Pulver въ протоколахъ общества нѣмецкихъ естествоиспытателей въ Галле за 1891 г., стр. 17 и слѣд.

²⁾ Pogg. Ann. 102, 53.

здѣсь о создавшемъ цѣлую эпоху открытіи огнестрѣльной хлопчатой бумаги (Шенбейнъ и Бѣттгеръ, I. Отто 1846). Химическій характеръ и дѣйствіе ея при сжиганіи были выяснены многотрудными работами Ленка, Кароли, Геерена, Абея и другихъ. Знаменитый нитроглицеринъ, открытый Собrero, былъ извѣстенъ какъ химическій препаратъ въ теченіе пятнадцати лѣтъ, пока не получилъ съ 1862 г., на основаніи опытовъ Нобеля, обширнаго примѣненія въ качествѣ взрывчатого средства. Тщательныя изслѣдованія Абея, Э. Коппа, Шампіона и др. надъ его образованіемъ и химическимъ характеромъ принесли огромную пользу техникѣ нитроглицерина и изготовляемыхъ при его посредствѣ препаратовъ (динамитъ и проч.). Въ 1888 году въ этой области достигнуть неимовѣрный успѣхъ тѣмъ, что нитроглицеринъ и огнестрѣльная вата, употреблявшіеся раньше лишь какъ взрывчатые средства, путемъ «желатинированія» приведены въ такое состояніе, которое допускаетъ ихъ примѣненіе къ огнестрѣльному оружію; сюда относится бездымный порохъ, имѣющій различный характеръ, смотря по способу его приготовленія. Путемъ химическихъ опытовъ удалось придавать такому пороку опредѣленную баллистическую силу. Кстати, напомнимъ еще разъ о прекрасныхъ изслѣдованіяхъ Либиха и другихъ надъ солями гремучей кислоты, благодаря которымъ оказалось возможнымъ производство гремучей ртути и ея чрезвычайно важное примѣненіе въ устройствѣ пороховыхъ приводовъ.

Производство зажигающихъ средствъ тоже обязано своимъ блестящимъ развитіемъ болѣе близкому ознакомленію съ химическими процессами и препаратами. Мы въ самомъ дѣлѣ замѣчаемъ неимовѣрный шагъ впередъ отъ такъ называемыхъ химическихъ огнивъ (1807),—кусочковъ дерева, покрытыхъ смѣсью хлорнокислого кали и сѣры и воспламенявшихся при обмакиваніи въ сѣрную кислоту,—къ зажигающимъ спичкамъ. Фосфорныя спички впервые появились въ 1833 г. (Ромеръ въ Вѣнѣ, Мольденгауеръ въ Дармштадтѣ). Въ ихъ производствѣ сдѣланы нѣкоторыя улучшенія со времени открытія аморфнаго, недовитого фосфора, который съ 1848 г. сталъ примѣшиваться или къ трущей массѣ, или же къ натираемой поверхности (шведскія спички). Въ связи съ этимъ за послѣднія пятьдесятъ лѣтъ чрезвычайно развилось массовое производство фосфора, считавшагося въ прошломъ столѣтіи химической рѣдкостью. Методъ полученія фосфора, предложенный Шееле, былъ улучшенъ уже въ 1788 г. Николя, а въ новое время существенно видоизмѣненъ Флекомъ и другими.

Рука объ руку съ разработкой содовой промышленности шло цвѣтущее развитіе другихъ отраслей химической индустріи, среди которыхъ

одно изъ первыхъ мѣстъ занимаетъ мыловаренное производство. Чтобы уяснить себѣ вліяніе, оказанное на это производство химическими изслѣдованіями, необходимо обратить вниманіе на работы Шевреля ¹⁾, положившія основаніе нашимъ свѣдѣніямъ о жирахъ. Эти свѣдѣнія о химической природѣ жировъ были дополнены, главнымъ образомъ, работами Гейнтца и Бертело, благодаря которымъ жиры окончательно были признаны нейтральными глицериновыми эфирами разныхъ жирныхъ кислотъ (ср. стр. 362). Въ качествѣ зрѣлаго плода этихъ работъ можетъ быть отмѣчена фабрикація стеариновыхъ свѣчей и глицерина, — этихъ двухъ выдающихся факторовъ нашей промышленной и общественной жизни. Рядомъ съ названными работами заслуживаютъ еще особаго упоминанія изслѣдованія А. де-Милли, основателя стеариноваго производства, и работы Мельзенса и Фреми

Въ тѣсной связи съ содовой индустріей стоятъ также производства ультрамарина и стекла. Первое, являющееся непосредственнымъ продуктомъ химическаго эксперимента, было введено (1828) одновременно Хр. Гмелиномъ и Гюиме. Ультрамаринъ былъ предметомъ многочисленныхъ научныхъ работъ (Лейкауфа, Бюхнера, Р. Гоффмана, Кнаппа и Гукельбергера), которыя хотя и улучшили способы полученія разныхъ сортовъ его и выяснили химическую сторону отдѣльныхъ стадій обжигательнаго процесса, тѣмъ не менѣе не привели къ установленному взгляду относительно химической природы самого ультрамарина. До сихъ поръ на этотъ счетъ существуютъ два мнѣнія, изъ которыхъ одно разсматриваетъ ультрамаринъ какъ опредѣленное химическое соединеніе, а другое считаетъ его смѣсью, подобно стекламъ. Новѣйшая работа Ф. Кнаппа ²⁾ разсѣяла немного тотъ мракъ, который до сихъ поръ окутывалъ причину окрашиванія ультрамарина.

Стекольное производство, достигшее уже въ древности высокой степени развитія путемъ эмпирическимъ, научилось отъ химическаго изслѣдованія еще многому. Нашему вѣку принадлежитъ изготовленіе стекла съ глауберовой солью въ качествѣ составной части, также улучшеніе качества флинтгласа и хрусталя. Химическая причина окрашиванія стеколь была выяснена изслѣдованіями Вѣлера. Кнаппа.

¹⁾ М. Э. Шеврель родился въ 1786 г., умеръ въ 1859 г. Онъ занималъ разныя должности въ Парижѣ, а подъ конецъ состоялъ директоромъ красильнъ и профессоромъ прикладной химіи (по красильному отдѣлу) при знаменитой гобеленовской мануфактурѣ. Кромѣ своего классическаго труда *Récherches sur les corps gras d'origine animale*, онъ обнародовалъ нѣкоторыя изслѣдованія химико-физиологическаго содержанія о пигментахъ, трупномъ воскѣ (*adipocire*) и проч.

²⁾ Journ. pr. Chem. (2) 38,48.

Эбелля, М. Мюллера и другихъ. Въ химическихъ работахъ нашло прочную опору производство искусственныхъ драгоценныхъ камней (имитаций) и вообще новыхъ сортовъ стекла. Химическіе процессы, имѣющіе мѣсто при образованіи стекла, часто были предметомъ важныхъ изслѣдованій¹⁾, приведшихъ къ разнымъ заключеніямъ относительно вопроса, представляетъ ли стекло истинное химическое соединеніе, или нѣтъ. Въ новѣйшее время стекольное производство достигло, путемъ анализа, важныхъ успѣховъ²⁾ какъ въ научномъ, такъ и въ практическомъ смыслѣ.

Растворимое стекло, бывшее извѣстнымъ уже Агриколѣ, Глауберу и другимъ, стало доступнымъ техникѣ благодаря работамъ Фукса (1818); съ тѣхъ поръ оно находило самое разнообразное примѣненіе, напр. для пропитыванія дерева, приготовленія мастикъ, фиксированія красокъ на стѣнахъ (стереохромія) и проч.

Глиняная индустрія. Важныя практическія нововведенія въ этой области, разрабатывавшейся съ глубокой древности, связаны съ именами Веджвуда, Литтлера, Задлера и другихъ. Химическими изслѣдованіями о сущности огнеупорной глины, о зависимости между ея составомъ и отношеніемъ къ высокимъ температурамъ прославили себя К. Бишофъ³⁾ и Рихтерсъ⁴⁾, а въ новѣйшее время Зегеръ⁵⁾. Ихъ работы указали путь, какъ именно улучшить рациональнымъ образомъ составъ массы, служащей для изготовленія глиняныхъ товаровъ, и принесли такимъ образомъ большую пользу практикѣ производства. Касательно глазурей и вжигаемыхъ красокъ тоже слѣдуетъ отмѣтить, что керамика много выиграла отъ лабораторныхъ работъ выдающихся химиковъ.

Производство и примѣненіе извести, въ особенности же гидравлическаго цемента, тоже были подвинуты впередъ благодаря тщательнымъ химическимъ изслѣдованіямъ, которыя, между прочимъ, приблизили къ разрѣшенію возбуждавшій столь много толковъ вопросъ о химической причинѣ затвердѣванія цемента. Объясненіе этого главнаго свойства разныхъ цементовъ было цѣлью многочисленныхъ работъ; кромѣ изслѣдованій Винклера и Фейхтингера заслуживаютъ еще особаго упо-

¹⁾ Pélouze, Ann. Chim. Phys. (4) 10, 184; R. Weber, Jahresbericht Wagnera 1863, стр. 391. Benrath, тамъ же 1871, стр. 388. Ср. также соч. Benrath'a: Glasfabrikation (1875).

²⁾ Ср. изслѣдованія Шотта, Миліуса, Р. Вебера, Фёрстера и др.

³⁾ Dangler's Journal, томы 159, 194, 198, 200.

⁴⁾ Тамъ же 191, 150.

⁵⁾ Тамъ же 228, 70.

минанія относящіяся сюда труды В. Михаелиса ¹⁾, Ф. Шотта ²⁾, Кнаппа ³⁾ и Михеля ⁴⁾. Старый взгляд на процесс затвердѣванія (Фукса), по которому послѣдній заключается въ постепенномъ образованіи кремневокислаго кальція, долженъ былъ быть отвергнутъ какъ несостоятельный; но окончательнаго рѣшенія вопроса, полной теоріи затвердѣванія мы еще до сихъ поръ не имѣемъ.

Успѣхи писчебумажнаго производства могутъ быть исчислены здѣсь лишь очень несовершенно, тѣмъ болѣе, что они относятся преимущественно къ механической технологіи. Въ 1840 г. удалось помощью химическихъ реактивовъ превратить дерево и солому въ сырые матеріалы для писчебумажной фабрикаціи. Вначалѣ исключительнымъ средствомъ для полученія изъ этихъ матеріаловъ целлюлезы считался ѣдкій натръ; въ новѣйшее же время прекраснымъ реактивомъ для очищенія древесныхъ волоконъ отъ инкрустирующихъ веществъ оказался растворъ сѣрнистокислой извести въ сѣрнистой кислотѣ. Способъ полученія такой сульфит-целлюлезы является результатомъ химическихъ изслѣдованій Тильгмана и, въ особенности, Ал. Мичерлиха.

Задача превращенія целлюлезы въ тростниковый сахаръ, занимающая многихъ химиковъ, ждетъ еще своего разрѣшенія. Если бы ее удалось выполнить въ большомъ масштабѣ, тогда наступилъ бы крупный переворотъ не только въ сельскохозяйственной промышленности, но и во всей жизни человѣчества. Фабрикація и дальнѣйшая переработка другого растительнаго матеріала, крахмала, тоже извлекла немалыя выгоды изъ химическихъ изслѣдованій. Процессъ превращенія, претерпѣваемый крахмаломъ отъ дѣйствія кислотъ, нѣкоторымъ образомъ выясненъ лишь въ новѣйшее время; въ этомъ отношеніи заслуживаютъ упоминанія работы Меркера, Мускулюса, О'Сюлливана, Пайена, Броуна и Герона, Саломона, Аллина и другихъ. Первое наблюденіе надъ образованіемъ крахмальнаго сахара исходитъ отъ Кирхгоффа (1811); это наблюденіе вызвало къ жизни важную отрасль промышленности. Своевременно были замѣчены и промежуточные продукты этого производства,—декстрины, которые утилизируются какъ суррогатъ естественныхъ видовъ камеди.

¹⁾ Ср. его сочиненіе: Die hydraulischen Mörtel и т. д. (Лейпцигъ 1869)

²⁾ Dingler's Journal 202,434; 209,130.

³⁾ Тамъ же 202,518.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. (2) 33,548.

Свеклосахарная промышленность¹⁾ блестяще развилась из опытов, произведенных химиками в маломъ масштабѣ. Открытіе, сдѣланное Марггграфомъ въ 1747 г., что свекловичный сокъ содержитъ сахаръ, не было еще приспособлено въ то время къ промышленной эксплуатаціи. Въ концѣ прошлаго столѣтія Ахардъ, ученикъ Марггграфа, а за нимъ Гермбштедтъ, Лампадіусъ и другіе снова принялись за разрѣшеніе вопроса о заводскомъ способѣ полученія сахара изъ свекловицы; на этотъ разъ имъ удалось выработать методъ, который практиковался на многочисленныхъ заводахъ во время господства континентальной системы. По эти заводы не могли долго продержаться, такъ какъ ихъ методъ фабрикаціи страдалъ многими несовершенствами и выходъ сахара изъ свекловицы у нихъ былъ ничтоженъ. Лишь съ 1825 г. становится замѣтнымъ постепенный подъемъ свеклосахарнаго производства; его развитіе обуславливалось разными факторами, среди которыхъ немаловажную роль играла утилизація химическихъ знаній. Вспомнимъ о выработкѣ сахариметрическихъ методовъ, имѣющихъ цѣлью опредѣленіе химическимъ или физическимъ путемъ содержанія сахара въ свекловицѣ, объ улучшеніи способа чистки, дефекаціи и сатураціи, объ утилизаціи патоки путемъ извлеченія изъ нея сахара и проч. «Обезсахариваніе» патоки, напр. помощью такъ называемаго стронціановаго метода, основано на тщательномъ изученіи химическихъ свойствъ разныхъ стронціановыхъ сахаратовъ и т. д. Фильтрованіе очищеннаго сока черезъ костяной уголь впервые было предложено Фигье (1811), затѣмъ рекомендовано Дерономъ (1812) и долгое время считалось существенной частью свеклосахарнаго производства. Устройство котловъ съ вакуумомъ ведетъ свое начало съ 1813 г. (Говардъ) и съ тѣхъ поръ подвергалось разнымъ совершенствованіямъ. Особенно цѣлесообразный диффузионный способъ полученія свекловичнаго сока, открытый въ 1866 г. І. Робертсомъ (изъ Моравіи), впервые былъ введенъ въ Австріи, а оттуда уже быстро распространился по другимъ странамъ. Осмотическій способъ обезсахариванія патоки, введенный въ технику Дюбреномъ (1863), выработался изъ физико-химическихъ опытовъ. Вообще говоря, польза рациональнаго изслѣдованія сказывалась повсюду.

Укажемъ еще вкратцѣ на пользу, оказанную этой отрасли промышленности агрикультурной химіей, которая путемъ рациональнаго изслѣдованія почвы, удобреній и проч. опредѣлила наиболѣе благоприятствующія условія для произрастанія свекловицы, богатой сахаромъ. Едва-ли еще какая либо область химической техники имѣетъ столь тѣсную связь

¹⁾ Ср. Stohmann, Zuckerfabrikation (1893). Ср. также Geschichte des Zuckers Э. О. Липмана.

съ сельскимъ хозяйствомъ, какъ эта, именно, свеклосахарная промышленность. Благодаря чрезвычайно усилившемуся разведенію свекловицы получило могучій толчокъ производство искусственныхъ удобреній. Наконецъ, и чистая химія извлекла нѣкоторую пользу изъ тщательнаго изслѣдованія свекловичнаго сока (ср. работы Липпмана). — Суррогатъ тростниковаго сахара, сахаринъ. — сладкое съсодержащее вещество (сульфинидъ бензойной кислоты), полученное изъ толуола дегтя, можетъ служить примѣромъ того, какъ во всѣхъ областяхъ химической техники стараются подражать естественнымъ продуктамъ и даже замѣнять ихъ еще сильнѣе дѣйствующими веществами.

Бродильная промышленность¹⁾.

Разныя отрасли этой промышленности достигли своего надлежащаго развитія благодаря необычному вліянію химическихъ изслѣдованій, которыя вмѣстѣ съ тѣмъ пролили яркій свѣтъ и на сущность бродильныхъ процессовъ. Мѣсто контактной теоріи Верцеліуса и Мичерлиха, дававшей лишь слабое описаніе фактовъ безъ ихъ надлежащаго объясненія, заступила виталистическая теорія броженія Пастера; передъ послѣдней должна была стушеваться и такъ называемая механическая теорія Либиха, а возрѣнія Пастера касательно жизнедѣятельности дрожжей съ теченіемъ времени были существенно видоизмѣнены изысканіями другихъ изслѣдователей (ср. исторію физиологической химіи).

Эти изысканія, предпріятыя и выполненныя съ цѣлью провѣрки и обоснованія теоретическихъ взглядовъ, оказали руководящее вліяніе на практику бродильно-промышленныхъ производствъ, такъ какъ на основаніи добытыхъ ими свѣдѣній оказалось возможнымъ болѣе рациональное веденіе бродильныхъ процессовъ. Наиболѣе очевидной представляется польза химическаго анализа въ его примѣненіи къ перебродившимъ жидкостямъ, изъ химическихъ свойствъ которыхъ можно судить о неправильностяхъ, допущенныхъ въ ихъ производствѣ. Установленіе нормальнаго состава вина и пива вело къ рациональному улучшенію качества этихъ напитковъ. Намъ незачѣмъ пытаться перечислить даже наиболѣе выдающіяся нововведенія²⁾, сдѣланныя въ этой области; нѣкоторыя изъ нихъ связаны съ именемъ того же Пастера.

Винокуренное производство заслуживаетъ здѣсь отдѣль-

¹⁾ Изъ новѣйшей литературы по этому предмету см. Hansen, Praxis der Gärungsindustrie; Jörgensen, Mikroorganismen der Gärungsindustrie; Märcker, Spiritusindustrie.

²⁾ Ср. въ особенности труды Пастера, Гаузена, Іергенсена и др.

наго упоминанія, какъ особенно важная отрасль промышленности, достигшая высокой степени развитія благодаря именно химическимъ работамъ: производящаяся въ чрезвычайно обширныхъ размѣрахъ, фабрикація спиртовыхъ препаратовъ самыхъ разнообразныхъ родовъ находится въ тѣснѣйшей связи съ этимъ производствомъ. Изъ важныхъ наблюденій новѣйшаго времени достойно упоминанія замѣченное Эффрономъ выгодное дѣйствіе незначительнаго количества плавиковой кислоты на ходъ броженія. Сознаніе факта, что образованіе уксусной кислоты есть результатъ окисленія виннаго спирта, дало основаніе выработкѣ такъ называемаго скораго способа фабрикаціи уксуса ¹⁾, находящагося въ непосредственной связи съ работами Дёберейнера. Съ другой стороны, фабричное приготовленіе древесноуксусной кислоты, метиловаго спирта, ацетона и проч. есть результатъ химическаго изслѣдованія продуктовъ перегонки дерева.

АНИЛИНОВЫЯ И СХОДНЫЯ СЪ НИМИ КРАСКИ ²⁾.

Ни одна промышленность не иллюстрируетъ съ такою яркостью пользу научно-химическаго изслѣдованія, какъ индустрія каменноугольнаго дегтя; переработка этого сырого матеріала заняла массу умственныхъ силъ, которыя до сихъ поръ держатся ею въ непрерывномъ напряженіи. Здѣсь самымъ нагляднымъ образомъ было доказано, насколько чисто химическія работы были необходимымъ предварительнымъ условіемъ для надлежащаго развитія каждой отдѣльной отрасли дегтярно-красочной индустріи; ни въ одной области химической техники не сдѣлано такъ много важныхъ открытій, какъ въ области искусственныхъ красокъ.

Изъ огромной массы важныхъ изслѣдованій, выдвинувшихъ эту индустрію, мы укажемъ лишь наиболѣе выдающіяся ³⁾. вліяніе которыхъ на развитіе этой части химической технологіи признано всѣми. Это можно сказать, во первыхъ, про классическія работы А. В. Гофмана надъ

¹⁾ Этотъ способъ впервые выполненъ Шютценбахомъ (Фрейбургъ) въ 1823 г., затѣмъ Вагенманомъ въ 1824 г. (въ Берлинѣ).

²⁾ Ср. въ особенности Nietzki: *Chemie der organischen Farbstoffe* (1889); G. Schultz: *Chemie des Steinkohlentheers* и т. д. (1886—1890); книгу о пигментахъ R. Möhlau (1890) и семестральные доклады Г. Эрдмана объ успѣхахъ красильной промышленности и проч. (публикованы въ „*Chem. Industrie*“). Необычайное количество литературнаго матеріала уже само свидѣтельствуетъ о высокой важности этой области.

³⁾ Касательно указанія отдѣльныхъ источниковъ см. исторію органической химіи и сочиненія, цитированныя въ предыдущемъ примѣчаніи; наконецъ, ср. важный рефератъ Каро о развитіи дегтярно-красочной промышленности (Ber. 25, Ref. 955).

анилиномъ и его производными, надъ розанилиномъ (основаніемъ фуксина) и его дериватами; далѣе—про замѣчательныя изслѣдованія Э. и О. Фишеръ надъ розанилиномъ и парарозанилиномъ, благодаря которымъ установлена конституція этихъ тѣлъ. Сколь глубокое значеніе имѣли для практики опыты Купье и Розенштиля надъ толудидами,—это достаточно извѣстно; но изъ этихъ опытовъ были извлечены и весьма важные научные результаты. Далѣе, напомнимъ о замѣчательномъ открытіи зеленыхъ пигментовъ горькоминдального масла и бензотрихлорида (О. Фишеръ, Дѣбнеръ 1877) и доказательствѣ, что эти тѣла производятся изъ трифенилметана, подобно розанилину и аурину. Не слѣдуетъ забывать, что основаніе анилиново-красочной промышленности было положено работами Мансфильда ¹⁾, произведенными уже сорокъ лѣтъ назадъ, ибо только эти работы доставили возможность получать изъ каменноугольного дегтя бензолъ съ его гомологами и нитробензолъ въ большихъ размѣрахъ. Первой технически приготовленной анилиновой краской былъ фіолетовый анилинъ, полученный (1856) Перкиномъ изъ анилина, помощью двухромокислаго кали и сѣрной кислоты. А. В. Гофманъ въ 1858 г. замѣтилъ образованіе краснаго анилина, который вскорѣ за тѣмъ былъ приготовленъ Вергюэномъ (въ Лионѣ) другимъ путемъ и поступилъ въ продажу подъ названіемъ фуксина. За этой краской немедленно послѣдовали синій, фіолетовый и зеленый анилинъ, которые Гофманъ призналъ производными анилина. Важное практическое значеніе имѣло открытіе метиловаго фіолета (Лауъ) и чернаго анилина (Лайтфутъ 1863). Конституція чернаго анилина еще до сихъ поръ окутана мракомъ, тогда какъ строеніе другихъ анилиновыхъ пигментовъ становилось все яснѣе, благодаря главнымъ образомъ изслѣдованіямъ Э. и О. Фишеръ. Одновременно съ установленіемъ конституціи розанилиновыхъ красокъ были открыты и выработаны новые важные способы ихъ полученія: напомнимъ о примѣненіи муравьиного альдегида и карбонилхлорида въ синтезѣ фуксина, метиловаго фіолета и сходныхъ съ ними тѣлъ.

Особенно богатые результаты дала химическому изслѣдованію область ализариновой индустріи, которая въ прежнее время имѣла своимъ единственнымъ источникомъ естественный продуктъ.—краппъ; начиная же съ 1869 года, когда Грѣбе и Либерманъ открыли синтезъ ализарина изъ антрацена, находящагося въ дегтѣ, ализариновая промышленность стала пользоваться антраценомъ какъ исключительнымъ исходнымъ матеріаломъ для ализарина, представляющаго весьма цѣнную краску, въ виду его прочности. Крапповыя же растенія, столь усердно разводив-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1,244; 3,110. Мансфильдъ палъ жертвой своихъ работъ.

шіяся еще двадцать лѣтъ назадъ на югѣ Франціи и въ Алжирѣ, теперь почти совершенно исчезли. Рядомъ съ этимъ практическимъ успѣхомъ необходимо отмѣтить и научный, выразившійся въ установленіи химической конституціи ализарина и сходныхъ съ нимъ тѣлъ.

Переведеніе фталевой кислоты въ пигменты, удавшееся Ад. Байеру, также имѣло весьма важное значеніе какъ въ практическомъ, такъ и въ научномъ смыслѣ: съ одной стороны оно послужило къ открытію прекрасныхъ эозиновыхъ красокъ (Каро), а съ другой—уясненіе конституціи этихъ фталениновъ пролило свѣтъ и на прочія области.

Изъ замѣчательныхъ работъ П. Гриса надъ діазосоединеніями, къ которымъ присоединились работы Каро, Ніецкаго, Витта и другихъ изслѣдователей, развилось производство азопигментовъ, образованіе и конституція которыхъ были установлены столь ясно, что при помощи типическихъ реакцій оказалось возможнымъ получить необозримый рядъ цѣнныхъ красящихъ веществъ. Первый азопигментъ поступилъ въ продажу еще въ 1864 г. подъ названіемъ желтаго анилина, но истинная конституція этого пигмента еще не была извѣстна. Лишь съ 1876 года начинается быстрое развитіе этой индустріи: одинъ за другимъ послѣдовали пигменты хризоидинъ и тропеолины, большей частью желтыхъ и оранжевыхъ цвѣтовъ, а за ними красные (понсо, прочный красный) и пунцовые пигменты (бибрихскій кроцеинъ-шарлахъ). Самое замѣчательное открытіе новаго времени, слѣдующее въ этой области, это «субстантивныя краски для хлопка» (т. е. красящія хлопокъ безъ помощи протравы) изъ бензидина и сходныхъ тѣлъ (1884 Бёттихеръ и др.); изъ нихъ назовемъ красный конго и хризаминъ. О количествѣ пигментовъ, принадлежащихъ къ азосоединеніямъ, можно судить уже потому, что въ продажѣ имѣются свыше 150 такихъ пигментовъ съ самыми разнообразными оттѣнками.

Большое практическое и теоретическое значеніе имѣло химическое изслѣдованіе недавно открытыхъ цѣнныхъ пигментовъ метиленовой сини и сафраниновъ, рациональный составъ которыхъ былъ опредѣленъ съ одной стороны Бернтсеномъ, съ другой—Ніецкимъ и Виттомъ.

Конечная цѣль столь многихъ работъ надъ красящими органическими веществами, заключающаяся въ установленіи ихъ отношеній къ соединеніямъ, отъ которыхъ они свободно могутъ быть производимы,—во всѣхъ изложенныхъ случаяхъ была успѣшно достигнута. Такъ, напр., розанилинъ, ауринъ и множество подобныхъ имъ соединеній признаны производными трифенилметана; азопигменты—производными азобензола и азонфталлина; ализаринъ, пурпуринъ и проч.—дериватами антрахинона, метиленовая синь—тіодифениламина, а сафранины—феназина. Подобнымъ же

образомъ индофенолы и индамины, эйродолы и эйродины, родамины и проч. представляютъ производныя опредѣленныхъ химическихъ соединений, которыя сами не обладаютъ красящими свойствами, но пріобрѣтаютъ таковыя со вступленіемъ въ нихъ извѣстныхъ атомныхъ группъ. Замѣтимъ, что факты этого рода дали поводъ нѣкоторымъ изслѣдователямъ (Виттъ, Ніецкій, Армстронгъ и др.) заниматься изысканіями надъ зависимостью между химической конституціей пигментовъ и ихъ красящей способностью, но высказанныя ими соображенія не могутъ пока претендовать на степень хорошо обоснованной теории.

Особенно цѣнная по своей прочности индиговая синь тоже была предметомъ химическаго изслѣдованія, главнымъ образомъ касательно вопроса о ея конституціи. А. Байеръ нашелъ пути и средства къ ея искусственному построению изъ болѣе простыхъ тѣлъ, содержащихся въ дегтѣ, чѣмъ выяснилъ и ея конституцію; но ввести извѣстныя до сихъ поръ синтезы индиго въ практику, т. е. утилизировать ихъ технически, пока еще не удалось. Впрочемъ, въ послѣднее время пріобрѣлъ шансы на успѣхъ техническій способъ полученія индиговой сини изъ хлоруксусной кислоты и анилина или антралиновой кислоты.

КРАШЕНИЕ.

Сущность процессовъ, благодаря которымъ пигменты фиксируются на растительныхъ и животныхъ волокнахъ, значительно выяснилась вслѣдствіе тщательнаго изученія химической природы пигментовъ; тѣмъ не менѣе въ нѣкоторыхъ случаяхъ еще до сихъ поръ ощущается недостатокъ въ правильномъ объясненіи дѣйствія волоконъ и разныхъ протравъ. Первая, хотя несовершенная, попытка къ уясненію этого вопроса была сдѣлана Маке въ 1795 г. Эмпиризмъ, съ давнихъ поръ господствовавшій въ красильномъ дѣлѣ, сталъ мало по малу, благодаря химическому изслѣдованію, уступать мѣсто болѣе осмысленнымъ возрѣніямъ на процессы прикрѣпленія красокъ къ тканямъ и т. д. Достаточно напомнить про опыты Кнехта, изъ которыхъ выяснилось, что фиксированіе пигментовъ шерстяными волокнами опредѣляется химической природой этихъ волоконъ.

Касательно примѣненія важнѣйшихъ красящихъ веществъ до возникновенія дегтярно-красочной промышленности, остается замѣтить, что индиго сталъ примѣняться въ Европѣ въ обширныхъ размѣрахъ съ первой, красный краппъ со второй половины прошлаго вѣка, а пикриновая кислота съ начала настоящаго столѣтія. Экстракты красильнаго дерева, которые еще до сихъ поръ употребляются въ значительномъ количествѣ, обратили

на себя вниманіе въ 1840 г., экстрактъ грушки около 1848 г. — Мимоходомъ упомянемъ объ успѣхахъ, достигнутыхъ въ примѣненіи къ красильному дѣлу металлическихъ красокъ, каковы берлинская лазурь, хромовыя краски,—желтая и оранжевая, и мн. др.

КОЖЕВЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО.

Процессы этого производства вплоть до недавняго времени велись эмпирическимъ путемъ и стали доступными научному обсужденію лишь съ 1860 г., благодаря изслѣдованіямъ Кнаппа, Эйтнера, Беттингера и другихъ. Дубленіе кожъ заслуживаетъ и вниманія химика, такъ какъ оно, по выраженію Кнаппа, представляетъ частный случай крашенія, съ которымъ оно имѣетъ нѣкоторую аналогію. Изъ замѣтныхъ практическихъ нововведеній, которыми кожевенное производство обязано химическому изслѣдованію, назовемъ минеральное дубленіе (Кнаппъ и другіе). Общая теорія, объясняющая разные дубильные процессы, до сихъ поръ не могла быть установлена.

ХИМИЧЕСКІЕ ПРЕПАРАТЫ.

Изъ незамѣтныхъ началъ, коренившихся въ побочныхъ работахъ нѣкоторыхъ аптекъ, разрослась на почвѣ научныхъ изслѣдованій могучая химико-препаративная промышленность ¹⁾, обнимающая какъ неорганическіе, такъ и органическіе препараты. Стоитъ только подумать о все увеличивающейся продукціи серебряныхъ солей іода и брома для примѣненія въ фотографіи и къ другимъ цѣлямъ, о производствѣ безчисленнаго множества другихъ металлическихъ солей, о появленіи новыхъ препаратовъ вродѣ перекисей водорода и натрія и т. д. Рядъ неорганическихъ препаратовъ все увеличивается, а одновременно съ этимъ возрастаетъ и ихъ примѣненіе въ технику,—что составляетъ результатъ исключительно научно-химическихъ работъ.

Еще въ болѣе блестящемъ видѣ представляется индустрія органическихъ препаратовъ. Объ ихъ разнообразіи, какъ по количеству соединений, такъ и по примѣнимости, можно судить уже по однимъ спиртовымъ препаратамъ; многочисленные спирты сами по себѣ, затѣмъ ихъ простые и сложные эфиры, хлороформъ, хлораль, іодоформъ, альдегидъ и проч., — всѣ они необходимы какъ медицинѣ, такъ и технику. Далѣе слѣдуетъ рядъ феноловъ: карболовая кислота, крезолы, гидрохинонъ,

¹⁾ О научномъ значеніи этой отрасли промышленности въ частности и химической техники вообще ср. трудъ Г. Вихельгауза: *Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeiten* (1893).

пирокатехинъ, резорцинъ, пирогаллолъ и ихъ масса производныхъ нашли все болѣе возрастающее примѣненіе въ медицинѣ, фотографіи, для дезинфекціи и т. д.

Техника органическихъ кислотъ, изъ которыхъ уксусная уже была упомянута выше, тоже представляетъ картину все возрастающаго развитія; многія соединенія этого рода, находящіяся въ природѣ, готовятся искусственно въ большихъ размѣрахъ. Методы ихъ получения исходятъ изъ научныхъ изслѣдованій: вспомнимъ о техническомъ производствѣ щавелевой кислоты изъ дерева, при помощи щелочей (Гей-Люссакъ 1829), салициловой кислоты изъ фенола (Г. Кольбе, Р. Шмиттъ), бензойной изъ толуола, фталевой изъ нафталина, коричной изъ бензальдегида и т. д.

Производство альдегидовъ тоже есть плодъ научнаго труда. Нѣкоторыя изъ этихъ соединеній, какъ напр. бензальдегидъ, необходимы въ красильной промышленности, другія (ванилинъ, пипероналъ и проч.) имѣютъ примѣненіе въ парфюмерии. Парфюмерное искусство нуждается также въ эфирныхъ маслахъ, техническое приготовленіе которыхъ приобрѣло болѣе прочную основу благодаря работамъ Валлаха, Землера, Тимана, Бертрама и другихъ.

Рациональное химическое изслѣдованіе находится также на пути къ достиженію неимовѣрныхъ успѣховъ въ области растительныхъ алкалоидовъ, и самыя выдающіеся химики живо заинтересованы въ томъ, чтобы искусственнымъ путемъ получить продукты, дѣйствующіе подобно хинину, морфину, атропину и проч. (ср. исторію органической и фармацевтической химіи).

Источникомъ для полученія многихъ органическихъ препаратовъ служить каменноугольный деготь, который приобрѣтаетъ все большее значеніе въ качествѣ обильнаго мѣстороженія технически важныхъ тѣлъ; бывши раньше тяжкимъ отбросомъ, онъ въ настоящее время такъ же цѣнится, по меньшей мѣрѣ, какъ остальные продукты перегонки каменнаго угля.

Производство амміака и амміачныхъ солей изъ газовой воды, благодаря тщательному химическому изслѣдованію послѣдней, стало безукоризненно рациональнымъ и представляетъ собою важный промышленный факторъ. Вслѣдствіе сильной, все болѣе возрастающей потребности въ амміачныхъ соляхъ, въ настоящее время всѣми мѣрами стараются утилизировать образующійся при коксованіи ¹⁾ и сжиганіи каменныхъ углей

¹⁾ Въ качествѣ цѣннаго побочнаго продукта въ коксвальняхъ въ настоящее время получается и деготь.

аммиакъ, который до сихъ поръ большей частью безъ пользы выпускался на вольный воздухъ. Эта задача въ новѣйшее время блестяще выполняется Л. Мондомъ (въ Норвичѣ) при помощи остроумно конструированнаго аппарата, въ которомъ одновременно сжигается горючій материалъ и собирается выдѣляющійся аммиакъ.

Фабрикація свѣтительнаго газа развилась преимущественно эмпирическимъ путемъ, такъ что на нее мало вліяли новѣйшія изслѣдованія о химической природѣ газа; но вспомогательныя средства, доставленныя газовымъ анализомъ, оказались и здѣсь чрезвычайно полезными.

СВѢТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

Глубокое вліяніе, оказанное химическими изслѣдованіями на технику освѣтительныхъ матеріаловъ, исключая газъ, особенно замѣтно на производствѣ стеариновой кислоты изъ животныхъ жировъ (ср. стр. 469). Для примѣненія чрезвычайно распространенной въ природѣ жидкой олеиновой кислоты къ фабрикаціи свѣчей производятся въ большихъ размѣрахъ опыты превращенія ея въ твердую пальмитиновую кислоту при помощи ѣдкаго кали, по давно извѣстной реакціи. — Параффиновая индустрія ¹⁾ съ ея цѣнными побочными продуктами, процвѣтающая въ Германіи и Шоттландіи, тоже многимъ обязана химіи. Но послѣдней остается еще разрѣшить въ этой области, равно какъ въ нефтяной промышленности, нѣкоторые вопросы, которыми до сихъ поръ заняты многіе изслѣдователи; достаточно напомнить о новѣйшихъ работахъ Марковникова, Бейльштейна и Энглера о химической природѣ горнаго масла. Эти изслѣдованія приблизили къ разрѣшенію вопросъ о происхожденіи нефти. Касательно теоретическихъ вопросовъ, относящихся къ техникѣ свѣтительныхъ матеріаловъ, каковы, напр., причины свѣченія и несвѣченія пламени, сошлемся на сказанное по этому поводу въ исторіи неорганической химіи (стр. 349).

ГОРЮЧИЕ МАТЕРИАЛЫ.

Для техники горючихъ матеріаловъ имѣли особенную важность добытыя путемъ аналитическихъ работъ свѣдѣнія какъ о составѣ самихъ матеріаловъ и ихъ продуктовъ сгаранія, такъ и о другихъ ихъ химическихъ свойствахъ. Огромное количество относящихся сюда работъ не можетъ быть перечислено здѣсь полностью; мы укажемъ лишь на основныя

¹⁾ Парафинъ, открытый (1830) Рейхенбахомъ въ древесномъ дегтѣ, получается въ настоящее время изъ бурнаго угля и изъ смолистыхъ сланцовъ.

работы Э. Рихтера и Ф. Мука¹⁾, на усовершенствованіе анализа дымовыхъ газовъ²⁾, дающаго возможность судить о ходѣ сжигательнаго процесса, на рациональныя, вызванныя химическими изслѣдованіями, нововведенія въ области отопленія, каковы генераторы и регенераторы, исторія которыхъ связана съ именами Оберто, Томаса, Лауренса и, въ особенности, Сименса. Водяной газъ, получаемый дѣйствіемъ водяного пара на накаленные угли, уже въ настоящее время имѣетъ особенное значеніе какъ горючій и вмѣстѣ съ тѣмъ свѣтильный матеріалъ, а въ будущемъ ему по всей вѣроятности предстоитъ играть еще бѣльшую роль. Техника этого газа есть именно результатъ опытовъ, выполненныхъ въ весьма маломъ масштабѣ.

Умственные соображенія, высказанныя относительно образованія каменноугольныхъ залежей и еще по сю пору совершающихся въ нихъ метаморфозъ, приобрѣли нѣкоторую опору въ изслѣдованіи состава углей и содержащихся въ нихъ газовъ. Благодаря преимущественно химическимъ изслѣдованіямъ были найдены средства къ уменьшенію опасности, угрожающей уголемамъ отъ взрыва рудничныхъ газовъ (предохранительная лампа Дэви и проч.). Старанія выдающихся химиковъ и техниковъ, направленные къ устраненію опасностей этого рода, продолжались вплоть до новѣйшаго времени. Дѣятельность такъ называемыхъ «взрывопредохранительныхъ» комиссій, посвятившихъ этому вопросу все свое вниманіе, еще у всѣхъ въ памяти.

Изъ всего вышеизложеннаго явствуетъ, что химическія изслѣдованія принесли обильную пользу всѣмъ отраслямъ техники, основаннымъ на химическихъ процессахъ, и усовершенствовали сами процессы, внося въ нихъ освѣтляющій и облагораживающій научный духъ. Здѣсь самымъ блестящимъ образомъ оправдывается изреченіе Бэкона: «*Scientia est potentia*».

¹⁾ Ср. Muck: Grundzüge und Ziele der Steinkohlenchemie (2-ое изд. 1891).

²⁾ Ср. сочиненія Винклера и Геммеля по техническому анализу газовъ, а также исторію аналитической химіи (стр. 322).

Матеріалы по исторіи химическаго обученія въ XIX вѣкѣ ¹⁾).

Еще въ началѣ нашего столѣтія чувствовался сильный недостатокъ въ тѣхъ средствахъ, которыми уже нѣсколько десятилѣтій въ самыхъ обширныхъ размѣрахъ располагають посвящающіе себя изученію химіи. Подготовительныхъ лабораторій почти вовсе не было. Химіи отводилось скромное мѣстечко въ лекціяхъ физики, минералогіи и анатоміи. Хотя въ разныхъ высшихъ учебныхъ заведеніяхъ были основаны химическія кафедры, но онѣ обыкновенно поручались преподавателямъ одной изъ названныхъ наукъ, которые соединяли ихъ воедино, такъ что химія отодвигалась на задній планъ. Химическая литература, наконецъ, была еще крайне бѣдна такими сочиненіями, которыя отражали бы въ себѣ современное состояніе науки и своевременно сообщали бы о ея новыхъ успѣхахъ.

Франція, гдѣ около конца XVІІІ вѣка все болѣе укоренялось убѣжденіе въ необходимости поощрять всѣми мѣрами подъемъ естественнонаучнаго образованія, соотвѣтственно этому, первая изъ всѣхъ странъ сдѣлала шагъ впередъ по отношенію къ развитію химическаго обученія. Химико-практическія упражненія, которыми раньше можно было заниматься исключительно въ аптекахъ, да и то не по научнымъ методамъ, а лишь по рецептамъ, стали производиться Вокеленомъ въ специально устроенной, правда, небольшой лабораторіи, превращенной имъ въ подготовительную химическую школу для стремящихся молодыхъ людей. Фуркруа, который уже раньше чрезвычайно много содѣйствовалъ подъ ему естественнонаучныхъ знаній во Франціи, своими блестящими лекціями ²⁾ способствовалъ тому, что химіи было отведено подобающее ей мѣсто въ ряду учебныхъ предметовъ. Гей-Люссакъ и Тенаръ съ конца перваго десятилѣтія нашего вѣка развивали свою химико-педагогическую дѣятельность въ лабораторіяхъ, которыя, однако, были крайне

¹⁾ Кромѣ сочиненій, указанныхъ на слѣдующихъ страницахъ, ср. трудъ Zöller'a: Die Universitäten und technischen Hochschulen и статью Валлаха въ „Die deutschen Universitäten“ Лексиса (1893), томъ II, стр. 35.

²⁾ Ср. живую характеристику этихъ лекцій, данную Pariset (Histoire de la chimie Höfer'a, т. II, стр. 557).

ограничены пространствомъ. Существенныя черты своей теперешней формы химическое обученіе въ высшихъ учебныхъ заведеніяхъ приобрѣло только со времени неизгладимой дѣятельности Либиха ¹⁾. Значеніе экспериментальныхъ лекцій, служащихъ для обучающагося введеніемъ и руководствомъ къ правильному пониманію сущности химическихъ процессовъ, признано уже съ давнихъ поръ, особенно во Франціи ²⁾. Въ германскихъ высшихъ учебныхъ заведеніяхъ въ первыя десятилѣтія нашего вѣка почти совершенно отсутствовало и это орудіе обученія; вмѣсто него господствовала такъ называемая натурфилософія, сильно тормозившая развитіе точнаго естественнонаучнаго изслѣдованія. Химія въ особенности не признавалась натурфилософами какъ наука: они низводили ее на степень экспериментаторскаго искусства.

Интересъ къ лекціямъ, сопровождаемымъ опытами, отъ которыхъ выигрывала ясность ихъ содержанія, постепенно развивался съ начала нашего столѣтія благодаря стараніямъ Дэви, подкрѣпленнымъ его необыкновеннымъ талантомъ къ проектированію и выполненію экспериментовъ, равно какъ превосходнымъ лекціямъ Гей-Люссака и Тенара. Либихъ со свойственною ему живостью охарактеризовалъ то впечатлѣніе, которое производили на него, восемнадцатилѣтняго юношу, лекціи Гей-Люссака и Тенара; изъ этой характеристики видно, что неописуемую прелесть названнымъ лекціямъ сообщали, во первыхъ, «математическій методъ, превращающій, по возможности, всякую задачу въ равенство», а затѣмъ, при крайней ясности слога, «мастерское веденіе экспериментальныхъ доказательствъ».

Извѣстно, что лекціи Марсе въ Лондонѣ побудили Берцелиуса (1812) оставить практиковавшійся имъ до тѣхъ поръ старый методъ обученія и замѣнить его экспериментальнымъ. Успѣхъ, конечно, былъ полный. Объ успѣхахъ, достигнутыхъ въ томъ же направленіи Либихомъ, Велеромъ, Бунзеномъ, Кольбе и, въ особенности, А. В. Гофманомъ, достаточно напомнить лишь мимоходомъ; ихъ эксперименты приобрѣли право гражданства всюду, гдѣ только практикуется наглядный методъ преподаванія химіи.

Практическая подготовка въ химическихъ лабораторіяхъ, въ томъ видѣ, какъ она ведется въ настоящее время, была развита Либихомъ. Введеніемъ въ лабораторіяхъ строго научнаго метода обученія былъ соз-

¹⁾ Ср. сказанное ниже, а также мало извѣстное, но достойное вниманія сочиненіе О. Л. Эрדмана: „Ueber das Studium der Chemie“ (1861). Самъ Либихъ краснорѣчиво свидѣтельствуетъ (Ber. 23, Ref. 824) о томъ, какъ онъ обязанъ своему учителю Гей-Люссаку, съ которымъ онъ совмѣстно работалъ въ юности.

²⁾ Ср. дѣятельность Руэля, описанную въ общей части книги (стр. 98, прим.).

давъ самый сильный противовѣсъ господствовавшему еще въ то время, преимущественно въ Германіи, натурфилософскому направленію, противъ котораго наиболѣе энергичнымъ образомъ возставалъ именно Либихъ, самъ на себѣ испытавшій вредное вліяніе этого направленія (ср. стр. 217). Либихъ прежде всего напиралъ на то, что центръ тяжести изученія химіи лежитъ не въ лекціяхъ, а въ практическихъ работахъ; сколько энергіи и жертвъ потрачено имъ на доказательство этого основного положенія, достаточно извѣстно ¹⁾. До него, правда, и Берцеліусъ подготовлялъ въ своей лабораторіи нѣкоторыхъ, преимущественно старшихъ учениковъ, которые впоследствии распространяли теоріи своего учителя, но истинной разработкой систематическаго преподаванія химіи мы обязаны Либиху. Онъ съ мастерскимъ умѣніемъ опредѣлялъ тотъ порядокъ, въ которомъ должны слѣдовать отдѣльныя части практическаго курса химіи: послѣдовательное изученіе качественного анализа, за нимъ—количественнаго ²⁾, далѣе—упражненія въ изготовленіи препаратовъ и, наконецъ, первые шаги къ самостоятельному изслѣдованію.

Лабораторія Либиха была источникомъ, отъ котораго съ конца третьяго десятилѣтія нашего вѣка исходили самые яркіе лучи химической науки. Либихъ первый высказалъ и ввелъ въ дѣйствіе то основное положеніе, что учащіеся, будь они фармацевты, техники, минералогіи или физиологи, должны прежде всего приобрести умѣніе толково разсуждать о химическихъ вопросахъ, должны научиться химически мыслить. Благодаря его сильному инициаторскому духу онъ въ скромныхъ рамкахъ своей лабораторіи сумѣлъ создать школу, наложившую свой отпечатокъ на всю химію послѣдующихъ десятилѣтій и плодотворно вліяющую до сихъ поръ. Выдающаяся особенность этого великаго учителя, по выраженію Кольбе ³⁾, заключалась въ томъ, что «Либихъ умѣлъ побуждать своихъ учениковъ къ самостоятельному мышленію и прививать имъ духъ науки въ то время, когда они выполняли его идеи на практикѣ».

Выдающіеся учителя химіи (Вёлеръ, Бунзенъ, Эрдманъ,

¹⁾ Ср. воспоминавія Кольбе въ Journ. pr. Chem. (2) 8, 435 и слѣд., также сочиненіе Вейриха: Beiträge zur Geschichte des chemischen Unterrichts an der Universität Giessen (1891).

²⁾ Здѣсь умѣстно напомнить о вліяніи Рем. Фрезеніуса, бывшаго ассистента Либиха, на развитіе систематическаго хода аналитическихъ операций (ср. стр. 319). Не лишено было также значенія вліяніе Вилля.

³⁾ Ср. его трудъ: Das chemische Laboratorium der Universität Marburg и т. д. (стр. 26), гдѣ особенно ясно изложены основные принципы учебнаго метода Либиха.

Кольбе, А. В. Гофманъ) работали или одновременно съ Либихомъ, или же вскорѣ послѣ него. Всѣ они усвоили себѣ существенныя основныя положенія его учебнаго метода, прибавивъ къ нимъ нѣкоторыя новыя, и развивали чрезвычайно плодотворную дѣятельность. Принципы химическаго обученія въ лабораторіяхъ какъ университетовъ, такъ и высшихъ техническихъ институтовъ, остались тѣ же до сихъ поръ.

Въ теченіе послѣдующихъ десятилѣтій при нѣмецкихъ высшихъ учебныхъ заведеніяхъ устраивались многочисленныя лабораторіи по образцу гиссенской. Касательно этихъ лабораторій, въ особенности времени ихъ возникновенія, не лишне будетъ представить нѣкоторыя данныя. Какъ недостаточно было ихъ количество въ Австріи и Пруссіи еще въ 1840 г., объ этомъ весьма ясно свидѣтельствовали Либихъ въ двухъ своихъ статьяхъ ¹⁾ о состояніи химіи въ этихъ странахъ. Даже въ Берлинѣ до тѣхъ поръ еще не было возможности изучать химію практически. Генрихъ Розе и Мичерлихъ едва были въ состояніи давать своимъ ученикамъ плавомѣрную подготовку, будучи стѣснены какъ въ пространствѣ, такъ и въ средствахъ ²⁾. Столь же плохо обстояло дѣло въ другихъ высшихъ учебныхъ заведеніяхъ Пруссіи.

Прежде нежели это печальное состояніе химіи измѣнилось къ лучшему, въ нѣкоторыхъ нѣмецкихъ институтахъ были устроены подготовительныя лабораторіи. Такъ, въ Геттингенѣ Вѣлеромъ въ тридцатыхъ годахъ была устроена лабораторія, которая въ 1860 году была перестроена и расширена; даѣе, была устроена лабораторія въ Марбургѣ, гдѣ Бунзенъ съ 1840 г. ввелъ правильную химическую практику. Лейпцигская химическая вызванная лабораторія, къ жизни Эрдманомъ ³⁾ (1843), долгое время слыла образцомъ хорошо обставленнаго учрежденія. Химическія лабораторіи въ Гейдельбергѣ, Карлсруэ, Бреславлѣ, Грейфсвальдѣ и Кенигсбергѣ были устроены лишь въ пятидесятыхъ годахъ.

¹⁾ Ann. Chem. 25, 339; 34, 97 и 355.

²⁾ Ср. А. В. Hofmann: Chemische Erinnerungen aus der Berliner Vergangenheit (1882).

³⁾ Отто Линне Эрдманъ родился въ 1804 г. въ Дрезденѣ, умеръ въ 1869 г. въ Лейпцигѣ, гдѣ состоялъ профессоромъ химіи и съ 1827 г. развивалъ чрезвычайно плодотворную дѣятельность, особенно со времени устройства имъ лабораторіи. Его богатый опытъ и выработавшіеся на основаніи этого опыта взгляды изложены имъ въ весьма интересномъ небольшомъ сочиненіи: Ueber das Studium der Chemie (1861). Его научно-литературная дѣятельность была чрезвычайно обширна: укажемъ, между прочимъ, на его Lehrbuch der Chemie и Grundriss der Waarenkunde. Въ 1828 г. онъ основалъ Journal für technische und ökonomische Chemie, который съ 1834 г. былъ преобразованъ въ Journal für praktische Chemie. Его многочисленныя экспериментальныя изслѣдованія существенно обогатили химію минеральныхъ и органическихъ тѣлъ, равно какъ химическую технологию.

Новая эра въ исторіи химическихъ учреждений наступила съ середины шестидесятихъ годовъ, когда почти одновременно были основаны, по указаніямъ А. В. Гофмана, двѣ большія лабораторіи въ Боннѣ и Берлинѣ ¹⁾ (закончены въ 1867 г.), къ которымъ въ 1868 г. присоединилась лейпцигская, перестроенная по плану Кольбе. Опытъ, приобрѣтенный при устройствѣ этихъ лабораторій и долготѣмъ пользованіи ими, впоследствии примѣнялся въ проектированіи новыхъ, еще болѣе образцовыхъ учреждений. Изъ германскихъ лабораторій, находящихся при университетахъ и техническихъ институтахъ, заслуживаютъ упоминанія слѣдующія: въ Аахенѣ (1870), Дрезденѣ (1875), Мюнхенѣ (1877), Берлинѣ (при высшемъ техническомъ училищѣ 1879), Килѣ (1880), Страсбургѣ (1885), Геттингенѣ (1888), Гейдельбергѣ (1892), Галле (1894).

Изъ множества профессоровъ, оказавшихъ глубокое вліяніе на развитіе лабораторной практики (особенно съ 1860 г.), назовемъ, кромѣ Кекуле и Байера, достигшихъ въ этомъ отношеніи особенно большихъ успѣховъ, Клауса, Эрленмейера, Э. Фишера, Фиттига, Ладенбурга, Лотара и Виктора Мейеръ, Штрекера, Вислиценуса и др.—Въ Австро-Венгріи за послѣднія два десятилѣтія тоже устроены прекрасныя лабораторіи, между которыми особенно выдаются грацкая, пештская и вѣнская.

Остальныя страны Европы по количеству и качеству учебно-химическихъ учреждений уступаютъ Германіи. Во Франціи, какъ уже упомянуто, къ началу нашего столѣтія существовали нѣкоторыя лабораторіи, гдѣ работали столь выдающіеся химики, какъ Гей-Люссакъ, Тенаръ, Дюлонгъ, Шеврель и др.; но возможность полученія химической подготовки была очень ограничена, такъ какъ эти учрежденія получали отъ государства лишь крайне скудную субсидію ²⁾. Усилія, употребленныя въ тридцатыхъ годахъ Дюма и Пелузомъ, а затѣмъ Вюртцомъ, Жераромъ и другими на основаніе учебныхъ лабораторій, не имѣли успѣха, потому что эти лица должны были устраивать все на собственные средства.

Эти неблагоприятныя обстоятельства стали измѣняться къ лучшему лишь въ новѣйшее время, послѣ того, какъ Вюртцъ (1869) въ своемъ докладѣ ³⁾ о германскихъ лабораторіяхъ, представленномъ французскому министерству народнаго просвѣщенія, особенно настаивалъ на необходи-

¹⁾ Берлинъ до тѣхъ поръ вовсе не имѣлъ обширной лабораторіи.

²⁾ По той же причинѣ и гонораръ лаборантовъ былъ весьма незначительный, именно 1,500 франковъ за восьмимѣсячный курсъ.

³⁾ „Les hautes études pratiques dans les universités allemandes“ (1870).

мости учрежденія благоустроенныхъ лабораторій для цѣлей химическаго обученія. По его словамъ, во Франціи въ то время (1869) существовало лишь одно учрежденіе такого рода, снабженное самыми необходимыми вспомогательными средствами, это, именно, лабораторія при *École normale supérieure*, находившаяся подъ руководствомъ Сень-Клеръ-Девилля. Впрочемъ, въ 1864 г. была устроена лабораторія Э. Фреми¹⁾, извѣстнымъ своими работами въ областяхъ неорганической и технической химіи. Основные принципы химическаго преподаванія, господствовавшіе въ этомъ учрежденіи, были подробно изложены Фреми во введеніи къ его химической энциклопедіи.

Въ Англіи тоже лишь съ недавняго времени замѣтно стремленіе къ устраненію недостатка въ обширныхъ и благоустроенныхъ подготовительныхъ лабораторіяхъ. Могучимъ рычагомъ въ этомъ отношеніи является все болѣе и болѣе укореняющееся убѣжденіе, что основательное научное изученіе химіи безусловно необходимо для цвѣтущаго развитія мѣстной индустріи. Первая, хотя и весьма маленькая, лабораторія въ Англіи, доставившая молодымъ людямъ возможность практически заниматься химіей, была устроена (1817) Томасомъ Томсономъ въ Глазговѣ (ср. стр. 160). Послѣ основанія института *College of chemistry* (1845), дѣятельность котораго быстро развилась подъ руководствомъ А. В. Гофмана, въ Англіи одна за другою устраивались хорошо обставленныя лабораторіи, учебный методъ которыхъ въ существенныхъ чертахъ сходится съ методомъ нѣмецкой школы.

Швейцарія, Голландія, Бельгія, Италія, Россія *), скандинавскія государства, въ особенности Сѣверная Америка,—все эти страны обла- даютъ теперь химическими учебными заведеніями, устройство и обстановка

¹⁾ Фреми умеръ въ 1894 г. въ Парижѣ, 80 лѣтъ отъ роду.

*) Въ Россіи въ настоящее время имѣются болѣе или менѣе благоустроенныя лабораторіи при всѣхъ университетахъ и высшихъ техническихъ учебныхъ заведеніяхъ. Первая по времени русская лабораторія была устроена Ломоносовымъ при академіи наукъ въ 1748 году. Химическая лабораторія при казанскомъ университетѣ основана въ тридцатыхъ годахъ и, несмотря на ея скромные размѣры, изъ нея вышли столь выдающіеся химики, какъ Зининъ, Бутлеровъ, Ковалевскій и другіе. При медицинской академіи въ Петербургѣ устроена новая лабораторія въ 1860 г., по плану Зинина. Въ семидесятыхъ годахъ В. В. Марковникову, послѣ долгихъ стараній, удалось выстроить при московскомъ университетѣ первую въ Россіи лабораторію, приспособленную не только для практическихъ занятій, но и для научныхъ изслѣдованій. Бутлеровъ въ 1870 г. устроилъ при лабораторіи петербургскаго университета отдѣленіе для специальныхъ работъ по органической химіи. Изъ остальныхъ русскихъ лабораторій, по программѣ практическихъ занятій, ближе всего подходитъ къ типу „лихосовскихъ“ химическая лабораторія при рижскомъ политехническомъ институтѣ.

которыхъ болѣе или менѣе соотвѣтствуютъ повышеннымъ требованіямъ новаго времени.

Стремленіе химіи къ спеціализаціи и связанному съ нею раздѣленію труда выразилось также въ устройствѣ такихъ лабораторій, которыя соотвѣтствуютъ исключительно опредѣленнымъ цѣлямъ. Такъ, напр., вызваны къ жизни учрежденія, въ которыхъ производятся химико физическія, агрокультурно-химическія, техническія, химико-физиологическія, фармакологическія и гигиеническія изслѣдованія. Теперь учащіяся имѣютъ полную возможность дополнять и совершенствовать свои химическія познанія по всѣмъ отраслямъ науки. Это обстоятельство пріобрѣтаетъ особенное значеніе въ сравненіи съ тѣмъ, что было лишь нѣсколько десятилѣтій назадъ.

Улучшенія, намѣченныя и достигнутыя въ устройствѣ лабораторій за послѣднія десятилѣтія, касаются прежде всего тѣхъ приспособленій, которыми обуславливается обильный притокъ воздуха и свѣта. Далѣе, увеличено количество и улучшено качество тѣхъ вспомогательныхъ средствъ, которыя служатъ для выполненія химическихъ операций всякаго рода: достаточно напомнить о вытѣсненіи угольнаго пламени газовымъ, чему главнымъ образомъ содѣйствовалъ Бунзенъ устройствомъ газовой горѣлки. Усовершенствованы вся посуда химика, всѣ химическія аппараты, каковы точныя вѣсы, фильтровальныя и дестилляціонныя приспособленія, нагревательные приборы, аппараты для нагреванія подъ повышеннымъ и пониженнымъ давленіемъ, измѣрительные инструменты и проч. ¹⁾ Достигнуты также весьма важныя облегченія въ препаративномъ дѣлѣ, частью путемъ улучшенія способовъ приготовленія препаратовъ, частью же возможностью получать ихъ готовыми въ продажѣ въ безукоризненно чистомъ видѣ. Стоитъ только вспомнить о той неимоверной трудности,

¹⁾ Здѣсь не лишне будетъ привести нѣкоторыя подробности, какъ введеніе водно-воздушнаго насоса (Бунзенъ 1868), водноструйнаго насоса для фильтраціи и эвакуированія (Арцбергеръ, Жулковскій и др.), дестилляціи подъ сильно уменьшеннымъ давленіемъ (Диттмаръ-Аншютцъ). Дестилляціонный методъ былъ улучшенъ введеніемъ либиховскаго холодильника. Обратный холодильникъ впервые примѣненъ, кажется, Кольбе и Франкляндомъ (1847). Водяная баня, введенная Берцеліусомъ, была улучшена Фрезеніусомъ, Бунзеномъ, Кекуле и другими, снабдивъ ея приспособленіями для удержанія воды на постоянномъ уровнѣ. Напомнимъ также о введеніи газовыхъ регуляторовъ, имѣющихъ цѣлье поддержаніе равномерной температуры; заслуга ихъ устройства главнымъ образомъ принадлежитъ Бунзену. Каучуковыя трубы впервые введены во всеобщее употребленіе, кажется, Берцеліусомъ. Первое примѣненіе припаянныхъ трубокъ, съ цѣлью достиженія химическихъ реакцій подъ повышеннымъ давленіемъ, мы встрѣчаемъ въ изслѣдованіи Вёлера и Либиха о производныхъ мочевоы кислоты.

съ какою 60—70 лѣтъ назадъ было сопряжено получение даже наиболѣ простыхъ реактивовъ, чтобы надлежащимъ образомъ оцѣнить успѣхи, достигнутые въ этомъ отношеніи. Берцеліусъ, напр., былъ вынужденъ собственными средствами готовить кровяную соль, минеральныя кислоты, спиртъ и проч.; вся его лабораторія вообще была обставлена крайне незатѣйливо. Самыя ничтожныя средства, считающіяся теперь первою необходимостью, въ то время почти совершенно отсутствовали.

ХИМИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА.

Въ новое время чрезвычайно увеличилось также количество учебниковъ, руководствъ и періодическихъ изданій, облегчающихъ изученіе химіи. Прототипомъ первыхъ учебниковъ химіи долгое время служилъ *Traité de chimie* Лавуазье, по образцу котораго былъ составленъ цѣлый рядъ послѣдующихъ учебниковъ (Гиртаннера, Грина, Томсона и др.). Появившійся въслѣдствіи обширный учебникъ Берцеліуса, переведенный и на другіе языки, получилъ необыкновенно широкое распространеніе и чрезвычайномъ образомъ способствовалъ расширенію химическихъ знаній. Этотъ широко задуманный и выполненный трудъ оказалъ руководящее вліяніе на послѣдовавшіе за нимъ учебники въ отношеніи распредѣленія богатаго химическаго матеріала. Изъ этихъ учебниковъ заслуживаютъ упоминанія слѣдующіе: *Traité de Chimie élémentaire* Тенара, *Lehrbuch der Chemie* Мичерлиха, *Organische Chemie* Либиха, *Grundriss der Chemie* Велера (изъ него выработался въслѣдствіи чрезвычайно распространенный учебникъ Р. Фиттига того же названія), *Cours élémentaire de chimie* Реньо (этимъ трудомъ пользовался Штрекеръ при составленіи своего краткаго учебника химіи) и *Elements of chemistry* Грэема. Последнее изъ названныхъ сочиненій въслѣдствіи было переработано и расширено Отто при сотрудничествѣ Г. Кольбе, Г. Коппа, Буффа и Замминера, изъ которыхъ первый разработалъ органическую часть, второй—теоретическую, а послѣдніе два—физико-химическую. *Traité de chimie organique* Жерара (1853—1856) сильно содѣйствовалъ распространенію теоріи типовъ, подобно тому, какъ сочиненіе Кекуле, начатое печатаніемъ вскорѣ послѣ появленія труда Жерара, содѣйствовало дальнѣйшей разработкѣ типическихъ воззрѣній, а второй томъ того же сочиненія послужилъ къ упроченію структурной теоріи. Перечень многочисленныхъ учебниковъ, издававшихся послѣ вышеуказанныхъ, представляется излишнимъ, такъ какъ они, принадлежа новѣйшему времени, достаточно извѣстны всякому. Замѣтимъ лишь, что въ послѣднее время пополненъ чувствительный пробѣлъ въ

научно-учебной литературѣ изданіемъ учебниковъ по теоретической и физической химіи В. Оствальда и Горстмана. Трудъ Л. Мейера: *Die modernen Theorien* существенно способствовалъ оживленію интереса къ теоретической химіи.—Учебники технической и физиологической химіи были уже указаны выше.

Не было также недостатка въ химическихъ энциклопедіяхъ, начало которымъ было положено удачнымъ опытомъ Либиха, издавшаго *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie* (1837) при сотрудничествѣ Вёлера и Поггендорфа. За этимъ изданіемъ послѣдовали англійскіе и французскіе словари, составленные по тому же плану; таковы: *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* Вюртца и англійскій химическій словарь Уаттса. Далѣе напомнимъ объ *Encyclopédie de chimie*, изданной по инициативѣ Фреми,—и изданіи Ладенбурга: *Handwörterbuch der Chemie*.

Изъ химическихъ руководствъ, составляющихъ переходъ отъ учебниковъ къ энциклопедіямъ, вниманіемъ современниковъ заслуженно пользовалось основательное руководство Л. Гмелина. Въ руководствѣ по органической химіи Бейльштейна, недавно появившемся третьимъ изданіемъ, съ мастерскою тщательностью собранъ и изложенъ весь почти необъятный матеріалъ, накопившійся въ этой области. Въ неорганической химіи ту же цѣль преслѣдуетъ руководство Даммера.

Наибольшее вліяніе на распространеніе и углубленіе химическихъ знаній оказали періодическія изданія, количество которыхъ съ начала нашего вѣка все болѣе возрастаетъ. О состояніи химической литературы этого рода въ концѣ прошлаго столѣтія мы уже вкратцѣ сообщали въ общей части настоящей книги (стр. 146 и 149). Въ Германіи важнѣйшія химическія изслѣдованія, начиная съ третьяго десятилѣтія нашего вѣка, помѣщались въ изданіи Поггендорфа *Annalen der Physik und Chemie*, а также въ журналѣ *Annalen der Chemie und Pharmacie*, издававшемся Либихомъ, къ которому впоследствии присоединился Вёлеръ¹⁾. Послѣдній изъ названныхъ журналовъ въ скоромъ времени сталъ центральнымъ химическимъ органомъ, въ которомъ живо обсуждались всѣ стоявшіе на очереди экспериментальные и умозрительные вопросы химіи; да и въ самомъ дѣлѣ, никто кромѣ Либиха не былъ призванъ столь глубоко проникаться этими вопросами.

Во Франціи наибольшую извѣстность приобрѣлъ журналъ *Annales de Chimie*, основанный въ революціонномъ 1789 году Лавуазье, Фуркруа и Бертолле. Съ 1816 г. этотъ журналъ сталъ издаваться

¹⁾ До 1839 г. этотъ журналъ назывался *Annalen der Pharmacie*.

Гей-Люссакомъ и Араго подъ названіемъ *Annales de Chimie et Physique*, и помѣщаль у себя почти все выдающіяся экспериментальныя изслѣдованія французскихъ химиковъ. Еженедѣльный журналъ *Comptes rendus*, издаваемый Французскою академіей съ 1835 года, заключаетъ среди своихъ многочисленныхъ статей сравнительно лишь немногіе и краткіе доклады о химическихъ опытахъ.

Въ Англии въ теченіе первыхъ четырехъ десятилѣтій настоящаго вѣка статьи химическаго содержанія помѣщались частью въ запискахъ ученыхъ обществъ (напр. *Philosophical Transactions* и др.), частью же во вновь основанныхъ журналахъ, каковы, напр., *Philosophical Journal* Никольсона и *Annals of Philosophy* Томсона (впослѣдствіи этотъ журналъ перешелъ къ Филлипу). Начиная же съ сороковыхъ годовъ главнымъ органомъ научно-химическихъ интересовъ въ Англии является *Journal of the chemical society*.

Другія европейскія страны и Сѣверо-Американскіе Штаты также не отстали въ изданіи журналовъ. По мѣрѣ того, какъ химія пріобрѣтала въ нихъ все большія права гражданства, постепенно возрастало и количество посвященныхъ ей періодическихъ изданій. Эти изданія большей частью находились и находятся въ связи съ учеными корпораціями, академіями и химическими обществами; такъ, именно, обстоитъ дѣло въ Австріи, Италіи, Голландіи, Бельгіи, Швейцаріи, Россіи *). Румыніи, скандинавскихъ государствахъ и, наконецъ, въ Сѣверной Америкѣ. Въ Германіи, которая, благодаря цвѣтущему состоянію въ ней учебно-химическаго дѣла, стала главнымъ фокусомъ химическихъ интересовъ, къ вышеназваннымъ старѣйшимъ изданіямъ съ теченіемъ времени присоединились новыя, поставившія себѣ задачей публикованіе статей чисто-химическаго содержанія. Изъ нихъ назовемъ *Journal für praktische Chemie*, основанный О. Л. Эрдманомъ (въ 1870 г. онъ перешелъ къ Кольбе, а съ 1885 года издается Э. фонъ-Мейеромъ) и, въ особенности, издающіеся со времени основанія нѣмецкаго химическаго общества *Bericht's* этого общества; это изданіе старается заключать въ себѣ все, что создается въ области химіи, частью въ оригинальныхъ сообщеніяхъ, частью же въ извлеченіяхъ. Укажемъ далѣе на *Kritische Zeitschrift*, позднѣе переименованную въ *Zeitschrift für Chemie*, въ которой участвовали Кекуле, Эрленмейеръ, Фиттигъ, Бейльштейнъ и другіе; критическимъ разборомъ спорныхъ химическихъ вопросовъ это изданіе немало способствовало выясненію этихъ вопросовъ.

*) Въ Россіи центральнымъ органомъ научно-химическихъ вопросовъ является „Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества“, издаваемый въ Петербургѣ съ 1869 года подъ редакціей Н. А. Меншуткина.

Наконецъ, заслуживаетъ еще упоминанія *Chemisches Centralblatt* какъ органъ, дающій краткія сообщенія по всеѣмъ областямъ химіи. Остается еще упомянуть о ежегодникахъ, имѣющихъ цѣлью резюмирование годичныхъ успѣховъ химіи и родственныхъ ей отраслей науки. Ежегодники Берцеліуса, издававшіеся съ 1821 до 1847 г., представляются единственными въ своемъ родѣ. Для того, кто желаетъ подробнѣе ознакомиться съ развитіемъ химіи за эти годы, они составляютъ положительную необходимость. Ежегодники, издававшіеся Либихомъ сообща съ другими учеными, въ особенности же издаваемые нынѣ какъ продолженіе либиховскихъ, потому не могутъ быть сравнимы съ изданіями Берцеліуса, что новые ежегодники ограничиваются исключительно реферирующею дѣятельностью. *Jahrbuch der Chemie*, издающійся съ 1891 г. Рихардомъ Мейеромъ въ союзѣ съ другими специалистами, имѣетъ цѣлью коротко и быстро сообщать о новѣйшихъ успѣхахъ чистой и прикладной химіи.

Что касается критики, пользы которой какъ фермента и корректива никто не станетъ отрицать, то приходится отмѣтить, что она въ химической литературѣ новѣйшаго времени, за рѣдкими исключеніями, кажется затерявшейся или по крайней мѣрѣ дремлющей. А между тѣмъ не подлежитъ сомнѣнію, что суровое критическое отношеніе, которое выказывали Берцеліусъ и Либихъ, а позднѣе Кольбе къ замѣчавшимся по временамъ недостаткамъ химическаго изслѣдованія, дѣйствовало не разрушающимъ, а скорѣе разъясняющимъ образомъ даже и въ тѣхъ случаяхъ, когда замѣчанія этихъ критиковъ принимали острый полемическій характеръ и понимались противной стороною какъ выраженіе личной неприязни.

Великіе учителя химіи часто указывали на пользу тщательнаго изученія хорошихъ оригинальныхъ работъ. Такія работы даютъ наилучшую возможность вникать въ ходъ мыслей автора; онѣ развиваютъ въ читателѣ историческій духъ, побуждаютъ къ критикѣ и соревнованію. Поэтому такія статьи должны быть разсматриваемы какъ прекрасные литературные источники при изученіи химіи. Ихъ дѣйствіе должно быть высоко цѣнно и со стороны стилистической. Эррманъ весьма удачно высказывается по этому поводу въ своемъ уже цитированномъ сочиненіи (стр. 60) слѣдующимъ образомъ: «Пользуясь этими источниками, учащійся одновременно съ наукой изучаетъ и надлежащую форму изложенія научныхъ результатовъ, пріобрѣтаетъ умѣніе отличать существенное отъ несущественнаго и излагать существенное столь сжато и тѣмъ не менѣе настолько полно, чтобы не было недостатка ни въ одномъ элементѣ, необходимомъ для уясненія дѣла».

Именной указатель.

А.

Абель 467, 468.
Абуказесь 26.
Августинъ 460.
Авензоаръ 26.
Аверргоесъ 26.
Авиценна 26, 57.
Авогадро 177—178.
Агрикола 3, 39, 49, 56, **69—70**, 72, 73, 77, 78.
Алашъ 368.
Аллавиъ (Allihn) 471.
Альбертъ Магнусъ 26, **27**, 39, 47, 114.
Альгаротусъ 78.
Аммермюллеръ 409.
Амшеръ 343.
Анаксименъ 6.
Андерсонъ 395, 400.
Аншюттъ 361, 488.
Араго 412, 491.
Аристотель 5, 6 и сл. 13, 18.
Армстронгъ 477.
Ариальдъ Вилланованусъ 26, **28**, 29, 33, 37.
Аронтеймъ 378.
Арпие 363.
Аррениусъ 414, 415, 429.
Арфведзонъ 334.
Архимедъ 11.
Арибергеръ 488.
Ауверсъ 297, 381, 415.
Ахардъ 472.
Ахъ 356.

Б.

Базиліусъ Валентинусъ **30—32**, 33, 35, 40,
41, 43, 44, 45, 46, 48, 77, 123.
Байенъ 147.
Байеръ Ад. (v. Вaeуer) 284, 289, **292**, 296,
299—300, 302, 357, 358, 359, 365, 371,
374, 387, 396, 400, **442**, 476, 477, 486.

Байеръ К. (Beyer) 397.
Баларъ 331, 343, 350, 367, 466.
Бальмеръ 409.
Бамбергеръ 300, 358, 386, 389, 390, 394, 397.
Бандровскій 365.
Банкрофтъ 122.
Барн. де—450.
Баррьеръ 342.
Бауманъ 361, 371, 382.
Беланъ 183, 434.
Бейльштейнъ С. О. 224, **377**, 480, 490, 491.
Беккерель 411, 436.
Бекманъ 283, 297, 380, 415.
Бектонъ (Buckton) 382.
Бергманъ 93, 99, **103**, 106, 107, 113, 114,
115, 116, 117, 119, 120, 121, 149, 204,
317, 318, 337, 342, 423 и сл., 432.
Беренъ 283, 381, 386.
Берлинъ 338.
Бернваръ. Клодъ 445, 448.
Бернгардъ (изъ Тревиго) 30.
Бернсенъ 387, 476.
Бернулли 408.
Бертело 33, 270, 345, 357, 361, **420**, 427, 469.
Бертолле 115, 139, 142, **144**, 154, 155, 197,
323, 346, 391, 392, 423 и сл., 465, 490.
Бертранъ 479.
Бертье 436.
Берцелиусъ 3, 119, 150, 160, 161, 163, 167,
168—176, 178—181, 182, 184—186, 187,
189—196, 198—199, 200, 203, 204—212,
227, 228, 230, 232—235, 238, 244, 315,
316, 318, 319, 325, 329, 330, 331, 332,
333, 334, 335, 337, 358, 339, 340, 342,
343, 345, 346, 348, 349, 351, 352, 353,
355, 363, 391, 416, 417, 431, 432, 433,
473, 483, 484, 488, 489, 492.
Бессонъ 349.
Беттендорфъ 337.
Бёттгеръ 53.
Бёттгеръ Руд. 468.

Бёттингеръ 47.
 Бёттихеръ 476.
 Бехеръ 90—91, 110, 111.
 Бешамъ 366.
 Бибра 219, 444.
 Биддеръ 446, 449.
 Бирингвичю 70, 72.
 Бишофъ Г. 436.
 Бишофъ К. 470.
 Бишоффъ 447, 449.
 Бишоффъ К. А. 296, 363.
 Био 165, 412.
 Бладень 401.
 Блау 399.
 Блезь-де-Вижиньеръ 80.
 Бломстрандъ 195, **281**, 320, 339, 352, 353, 389, 426, 435.
 Блохманъ 349.
 Благденъ 137, 414.
 Блэкъ 93, **99—100**, 106, 107, 119, 125, 149.
 Боергаве (Boerhave) 50, 93, **94—95**, 110, 112, 113, 114.
 Болль 3, 20, 50, 68, 76, 83, **85—88**, 106, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 117, 119, 120, 121, 122, 124, 127, 323.
 Бокориъ 443.
 Боллей 458.
 Боме 115, 126.
 Бомонъ (Beaumont) 446.
 Бонсдорффъ 435.
 Бордъ 135.
 Брандтъ 124.
 Брандъ 124.
 Брефельдъ 450.
 Брѣшь (Brush) 435.
 Бригеръ 452.
 Бриссонъ 126.
 Бродъ 219, 367.
 Бромейзъ 362.
 Броунъ (Brown) 471.
 Брюкке 414, 444, 445, 446, 448.
 Брюль 412, 420.
 Брюстеръ (Brewster) 412.
 Буда 7.
 Буллей 209, 409.
 Бунзень **215**, 267, 316, 320, 321, 322, 334, 335, 336, 340, 343, 348, 350, 355, 387, 408, 411, 422, 435, 436, 458, 467, 483, 484, 485, 488.
 Бурденъ 98.
 Буссенго (Boussingault) 226, **440**, 441.
 Бутлеровъ А. М. 262, 276, **277—278**, 284, 285, 357, 360.
 Буффъ Г. Л. 219, 270, 489.
 Бухгольцъ 147, 432, 455.
 Бэло, Роджеръ 26, **27—28**, 37.
 Балонъ Ф. 84.
 Бюффовъ 116.
 Бюхнеръ 469.

В.

Вааге 427 и сл.
 Вагенманъ 474.
 Вагнеръ П. 459.
 Вагнеръ Р. 372, 458.
 Вакерродеръ 345.
 Валентинеръ 466.
 Валерій Кордъ 81.
 Валахъ 359, 387, 479.
 Вальденъ 416.
 Вантъ-Гоффъ 295, 311, 412, 413, 414, 430.
 Ванъ-деръ-Ваальсъ 408.
 Ванъ-Гельмонтъ 3, 49, 51, 55, **62—66**, 73, 79, 106, 323, 467.
 Ванъ-Марумъ 333.
 Ванъ-Минзихтъ 60, 61, 80.
 Варрентраппъ 219, 325, 362.
 Веберъ 411.
 Веберъ Р. 345, 462.
 Веддиге 394, 397.
 Велдвудъ 470.
 Вейдль 292, 396.
 Вейрихъ 218.
 Вейдъ 169, 171, 207, 209, 210, 221, **223—225**, 228, 319, 325, 334, 335, 336, 345, 350, 351, 355, 366, 369, 376, 381, 391, 434, 436, 447, 469, 483, 484, 485, 489, 490.
 Вельдонъ 465.
 Вельтеръ 344.
 Венцель 151, 317.
 Вергюанъ 475.
 Вернеръ А. 283, 297.
 Вернеръ А. Г. 432.
 Веструмъ 147, 432, 455.
 Виглебъ 147, 432.
 Видеманъ 397, 416, 417.
 Видманъ 397.
 Вилль 219, 325, 373, **376**, 484.
 Вилльгеродтъ 378.
 Вилліамсонъ 219, 236, **246**, 247, 248, 249, 269, 270, 279, 356, 360, 361, 372, 428.
 Вилліамсъ 395.
 Вильгельми 413, 430.
 Вильфартъ 441.
 Винкельманъ 411.
 Винклеръ К. 320, 322, 335, 336, 337, **338**, 339, 435, 462, 463, 470.
 Винтеръ 342.
 Вислиненъ В. 347, 366, 373, 374.
 Вислиненъ I. **294**, 295, 296, 302, 368, 413, 447, 486.
 Витрувій 13.
 Виттихъ 446.
 Виттъ 388, 476, 477.
 Вихельгаузъ 478.
 Вогеленъ **146**, 177, 218, 315, 317, 319, 321, 329, 335, 337, 349, 432, 482.
 Волластонъ **161**, 164, **339**, 340.
 Волъта 120.

Вольфф Л. 397.
 Вольфф Э. 441.
 Вроблевский 407.
 Врэй (Wray) 127.
 Вуа (Voigt) 394.
 Вуа (Voit) 446, 447, 448, 449.
 Вюртц 219, 236, **244**, 245, 246, 248, 253,
 256, 270, 271, 279, 280, 285, 304, 348,
 356, 357, 361, 362, 367, 385, 386, 393,
 407, 434, 451, 486, 490.
 Вы инеградский 396, 398.

Г.

Гаарманъ 376.
 Габриель 397.
 Гагенъ 128, 455.
 Гадолинъ 336, 432.
 Газенбахъ 346.
 Гайтингеръ 399.
 Галесъ 106, 107.
 Гаммарстенъ 445, 447.
 Ганзенъ 451.
 Гантчъ 297, 300, 351, 389, 390, 396, 401.
 Ганъ 104, 119, 121, 124, 125, 150, 432.
 Гарди 399.
 Гарнакъ 445.
 Гатерманъ 348, 370.
 Гатшетъ 149, 339.
 Гауеръ 353, 435.
 Гаусманъ 316, 434.
 Геберъ (Дшафаръ) 25, 76.
 Гееренъ 468.
 Гей-Люссака 150, 153, **164 - 166**, 176—178,
 182, 187, 197, 198, 199, 201, 204, 205,
 207, 218, 228, 321, 322, 325, 329, 331,
 332, 343, 344, 346, 347, 348, 350, 351,
 355, 391, 405, 436, 462, 466, 479, 482,
 483, 491.
 Гейманъ 349.
 Гейнтцъ 362, 444, 447, 469.
 Гейтеръ 223, 302, 365.
 Геленъ 346.
 Гелло 122.
 Гельригель 441.
 Гельбигъ 464.
 Гельвешъ 51.
 Гельмгольцъ 448.
 Гемпель 322.
 Геннебергъ 219, 223, 441.
 Генвелъ 361.
 Геннинггеръ 446.
 Генохъ 21.
 Генри 149, 282, 322, 346, 407.
 Гентъ, Стерри 248.
 Геральдъ 23.
 Герпатия 408, 409.
 Герландъ 353.
 Германъ 435.
 Гермштедтъ 104, 147, 455, 458, 472.

Гермесь Трисмегастосъ 22.
 Геронъ 471.
 Гертеръ 446.
 Гессъ 325.
 Гессъ Г. 419.
 Гетлингъ 315.
 Гиббсъ 320, 351.
 Гиггинсъ 162.
 Гизингеръ 169, 189.
 Гиллебрандъ 341,
 Гилль 400.
 Гильбертъ 441.
 Гинсбергъ 397.
 Гиртаннеръ 147, 489.
 Гитторфъ 333, 334, 416, 418.
 Гиедьмъ 338.
 Гиерне 121.
 Гладстонъ 412, 427.
 Глазеръ 128, 365.
 Глауберъ 50, 55, 69, **71—72**, 74, 75, 76, 77,
 78, 79, 80, 114.
 Гловеръ 462.
 Гмелинъ К. Г. 334.
 Гмелинъ Л. 187, 201, 205, 230, 240, 306, 351,
 391, 490.
 Гмелинъ Хр. 169, 434, 469.
 Говардъ 472.
 Гои 135, 152, 432.
 Гольдшмидтъ 388, 399.
 Гольтъ 365.
 Гомбергъ 50, **89—90**, 119, 151.
 Гопе 335.
 Гоппе-Зейлеръ 445, 446, 447, 451, 452.
 Горе 345.
 Горстманъ 407, 430, 496.
 Горунъ-Безанезъ 446.
 Готфейль 436.
 Готье 393, 452.
 Гофманъ А. В. 145, 219, 222, 235, 236, 244,
245—246, 356, 361, 370, 382, 383, 384,
 385, 387, 388, 392, 393, 394, 396, 398,
 399, 405, 474, 475, 483, 485, 487.
 Гофманъ Фр-цъ 449.
 Гофманъ К. Б. 12, 13, 15.
 Гофмейстеръ 446.
 Гоффманъ Р. 367, 469.
 Гоффманъ Фриар. 93, **94**, 117, 118, 125, 126.
 Гривъ (Grew) 128.
 Гриво 368, 386.
 Гринъ (Gren) 489.
 Грисъ 263, 379, 385, **388—389**, 476.
 Гро 353.
 Гротъ П. 417.
 Грунеръ 458.
 Грэбъ 292, 300, 358, 373, 396, 475.
 Грэмъ (Graham) 201, 340, 347, 391, 414, 459.
 Грюнебергъ 466—467.
 Гуарени 452.
 Гузманъ 326, 452.
 Гуль (Hooke) 110.

Гуларь 129.
 Гужельбергеръ 464, 469.
 Гульдбергъ 427 и сл.
 Гумбольдтъ Ал. 148, 177, 218, 225.
 Густавсонъ 357.
 Гутцайтъ 363.
 Губнеръ 224.
 Гюнтонъ-де-Морво 110, 135, 139, 142, 143—144.
 Гюме 469.
 Гюфиеръ 446, 451.

Д.

Дегерръ 421.
 Даятонъ 3, 150, 154, 155, 156—160, 177,
 204, 323, 324, 407.
 Даммеръ 490.
 Давиель 200.
 Деберейнеръ 206, 306, 344, 363, 369, 400,
 474.
 Дебнеръ 397, 475.
 Дебрь 340, 352, 407, 436, 460.
 Дею 362, 370, 467.
 Девиль, Севъ-Клеръ 340, 346, 348, 406, 411,
 435, 436, 460, 487.
 Дегеронъ 441.
 Дезоръ 349, 462.
 Девуазиль 321.
 Деларивъ 333, 460.
 Делитчъ 391.
 Дельгуйаръ 338.
 Дель-Рю 339.
 Де-Ларъ 376.
 Демюаритъ 6, 8.
 Денштедтъ 400.
 Деронъ (Derosne) 472
 Дессонъ 368, 447.
 Джоуль 408.
 Диксонъ (Deacon) 465.
 Дисбахъ 122.
 Дитрихъ 441.
 Дитмаръ 343, 488.
 Диосворидъ 5, 10, 14, 16, 23, 43, 46.
 Добре (Daubrée) 436.
 Домбаль (Dombasle) 439.
 Драгендорффъ 326, 452.
 Дреббель 78.
 Дрексель 363, 392, 445.
 Драшеръ 422.
 Дъви 150, 162—164, 177, 189—190, 196,
 197, 198, 199, 200, 329, 330, 331, 332,
 335, 343, 344, 346, 347, 348, 349, 350,
 392, 418, 481, 483.
 Дэль (Dale) 412.
 Дюбрефо 472.
 Дюгамель-де-Монсо 97—98, 113, 120, 121,
 123, 125.
 Дюлонгъ 181, 199—200, 218, 343, 346, 347,
 348, 486.
 Дюма 167, 186—187, 209, 212, 213, 214,
 225—227, 228—229, 230—232, 237, 238.

249, 266, 305, 306, 318, 325, 332, 334,
 335, 338, 355, 360, 361, 367, 377, 379,
 392, 405, 409, 458, 464, 486.
 Дюпа 364.
 Дюрингъ 411.
 Дюроше 436.
 Дютроше 442.

Ж.

Жанжамбръ 147, 346.
 Жели 345.
 Жераръ 219, 230, 233, 235, 236—237,
 238—244, 248—253, 254, 270, 271, 276,
 279, 356, 362, 366, 367, 379, 380, 395,
 486, 489.
 Жоли 340.
 Жоффруа (старшій) 52, 97, 113, 114, 128.
 Жоффруа (младшій) 97.
 Жулковскій 488.

З.

Заллеръ 470.
 Завиень А. М. 364—365, 383.
 Завъ 442, 444.
 Заля 49, 55, 66, 73, 77, 79.
 Зампнеръ 489.
 Зандбергеръ 435.
 Зандмейеръ 879.
 Заттлеръ 461.
 Зегеръ 470.
 Зеибекъ 335, 412.
 Зейбертъ 340.
 Земмеръ 479.
 Зеннеръ 49, 66.
 Зефштрёмъ 339.
 Зильберманъ 419.
 Зинниъ Н. Н. 384, 388.
 Зосима (изъ Нанюблиса) 21, 23.

И.

Иженъ-Гуссъ 438, 442.
 Исаакъ Голландусъ 30, 35.
 Итнеръ 391.

I.

Иергенсонъ 352, 353.
 Юлли 414.

К.

Кавенишъ 93, 99, 100—101, 107, 120, 125,
 138, 139, 322.
 Кагуръ 360, 361, 366, 387, 407, 411.
 Каetano 52.
 Калистро 52.
 Калле 383.
 Кальете 407.
 Кальмельс 399.
 Кавишицаро 276, 360, 392.

- Канонниковъ 412.
 Каньярь-де-Лагуръ 450.
 Карлашъ 189.
 Кармаршъ 458.
 Каро 388, 476.
 Кароли 467, 468.
 Карстаньенъ 394.
 Карстенъ 409.
 Квинке 413.
 Кейзеръ (Keiser) 322.
 Кейзеръ (Keyser) 340.
 Кекуле 254, 255, 271—272, 274—276,
 280—288, 292, 300, 356, 362, 364, 367,
 368, 377, 381, 388, 394, 486, 488, 491.
 Кемпе 352.
 Кенигсъ 300, 396, 398.
 Кеннгъ 327.
 Керль 458.
 Кернеръ 289, 292, 395.
 Киліани 374.
 Кирвалъ 107, 139, 149, 432.
 Кирхгоффъ Г. С. К. 471.
 Кирхгоффъ Густ. 316, 408.
 Кизельвъ 326.
 Клазонъ 382, 383, 391, 394.
 Клайсенъ 300, 366, 371, 373, 374, 399, 401.
 Клапротъ 147—149, 315, 317, 319, 329, 332,
 335, 337, 338.
 Кларъ 347.
 Класенъ 320.
 Клаузиусъ 408, 428.
 Клаусъ Ал. 285, 288—289, 297, 372, 381,
 397, 486.
 Клаусъ К. Э. 340.
 Клеманъ 349, 462.
 Клоезъ 392, 393.
 Клявъ 353.
 Кнаппъ 334, 458, 469, 471, 478.
 Кнехтъ 477.
 Кнопъ 223, 441.
 Кнорре 352.
 Кнорръ 300, 401.
 Кобертъ 452.
 Кольбе 219, 223, 236, 253, 256—265, 267,
 271, 272, 279, 280, 281, 284, 285, 298,
 355, 356, 360, 363, 367, 368, 369, 380,
 382, 392, 393, 453, 479, 485, 486, 488,
 489, 491, 492.
 Кольраушъ 414, 416.
 Кожь 373.
 Конраль 363, 373.
 Коппе, де— 311, 414.
 Коппъ Г. 4, 153, 250, 310, 404, 409, 410,
 411, 417, 489.
 Коппъ Э. 468.
 Конферъ 325.
 Коуперъ 274—276, 279, 285.
 Крафтсъ 357, 365, 372.
 Краффтъ 363, 394.
 Кремеръ 306.
 Крёнигъ 408.
 Крамеръ 358.
 Бродль 60, 61, 80.
 Крошштедтъ 119, 124, 432.
 Круусъ 310, 336.
 Крюгеръ 282.
 Крюссъ 305, 336, 337, 352, 353.
 Кузенъ 139.
 Кукъ (Сооке) 332.
 Кундаль 60, 90, 120, 121, 122, 124, 127,
 128, 129, 151.
 Купье 475.
 Куртуа 331, 461.
 Куршусъ 347, 389, 390, 401.
 Кюльцъ 448.
 Кюне 445, 446.
 Кютцингъ 450.
 Кэй 270.
 Кэне 212.
- Д.
- Дааръ 294.
 Дабиллярверъ 400.
 Давуазье З. 4, 52, 98, 100, 107, 108, 111,
 112, 126, 131, 132, 133—143, 197, 198,
 204, 205, 317, 322, 323, 324, 329, 330,
 332, 333, 360, 418, 419, 438, 450, 489,
 490.
 Даденбургъ 288, 292, 300, 396, 398, 486, 490.
 Лайтфутъ (Lightfoot) 475.
 Лампадусъ 315, 349, 432, 472.
 Лангауа 345.
 Ландольтъ 387, 412.
 Лангасъ 134, 139, 418, 419,
 Лассанъ 323.
 Лауренсъ 481.
 Лаутерманъ 367.
 Лаутъ 475.
 Ле-Бель 295, 412.
 Леббокъ 150.
 Лебланъ 123, 439, 463.
 Леви, Мишель 436, 437.
 Левингъ 331, 381, 382, 387.
 Левъ Африканскій 41.
 Левъ 443.
 Лейбницъ 84.
 Лейнауфъ 469.
 Лейксъ 445.
 Лекзъръ 461.
 Леколь-де-Буабодранъ 336, 409.
 Лекоръ 30.
 Леханъ 441, 445, 446, 447.
 Лемери 77, 80, 89, 111, 115, 116, 128, 151,
 203.
 Ленгъ 468.
 Ленцъ 416.
 Лерхъ 373, 447.
 Лефевръ 111.
 Лея (Lea) 334.
 Лилавій 48, 49, 55, 60, 61—62, 72, 73, 75,
 77, 78, 80.

Лвбень 361, 363, 399.
 Либерманъ 300, 357, 358, 365, 373, 475.
 Лябихъ 187, 201—203, 207, 208, 209—215,
 216—223, 225, 226, 230, 233, 235, 238,
 244, 253, 266, 320, 321, 325, 347, 351,
 355, 361, 362, 366, 369, 370, 372, 376,
 379, 381, 391, 392, 394, 438, 439, 440
 и сл., 447, 448, 450, 451, 486, 473, 483
 и сл., 489, 490, 492.
 Лимприхтъ 224, 370, 400.
 Линде 407.
 Линьк 467.
 Линнеманъ 410.
 Липманъ 374, 473.
 Листеръ 453.
 Литцлеръ 470.
 Лихти 352.
 Ломмель 442.
 Лонгъ 416.
 Лорага 127.
 Лоранъ 229—231, 235, 236, 241—244, 248,
 362, 377.
 Лосень 282, 283, 409.
 Луазель 135.
 Лукрецій 6.
 Лунге 346, 462.
 Лэвъ (Lawes) 411.
 Людвигъ К. 414, 445, 446.

М.

Магнусъ 169, 344, 353, 361, 446.
 Мазлема 26.
 Майеръ А. 450.
 Майовъ (Mayow) 88—89, 107, 108, 112, 114,
 137.
 Мае 97, 98, 110, 120, 122, 126, 477.
 Максудаль 408, 409.
 Малагути 427.
 Малеръ 463.
 Мали 446.
 Малле 336.
 Мальнигій 438.
 Мансфизль 475.
 Марграфъ 93, 95, 96—97, 117, 118, 119,
 120, 121, 124, 125, 127, 128, 316, 472.
 Маргеритъ 321, 352.
 Мариньякъ 168, 305, 318, 331, 333, 334, 335,
 337, 339, 352, 435.
 Мариоттъ 88, 438.
 Марквальдъ 401.
 Марковниковъ В. В. 358—359, 480.
 Марсе 483.
 Маршанъ 167, 305, 318, 325, 338.
 Маршъ 346.
 Матисень 334.
 Мейеръ В. 290, 296, 297, 300, 302, 374, 378,
 380, 388, 400, 405, 406, 486.
 Мейеръ Л. 306—307, 378, 446, 486, 490.
 Мейеръ Р. 492.

Мейеръ Э. фонъ—394, 491.
 Мейселе 338.
 Мейсснеръ 447.
 Меланъ 379.
 Мельзенъ 234, 469.
 Менделѣевъ Д. И. 307—308, 309, 407, 413.
 Меншуткинъ Н. А. 427—428, 430.
 Менъе (Meusnier) 159.
 Мерзень 84.
 Мернигъ 399, 448.
 Меркеръ 471.
 Меркъ 398.
 Мессингеръ 325.
 Миліусъ 353.
 Миллеръ 316, 397, 408.
 Миллеръ фонъ—397.
 Милли, де—469.
 Миллонъ 344.
 Миндереръ 77.
 Минунни 381.
 Михаелисъ А. 345, 381, 383, 387, 402.
 Михаелисъ В. 471.
 Михаель 295, 296.
 Михель 471.
 Мичерлякъ А. 471.
 Мичерлякъ Э. 169, 183, 333, 345, 351, 356,
 361, 379, 382, 388, 417, 431, 433, 434,
 436, 473, 485, 489.
 Мишель Леви 436, 437.
 Мозандеръ 169, 337, 434.
 Мольденгауеръ 468.
 Мондъ 351, 464, 480.
 Монжъ 135, 139.
 Морать 336.
 Морво. Кюнтонъ де—110, 135, 139, 142,
 143—144.
 Моръ 321, 326.
 Моссо 452.
 Мось 431.
 Муассанъ 305, 331, 348, 349, 351, 379, 436,
 437.
 Муатрель д'Элеманъ 107.
 Мужъ 481.
 Мульдеръ 443, 444, 445.
 Мускудскъ 471.
 Мусираттъ 219, 382, 458, 463.
 Мутманъ 352.
 Мэензи 333.
 Мюллеръ Г. 378.
 Мюллеръ М. 470.
 Мюллеръ Н. Ю. К. 442.
 Мюллеръ фонъ Рейхенштейнъ 332.

Н.

Нае 280, 284.
 Нассе 446, 451.
 Науманъ А. 407, 410.
 Науманъ К. Ф. 434.
 Нейманъ К. 95.

Нейманъ Ф. Э. 411.
 Неймейстеръ 446.
 Нельтингъ 347.
 Ненцкй 386, 445, 451, 452.
 Нефъ 381, 395.
 Нилле 343.
 Николъ 468.
 Никольсонъ 189, 491
 Нильсонъ 335, 337, 338, 406, 411.
 Ниспъ 421.
 Ницкй 373, 476, 477.
 Ноббе 441.
 Нобль 467.
 Нойесъ (Noyes) 332.
 Нэгели 444, 452.
 Ньюландъ 306.
 Ньютопъ 116.

О.

Оберто (Aubertot) 481.
 Одингъ 253, 269, 303, 306.
 Олимподоръ 23.
 Ольшевскй 407.
 Освальдъ 60.
 Оствальдъ 311—312, 414, 416, 429, 430, 490.
 Остъ 369, 399, 458.
 О'сюливанъ 471.
 Отто I. 326.
 Отто Р. 326, 382, 383, 394, 402, 452.

П.

Пааль 300, 373, 397, 400.
 Паге 378.
 Пайенъ 458, 471.
 Палисси 55, 69, 70—71, 72, 73, 75, 438.
 Парацельсъ 3, 20, 35, 49, 55, 56—60, 76, 78,
 79, 80, 81.
 Пармантъ 147.
 Пастеръ 295, 368, 412, 417, 450, 451, 452, 473.
 Патридже 336.
 Паттинсонъ 460.
 Пеанъ де Сень-Жилль 427.
 Пebaль 344.
 Пелиго 214, 227, 338, 352, 355, 360, 379, 462.
 Пеллетъ 147, 346.
 Пелузъ 305, 320, 332, 361, 486.
 Перкинъ 299, 300, 365, 371, 385, 413, 475.
 Петерсенъ 435.
 Петерсъ 441.
 Петтенкоферъ 306, 416, 449.
 Петтерсонъ 335, 406, 411.
 Пехманъ, фонъ 300, 373, 374, 390, 401.
 Печивей 465.
 Пилте Р. 407.
 Пиннеръ 387, 393, 397, 399.
 Пиря 367, 370, 376.
 Пнегоръ 8.
 Плянкъ 414.
 Платонъ 8, 23.

Платтнеръ 320, 335, 460.
 Плейферъ 219, 351, 391, 458.
 Планий 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17,
 18, 23, 39.
 Пляжеръ 416.
 Потгендорфъ 490.
 Полежъ 219.
 Пономаревъ 386.
 Поповъ 282, 372.
 Порре 391.
 Порта 74.
 Поттъ 96, 126.
 Прейеръ 446.
 Прехтъ 458.
 Прингсгеймъ 442.
 Пристлей 93, 99, 101,—102, 107, 108, 109,
 120, 137, 149, 322, 323, 438.
 Проутъ (Proust) 161, 166—167.
 Пру (Proust) 93, 147, 151, 153—156, 204,
 317, 319, 329, 351, 353, 425, 438.
 Псевдо-Аристотель 23.
 Псевдо-Геберъ 29, 33, 35, 36, 39, 40, 42, 43,
 44, 47, 50, 113, 123.
 Псевдо-Демокритъ 23.
 Песль 26.
 Пги 181.
 Пуллингеръ 353.
 Пфаундлеръ 428.
 Пфафъ 315, 346.
 Пфефферъ 414, 442.
 Пфитцингеръ 397.
 Пфлюгеръ 449.
 Пфордтенъ 305.
 Парксъ (Parkes) 460.

Р.

Разесъ 26.
 Раймундъ Лулль 26, 28—29, 33, 37, 44, 48.
 Раймольсбергъ 320, 338, 435, 436.
 Рамсэй 341, 346, 411.
 Ранке 448, 449.
 Ратке 394.
 Рауль 311, 414, 415.
 Рашигъ 348.
 Редтенбахеръ 219, 362.
 Резе 282.
 Рей (Reu) 110, 136.
 Рейзе 353, 446.
 Реймеръ 370.
 Рейнольдъ 391.
 Рейхенбахъ 480.
 Рейхъ 336, 462.
 Ренжъ 449.
 Рено 416.
 Реньо 213, 231, 355, 361, 411, 446, 489.
 Реомюръ 121, 122, 126.
 Ретгеръ 418.
 Ривке 296.
 Ринманъ 121, 432, 453.
 Риплей 30.

Рись 450.
 Риттгаузенъ 443.
 Риттеръ 421.
 Рихтеръ 470, 481.
 Рихтеръ I. В. 147, 151—153, 317, 342.
 Рихтеръ Т. 336, 435.
 Ричардъ 332.
 Робертъ 472.
 Робяке 206.
 Робинзонъ 464.
 Роджеръ Бэко 26, 27—28, 37.
 Розе Вал. (младшій) 126, 432.
 Розе Генр. 169, 173, 315, 319, 339, 346, 348, 350, 427, 431, 434, 465.
 Розе Густ. 169, 319, 417, 431, 434, 436.
 Розе Фр. 351.
 Розенштадъ 475.
 Розетта 74.
 Роме де Лиль 182, 432.
 Ромеръ 468.
 Роозенъ 336.
 Роско 305, 339, 343, 352, 353, 422.
 Росси 361, 363.
 Роте 381.
 Рохледеръ 219, 362, 443.
 Рубинеръ 449.
 Румфордъ 418.
 Рунге 400.
 Рутерфордъ 108.
 Рузль 97, 98, 113, 122, 128.
 Рулей 332, 341.
 Рюдорфъ 414.

С.

Сабатье 349.
 Саломонъ 374, 471.
 Саразенъ 436.
 Свабъ 119.
 Сванбергъ 434.
 Сванъ 316, 408.
 Свидасъ (Suidas) 2.
 Сенармонъ 436.
 Сендвогусъ 52.
 Сенебье 439, 442.
 Сень-Жерменъ 52.
 Сень-Клеръ-Девилль 340, 346, 348, 406, 411, 435, 436, 460, 487.
 Серулдасъ 348, 361, 391.
 Сильвий З. 50, 55, 67, 76.
 Сихенсъ, В. 460, 481.
 Симпсонъ 363.
 Синезій 23.
 Скраупъ 292, 396.
 Смитъ 435.
 Сохле 374, 447.
 Солонъ 8.
 Сольвей Э. 464, 465.
 Соре 333, 409.
 Сосюръ 204, 322, 324, 360, 439, 442.
 Спенсеръ 460.
 Стадлонъ 344.

Сталь 3, 50, 90, 92—93, 95, 110, 111, 112, 113, 122, 151, 450.
 Стась 167, 168, 227, 305—306, 318, 326, 331, 334, 335.
 Стенгузъ 219, 400.
 Стерри Гемъ (Sterry Hunt) 248.
 Стёръ 396, 397.
 Стоней 409.
 Струве Ф. А. 457.
 Субейранъ 346.

Т.

Тальбо 316, 408, 421.
 Танъ, фонъ—349.
 Тахеній З. 49, 55, 67—68, 76, 79, 81, 117.
 Таэръ 439.
 Тенаръ J. I. 127, 165—166, 197, 198, 204, 218, 324, 325, 343, 344, 348, 350, 461, 482, 483, 489.
 Тенаръ II. 346.
 Теннанъ 333, 465.
 Теофрастъ 5, 13.
 Тёрнеръ (Turner) 167, 320.
 Тиле (Tiele) 336.
 Тилле (Tillet) 111.
 Тильгманъ 471.
 Тиманъ 370, 393, 479.
 Тиндаль 422.
 Толменсъ 374.
 Томасъ 481.
 Томасъ-Гильхристъ 459.
 Томсенъ Ю. 342, 419, 426, 429.
 Томсонъ В. 411.
 Томсонъ Т. 157, 160, 161, 167, 320, 353, 435, 487, 489, 491.
 Торпе 348, 409.
 Траубе 342, 344, 413.
 Тромсдорфъ 147, 455.
 Тростъ 436.
 Туннеръ 458.
 Турнейсеръ, Леонардъ 52, 60.
 Тюрке де Мажернъ 60, 61.

У.

Уардъ 122.
 Уатсонъ 124.
 Уаттсъ 490.
 Уаттъ 139.
 Уиллсъ 68, 111, 450.

Ф.

Фаворскій 357.
 Фавръ 419.
 Фагготъ 129.
 Фалькъ 449.
 Фарадэй 138, 207, 228, 343, 356, 416.
 Фейхтвингеръ 470.
 Фелингъ 219, 321, 362, 363, 367, 370, 392.
 Ферстеръ 353.

Фигье 353, 472.
 Фигль 447.
 Филети 365.
 Филлипп 491.
 Финкнеръ 459.
 Фиттингъ 224, 286, 300, 357, 358, 364, 365, 369, 372, 373, 374, 377, 401, 486, 489, 491.
 Фитцъ 450.
 Фишеръ Г. Э. 152.
 Фишеръ О. 300, 359, 475.
 Фишеръ Ф. 458.
 Фишеръ Эм. 296, 300, 302, 359, 374, 375, 376, 386, 390, 400, 443, 475, 486.
 Фламель 30.
 Флель 468.
 Флюгге 327.
 Фогель 344, 422.
 Фольгардъ 219, 263, 321, 386, 391, 392.
 Фольманъ 413.
 Фордо 345.
 Форстеръ 449.
 Фоунсъ (Fownes) 400.
 Франке 351.
 Франкляндъ 219, 236, 256, 260, 261, 265—270, 271, 272, 279, 298, 302, 303, 349, 356, 364, 392, 401, 488.
 Франкъ А. 459, 466.
 Франкъ А. Б. 441.
 Фрезениусъ 219, 316, 319—320, 326, 484, 488.
 Фрейндъ 357, 372.
 Фреми 343, 347, 351, 352, 437, 444, 469, 487, 490.
 Френель 412.
 Фрерихъ 446, 449.
 Фридегъйъ 352.
 Фридель 262, 357, 360, 365, 372, 436.
 Фридендеръ 397.
 Фробениусъ 126.
 Фуле 436, 437.
 Фуксъ 183, 470.
 Фуксъ Н. 433.
 Фуркура 135, 139, 142, 144 — 146, 369, 482, 490.

Х.

Христензенъ 331, 351.
 Хрущовъ 342.

Ц.

Цезальвинъ 72.
 Цейзе 381.
 Цёллеръ 224, 441.
 Циммерманъ 305, 338, 352.
 Цинле 359, 362, 372, 373, 374, 397, 410.
 Царфогель 460.
 Цямицианъ 400.

Ч.

Читтенденъ 446.

III.

Шампионъ 468.
 Шансаль 361.
 Шансъ 464.
 Шаффнеръ 464.
 Швальбъ 378.
 Швангартъ 123.
 Шванергъ 400.
 Шванцъ 450.
 Шеварель 81, 218, 360, 362, 438, 447, 469, 486.
 Шееле 93, 99, 103—105, 106, 107, 108, 109, 117, 118, 119, 120, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 133, 137, 149, 152, 318, 322, 323, 337, 351, 390, 400, 421, 461, 468, 483.
 Шейблеръ 352, 374.
 Шейфеленъ 378.
 Шенбейнъ 333, 344, 468.
 Шене 344.
 Шереръ 219, 223, 320, 417, 435, 448.
 Шергель 462.
 Шиль 249.
 Шиффъ Р. 409, 413.
 Шинковъ 394, 467.
 Шлезингъ 441.
 Шляперъ 219.
 Шлосберггеръ 219, 448.
 Шмидебергъ 444.
 Шмидеръ 52.
 Шмидтъ А. 337, 445, 446, 451.
 Шмидтъ К. 446, 449.
 Шмиттъ Р. 263, 367, 369, 479.
 Шнейдеръ Р. 320, 332, 335.
 Шнейдеръ Э. А. 334.
 Шокуртуа 306.
 Шолль 395.
 Шорлеммеръ 282, 410.
 Шоттъ Ф. 471.
 Шивальеръ 358.
 Шпренгелъ 439.
 Шрадлеръ 439.
 Шраубе 390.
 Шрауфъ 417.
 Шредеръ 409.
 Шреттеръ 333.
 Штальшмидтъ 343.
 Штейнеръ 394.
 Штоманъ 420, 421, 441, 458, 472.
 Штреверъ 219, 367, 333, 392, 446, 448, 486, 489.
 Штренгъ 435.
 Штромежеръ 315, 320, 336, 347.
 Штэдлеръ 223, 446, 448.
 Штэдль 409.
 Шуальце 421.
 Шуальце Г. 346.
 Шуальце Э. 443.
 Шюреръ 74.
 Шютценбахъ 474.
 Шютценберггеръ 345, 353, 445.

Э.

Эбелль 470.
 Эбельмень 436.
 Эберть 401.
 Эйдманъ 415.
 Эингорнъ 399.
 Эйтнеръ 478.
 Элебертъ 150, 339, 432.
 Элмеръ 95.
 Эльбсъ 298.
 Эмпедоклъ 6, 7.
 Энгельманъ 442.
 Энгештрёмъ 119.
 Энглеръ 480.
 Эндрюсъ (Andrews) 333, 407.
 Эпикуръ 6.
 Эрастусъ 60.
 Эргравель (Hargreaves) 464.
 Эрманъ 167, 305, 318, 325, 435, 483, 484,
 485, 491, 492.

Эренбергъ 395.
 Эрленмейеръ 276, 277, 280, 285, 363, 388,
 392, 486, 491.
 Эскулапъ 16.
 Этаръ 452.
 Эфеле, фонъ— 263, 382, 383.
 Эффронъ 474.

Ю.

Юлій Фармикусъ 23.
 Юнгъ 411.
 Юнкеръ 110.

Я.

Ялобій 460.
 Яннашъ 435.

Ө.

Өалесь 6, 23.
 Теофилъ Пресбитеръ 39.
 Өома Аквинскій 26.

Предметный указатель.

А.

- Агркультурная химія 75.
Адипиновая кислота 363.
Азолы 401.
Азопигменты 388, 476.
Азосоединения 388.
Азотистая кислота 125.
Азотная кислота 43, 466.
— — — ея составъ 125.
— — — фабрикація 122.
Азотная группа элементовъ:
ихъ атомные вѣса 332.
— соединенія 345 и сл.
Азотная закись (Дэви) 162.
— окись 107.
Азотныя соединенія, неорганическ. 345 и сл.
— — — органическія 383 и сл.
Азотные окислы 346.
Азотоводородъ 347.
Азотъ 108.
— его опредѣленіе 325, 326.
Александрійскіе ученые 23.
Ализаринъ 475—476.
Аллагестъ 44.
Алкалиметрия 321.
Алкалоиды 398.
Аллил-цианиды 392.
Алколометрия 126.
Алли-аминъ 385.
Алливый спиртъ 361.
Аллонзомерія (Михаель) 295.
Аллотропія 418.
Алмазъ, его синтезъ 437.
Алхимія 2.
— ея общія исторія 21—38.
— въ христіанскихъ странахъ Запада 26—32.
— при вѣмецкихъ дворахъ 51—52.
— ея спеціальная исторія: 39—53.
— ея судьбы въ послѣдніе 4 вѣка 48—53.
— отношеніе къ ней химиковъ XVI и XVII вв. 49.
- Альгаротовъ порошокъ 78.
Альдегиды 369—372.
Альдозы 375.
Альдоксины 380.
Альдозы 371.
Алюминій 336, 460.
Амалгамационный методъ 40, 73.
Амигдалинъ 221, 376.
Амидины 387, 393.
Амидовислоты 367—368.
— ихъ констатція 263.
Амидоксины 393.
Амидоміазины 394.
Амидопиримидины 394.
Амиды 367.
Амилловый спиртъ 360.
Амины 384 и сл.
Амміакъ, его производство 479—480.
Амміакъ какъ тѣль 246.
Амміачный газъ 107.
Амміачная сода 464—465.
Амміачныя соли (какъ лекарства) 76.
Анализъ качественный 68, 79, 117 и сл., 315 и сл.
Анализъ количественный 120, 148, 316.
— неорганическихъ тѣлъ 315.
— органическихъ — 323.
— газовъ 106, 120, 322.
— объемный 320.
— питательныхъ веществъ 327.
— техническихъ продуктовъ 326.
Англинныя краски 474 и сл.
Англинъ 383.
— желтый 476.
— красный 475.
— черный 475.
Антипиринъ 390.
Антисептическія средства 129, 453.
Антифлогистическая система 131 и сл.
Антраценъ 358.
Австегическія средства 454.
Аппараты алхимическаго періода 29.

Арабикъ 361.
 Арабскія академіи 25.
 Аргонъ 341.
 Ароматическія соединенія 357, 358 и сл.
 — — ихъ теорія 287 и сл.
 Асимметрическій углеродъ 295, 368, 412, 413,
 Аспарагинъ 263.
 Атомистическая теорія (Дальтонъ) 156—160.
 — — ея дальнѣйшее развитіе
 160 и сл., 174 и сл.
 Атомистическія соединенія (Кекуле) 281.
 Атомная теплота 411.
 Атомность радикаловъ 270, 271.
 Атомность элементовъ:
 опредѣленная 274.
 наивысшая 280.
 постоянная или переменная 279
 и сл.
 переменная 269, 278.
 Атомные вѣса [Берцелиусъ] 175 и сл.,
 179 и сл., 184 и сл.
 Атомные вѣса [Дюма] 186.
 — — [Эрдманъ и Маршанъ] 305.
 — — [Жераръ] 241.
 — — [Мариньякъ] 305.
 — — [Стась] 305, 318, 331.
 — — металловъ 334 и сл.
 — — металлоидовъ 331 и сл.
 Атомные объемы 409.
 Атомы разнаго порядка 158.
 Атомъ (по Лорану) 243.
 Атропинъ 398.
 Аффинваленты 280.
 Ацетальдегидъ 370.
 Ацетиленъ 357, 467.
 Ацетильная теорія (Либихъ) 213.
 Ацетилларбиновая кислота 373.
 Ацетонъ 372.
 Ацетуксусный эфиръ 373.
 — — его таутомерія 293.
 Aqua fortis 43.
 Aqua vitae 48, 81.
 Argum potabile 45.

Б.

Бактеріологія 452.
 Барій 335, 350.
 Бездымный порохъ 468.
 Бензальдегидъ 370.
 Бензильовый спиртъ 360.
 Бензилларбиновая кислота 373.
 Бензолъ 210.
 Бензойная кислота 80, 209.
 Бензолъ 357.
 Берилліи 335, 350.
 Берилловая земля 146.
 Берлинская снѣдь 122.
 Бессемеровскій процессъ 459.
 Бетанна 386.
 Болотный газъ (какъ типъ) 255.

Борная кислота 96.
 Боръ 332, 348.
 Боръ-азотъ 348.
 Бродильная промышленность 473—474.
 Бродильные процессы 449—452.
 Бромирование 65.
 Бромъ 466.
 Бронза 13.
 Бумажное производство 471.
 Бузенновская горька 488.
 Бѣлковыя вещества животн. происхожд. 445.
 — — растит. — 443.

В.

Ванадій 305, 339, 353.
 Ванillinъ 370.
 Взрывчатыя вещества 467—468.
 Вещественный обмѣвъ въ растеніяхъ 442—444.
 — — животнхъ 448—449.
 Винная кислота 127.
 Винныя кислоты, оптически изомерныя 368.
 Винный камень 80.
 Винный спиртъ 48, 81, 126.
 Виноградная кислота, изом. винной 207.
 Винокурение 74, 473—474.
 Висмутовые препараты 78.
 Висмутъ 73.
 Вода, ея составъ 101, 139.
 — — какъ типъ 247 и сл.
 Водородныя кислоты, ихъ теорія 199.
 Водородъ 65, 100.
 — — его опредѣленіе 324.
 — — его соединенія 343.
 — — какъ единица при опред. атомн. вѣс. 159.
 — — какъ первоначальная матерія 167.
 — — какъ типъ 251.
 Водяной газъ 481.
 Водяныя бани 488.
 Воздухъ, его составъ 101, 108.
 Вольфрамовая кислота 125.
 Вольфрамъ 337, 352.
 Второстепенные типы 250, 251.
 Вѣсы (Лавуазье) 134, 140.

Г.

Газовый анализъ 321, 322.
 — — техническій 322.
 Газовые регуляторы 488.
 Газы, свидѣнія о нихъ у Ванъ-Гельмонта 65.
 — — — въ флогистич. періодъ
 106 и сл.
 — — ихъ атомистическая теорія 408.
 — — критическое давленіе 407.
 — — критическая температура 407.
 — — поглощеніе 407.
 — — сгущеніе 407.
 Галлій 309, 336.

Галогидные соединения, неорганич. 343 и сл.,
348 и сл.
Галогидные соединения, органич. 376 и сл.
Галогидоводороды 343.
Галогидопереносители 377, 378.
Галоиды, ихъ дѣйствіе на ненасыщенные угле-
водороды 378.
Гальванопластика 460.
Гексозы 374.
Гелий 341.
Генераторы 481.
Геометрическая изомерія 295 и сл.
Германій 309.
Герметика, герметическое искусство 22.
Гетерологическіе ряды 250.
Гиразинъ 347, 390.
Гидразоны 390.
Гидроксил-аминъ 347.
— какъ реактивъ 302, 371, 380.
Гипнотическія средства 454.
Гипотеза Прюгута 166 и сл., 306.
Гликогенъ 448.
Гликоколь 263.
Гликоловая кислота 263.
Гликолы 361.
Глицеринъ 128, 361.
Глюксаль 370.
Глюкозиды 376.
Глюкозы 374.
— ихъ конституція 375.
— — синтезъ 375.
Гниеніе 451—452.
Гнойіи 337.
Гомологическіе ряды 250.
Горючая искусство 15, 40, 70, 73.
Горчичныя масла 385, 393.
Горькая соль 128.
Гофманскія капли 81.
Гремучая кислота, взом. циановой 394.
Гуанимины 386.
Гуанидинъ 386.
Гуларова жидкость 129.
Гумусъ 439.

Д.

Давленіе пара растворовъ 415.
Дальтонизмъ 156.
Двойные атомы (Берцелиусъ) 195.
Декстрина 471.
Десмотронія 294.
Дестилляционные приборы 488.
Дестилляція 48.
Дефлогестизированный воздухъ (кислородъ) 105—
109.
Децидій 342.
Дидимъ 337.
Дикетоны 373.
Диморфія 417.
Динамьтъ 468.
Динамическая гипотеза (Бшоффъ) 296.

Диссоціація 406—407.
— электролитическая 415.
Дисульфоны 382.
Диффузія 413—414.
— свекловичнаго сока 472.
Диазины 397.
Дiazовыя соединения 385, 388 и сл.
— — ихъ оясненіе 389.
Диазометанъ 390.
Диазоксиусный эфиръ 389.
Диальдегиды 370.
Диаминъ 384.
Доменная печь 458.
Древесный спиртъ 227, 360.
Дуализмъ (Берцелиусъ) 192 и сл.
— теченія противъ него 196 и сл., 227
и сл.
— его крушеніе 232.
Дубильныя кислоты 443.

Е.

Eau de Javelle 465.
Египетъ, состояніе химич. знаній въ Е. 8, 11,
12, 14 и сл., 21 и сл.
Емкость насыщенія элементовъ 265—272.

Ж.

Желудочный сокъ 446.
Желѣзная кислота 351.
Желѣзносинеродистыя соединения 170.
Желѣзо и его соединения 351.
Желѣзо хлорное 78.
Жизненная вода (aqua vitae) 48.
Жизненный воздухъ (кислородъ) 109.
Жеры 18, 81, 127, 128, 445, 469.

З.

Зажигательныя средства 468.
Закономѣрность въ точкахъ кипѣнія 410.
Законъ кислорода (Берцелиусъ) 175.
— кратныхъ отношеній (Берцелиусъ) 174
и сл.
— нейтрализація (Рихтеръ) 152.
— объемовъ (Гей-Люссакъ) 164, 176
и сл.
— постоянства химическ. отношеній (Пру)
154 и сл.
— прогрессіи (Рихтеръ) 152.
— сохраненія матеріи (Лавуазье) 140.
— постоянства дѣйствій тока (Фарадей)
188, 416.
Зелень горьжонидальнаго масла 475.
Земляная составная часть металловъ 91.
Златоцвѣтная сурьма 46.
Знаки химическіе Дальтона 160.
— — Берцелиуса 194.
— — перечеркнутые (Берц.) 195.

Золото 11, 39, 73, 460.
— его соединения 353.
Зоохинин 444—449.

И.

Изавоая кислота 264.
Известь 470.
Изогонимъ 417.
Изоизавоая соединения 389.
Изологическія ряды 250.
Изомасляная кислота 363.
Изомерія 206—208.
— ея структурно-химическое толкованіе 291 и сл.
— геометрическая 295 и сл.
— физическая 368.
— мѣстная 292.
Изомеризмъ (М и чер л и хъ) 183 и сл. 417.
— его примѣненіе (Берцеліусъ) 184.
Изомерфія 183, 417.
— полимерная 417.
Изонитрозосоединенія 380.
Изопропиловый спиртъ 360.
Изоціаниды 393.
Изоціануровая кислота 394.
Индиговая синь 15, 477.
Индій 336.
Индоловыя производныя 390.
Индоль 390.
Иридинъ 376.
Иридій 340.
Итровая земля 337.

I.

Иодистый азотъ 348.
Иодобензолъ 378.
Иодозобензолъ 378.
Иодъ 165, 466.
Ионы 415, 430.

Ъ.

Кадаверинъ 396.
Кадмій 336.
Какодиальныя соединенія 215.
— — ихъ конституція 259, 260.
Калийная промышленность 466—467.
Калийное соединеніе окиси углерода 373.
Калийно-содяныя залежи 466.
Калийныя соли, ихъ отличіе отъ натріевыхъ 97.
— какъ лекарства 76.
Каломель 79.
Калориметрія 419.
Кальцій 335, 350.
Камениугольно-красочная промышленность 474—477.
Капиллярность 413.
Карбиды 351, 467.
Карбил-аминъ 393.
Карболовая кислота 453.
Карбоновыя кислоты 362—369.
— — насыщенныя 362.
— — ненасыщенныя 364.
— — ароматическія 365.
— — ихъ амиды, ангидриды и хлориды 366 и сл.
Карборундъ 351.
Каффеинъ 386, 443.
Квасы 44, 77.
Квинтъ-эссенція 7.
Кетозы 375.
Кетогосимы 380.
Кетоногосимы 373.
Кетоны 372.
— ихъ конституція (Кольбе) 262.
— жирно-ароматическія 372.
Кинетическая теорія газовъ 408.
Кислородъ 79.
Кислородныя соединенія галогеновъ 344.
— — металловъ 350 и сл.
— — элементовъ азотной группы 346, 347.
— — съры и проч. 344, 345.
Кислородъ, его открытіе 108 и сл., 137.
— его значеніе въ антифлогистической системѣ 141.
— его атомный вѣсъ 331, 332.
— какъ единица при опр. ат. в. (Берцеліусъ) 179.
Кислоты 43, 138, 163, 196—203.
— органическія, ихъ фабрикація 479.
— желчи 446.
Кислоты 394.
Кобальтовая синь (смальта) 15, 74.
Кобальтъ 124, 337.
Кожевническое производство 478.
Кокаиинъ 398, 399.
Коллагенъ 396.
Коллоиды 414.
Колькотаръ 46.
Коленовая кислота 399.
Конденсація альдегидовъ 371.
— синтезы при посредствѣ к. 299, 300.
Кониферинъ 376.
Кониинъ 300, 398.
Конституція химическая (Берцеліусъ) 192.
— способы ея опредѣленія въ органич. соединеніяхъ 298 и сл.
Коричныя кислоты 365.
Корпускулярная теорія (Бойль) 87, 115.
— отнош. къ ней Берцеліуса 179.
Кости, ихъ составъ 444.
Кошениль минеральная 129.
Кoeffициенты средства 129.
Краппъ, красный 475, 477.
Красильное дерево 477.
Краски, альбуктивные и субстантивныя 122.
— ихъ синтезъ 300.
Крахмалъ 17, 123, 471.
Крахмальный сахаръ 471.

Мочевая кислота, ея синтезъ 386.
 Мочевина 207, 298.
 Муравьиная кислота 127.
 Муравьинокислый эфиръ 374.
 Мышьяльная сила, ея источники 449.
 Мыло 15, 123.
 Мыловареніе 469.
 Мышьяковая кислота 125.
 Мышьяковистая кислота 46.
 Мышьяковистый ангидридъ 78.
 Мышьяковистый водородъ 346.
 Мышьяковистыя соединенія. неорганич. 346.
 ————— органич. 387.
 Мѣдъ 11, 40, 459.
 Мясо 447.

Н.

Надѣрная кислота 345.
 Натріевыя соли (какъ лекарства) 76.
 Натрій 460.
 Натурфилософія 217.
 Нафталинъ 358.
 Нафтенъ 359.
 Нашатырь 44, 123.
 Нейтриъ 386.
 Нейтрализація 152.
 Ненасыщенные соединенія 286.
 Несторіанцы 25.
 Нефтяная промышленность 480.
 Ниваль 124, 337, 459.
 Никотинъ 398, 399.
 Нитраты 392, 393.
 — димолекулярные 394.
 Нитробензолъ 379.
 — его возстановленіе 384.
 Нитроглицеринъ 468.
 Нитросоединенія 380.
 Нитроловыя кислоты 380.
 Нитролы 380.
 Нитрометанъ 264, 380.
 Нитропруссиды 351, 391.
 Нитросоединенія 379 и сл.
 Нитроэтанъ 380.
 Ниобъ 305, 339, 353.
 Номенклатура химическая (Лавуазье) 141
 и сл.
 — Берцелиуса 193 и сл.
 — новѣйшая (для орг. соед.)
 359.

О.

Обезсахариваніе патоки 472.
 Обезфосфориваніе желѣза 459.
 Обжиганіе металловъ 110.
 Облагораживаніе металловъ 19 и сл., 21 и сл.,
 32 и сл.
 Обученіе химическое 146, 163—169, 171, 218,
 223, 257, 482—489.
 Обученіе химико-техническое 457—458.
 Общества, ученые 84.

Объемная теорія (Берцелиусъ) 178.
 Объемный анализъ 320 и сл.
 Объемный законъ Гей-Люссака 164, 176
 и сл.
 — расширеніе его Авогадро
 178.
 — примѣненіе Берцелиусомъ
 178 и сл.
 Объемные атомы (Берцелиусъ) 178.
 Огненный воздухъ (кислородъ) 109.
 Огнестрѣльная вата 468.
 Огнево химическое 468.
 Озонъ 333.
 Окись углерода, ея соединенія съ желѣзомъ 350.
 — нивелемъ 350.
 — платиной 353.
 Окрашиваніе пламени (Марграфъ, Шееле)
 118.
 Оксалоы 401.
 Оксалыны 387.
 Оксалуговая кислота 386.
 Оксалины, органическія 367—368.
 — ихъ конституція 263.
 Олово 12, 73.
 Олово хлорное 78.
 Оловянные окислы, изомерные 207.
 Оловянные соединенія 352.
 Оптическая активность, ея связь съ конститу-
 ціей 295.
 Органическая химія, ея развитіе до 1811 г.
 203—204.
 Органическія соединенія въ флогист. періодъ
 126—128.
 Органическія тѣла, ихъ классификація 230,
 238, 251.
 — конституція 208 и сл.
 251 и сл., 261 и сл., 274 и сл., 285 и сл.
 — отличіе отъ неорганич.
 204.
 — составъ 205.
 — ихъ структура 278.
 Органометаллы 401—402.
 Ортринъ 210.
 Осазоны 375, 390.
 Осмій 340.
 Осмось 414.
 Осмотическій методъ обезсахариванія мелассы 472.
 Осмотическое давленіе 414.
 Основность (Жераръ) 238.
 Остатки (Жераръ) 237 и сл.

П.

Палладій 339.
 Панацея 23, 37.
 Папаверинъ 399.
 Парабановая кислота 386.
 Паралогостеринъ 410.
 Паракислотная кислота 369.
 Параффиновая промышленность 480.

- Парные соединения 233, 238, 254.
 Паяльная трубка 119.
 — — — — — ея применение въ минер. химии 432.
 Пентаметиленаминъ 396.
 Пентитъ 361.
 Пелсинъ 446.
 Пептоны 446.
 Первоначальная матерія 310.
 Переписи органическихъ кислотъ 367.
 Перепись водорода 344.
 — марганца 105.
 — натрія 460.
 Переписка Либиха съ Берцелиусомъ 173, 203, 214.
 Переписка Либиха съ Велеромъ 209, 217.
 Периодическая система элементовъ 306 и сл.
 Периодическія изданія:
 Annalen der Physik und Chemie 490.
 — der Chemie 490
 — Liebig's 219.
 — Chemische 149.
 — der Physik 149.
 Annales de Chimie 146, 490.
 Comptes rendus 491.
 Jahrbuch der Chemie 492.
 Jahresberichte der Chemie (Берцелиуса) 172, 492
 — — — — — (Либиха) 492.
 Journal de Physique 146.
 Journal für praktische Chemie 491.
 Journal of the chemical society 491.
 Журналъ Русскаго физ.-химич. общ. 491.
 Philosophical Transactions 491.
 Zeitschrift für analytische Chemie 320.
 — — — — — Chemie 491.
 — — — — — physikalische Chemie 404.
 Пикриновая кислота 380, 477.
 Пилокарпинъ 399.
 Пиперидинъ 397.
 Пиразинъ 397.
 Пипразолонъ 390, 401.
 Пипразолъ 401.
 Пиренъ 358.
 Пиридиновые основанія 395 и сл.
 Пиридинъ 395 и сл.
 — ея конституція 289.
 Пиримидины 397.
 Пиролимонная кислота 364.
 Пирумекановая кислота 399.
 Пироксизевая кислота 400.
 Пирролинъ 400.
 Пирролинъ 400.
 Пирроль 290, 400.
 Письма Шееле 103.
 Питание животныхъ 448—449.
 — растений 442—444.
 Питательныя вещества, ихъ анализъ 327.
 — — — — — пластическія и респираторныя 448.
 Плавленіе кислоты 343, 474.
 — — — — — для вытравливанія стекла 123.
 Планеты, ихъ отношенія къ металламъ 23.
 Платина 124, 339, 460.
 Платиновые металлы 339, 340.
 Платиновые основанія 353.
 Платиновые соединенія 353.
 Плотность паровъ, ея опредѣленіе 311, 404 и сл.
 — — — — — [Дюма] 186.
 — — — — — [Дюма, Гофманъ, В. Мейеръ] 405 и сл.
 — — — — — аномальная 410.
 Пневматическая химія 65, 106 и сл., 120.
 Побочные типы 250, 251.
 Полиазины 290.
 Полимерія 208.
 Полиморфія 418.
 Полихиноны 373.
 Популинъ 376.
 Порохъ 467.
 Постоянство тепловыхъ суммъ (Гессъ) 419.
 Поташъ 14, 15, 466.
 Почва, ея агрокультурно-химическое значеніе 441.
 Правила замѣщенія (Дюма) 228.
 Предохранительная лампа 163, 481.
 Препараты техническіе (въ флаг. пер.) 122.
 Препараты химическіе 478 и сл.
 Прибыль въ вѣсѣ металловъ (при обжиганіи) 109, 136.
 Пробирное искусство 30, 320.
 Прованъ 210.
 Промышленные газы 322.
 Пропионовая кислота 365.
 Пропорціи химическія (Рихтеръ) 152.
 Пропорціональныя числа (Дэви) 164.
 Пространственное положеніе атомовъ 284, 295.
 Противъ (Круксъ) 310.
 Псевдоформы 293.
 Птиалинъ 445.
 Птоманны 452.
 Пугресинъ 452.

Р.

 Радикалы, опредѣленіе понятія 214, 215.
 — — — — — изомерные 291.
 — — — — — кислородо-содержащіе 210, 212.
 — — — — — многоатомные 249.
 — — — — — ихъ измѣняемость 213, 230.
 Раммбергъ 361.
 Растворимое (Фуковое) стекло 77, 470.
 Растворы, ихъ теорія 311, 414—415.
 Растительныя кислоты 127.
 Рвотный камень 80.
 Реактивы, ихъ введеніе въ аналит. химію 118 и сл.
 Реакціи пламени (Бунзенъ) 316.
 Реакціи специфическія 301.
 Регенераторы 481.

Ретишь 358.
 Реформа химии (Лавуазье) 139 и сл.
 Родій 340.
 Ртутныя соли 45.
 Ртуть 13, 40.
 — какъ гипотетическая составная часть металловъ 33 и сл.
 Рубидій 334.
 Рубинъ, его синтетъ 437.
 Румяна древнеегипетскія (mesdem) 16.
 Руссій 342.
 Рутеній 340.
 Рядъ элементовъ по напряженіямъ (Берцелиусъ) 191.

С.

Сажа 15.
 Салициловая кислота 263, 368.
 Салицианъ 376.
 Sal anglicum 128.
 — polychrestum 128.
 Саркозянь 386.
 Сафранины 476.
 Сахариды 375.
 Сахаринъ 473.
 Сахаръ изъ свекловича 96, 472.
 — — тростника 82.
 Свеклосахарное производство 472.
 Свинець 12.
 Свинцовый сахаръ 48, 79.
 Свинцовый уксусъ 48, 80.
 Свинцовыя бѣла 122.
 Свѣтляныя матеріалы 430.
 Свѣтляныя газы 480.
 Свѣтопреломленіе 412.
 Связи атомовъ 274 и сл.
 — — центральныя 291.
 — — двойныя 291.
 — — ихъ переѣва 291, 294.
 Селень 170, 332.
 — его соединения 345.
 — соединения органич. 381.
 Селитра 44, 76, 466.
 Сейгветова соль 80.
 Серебро 11, 73, 459—460.
 — его аллотропія 334.
 — добываніе 39.
 — окислы 350.
 — соли 45, 79.
 Сжиганіе по Маурову 89.
 — по Сталю 93.
 — по Гоффману 94.
 — по Лавуазье 138.
 Силкаты, приведеніе ихъ въ растворимое состояніе 319.
 Синильная кислота 127.
 Синтетическіе методы въ орг. химіи 293 и сл.
 Сирійская культура (несторіанцы) 25.
 Система унитарная (Жераръ) 251.

Система элементовъ, естественная 303, 308.
 — — периодическая 306 и сл.
 Систематика неорганическихъ соединений 303.
 — органическихъ — 356.
 Сланцій 309, 337.
 Скрытая теплота 99.
 Слизевая кислота 127.
 Слюна 445.
 Смальта 15, 74.
 Сода 14, 15.
 — ея полученіе изъ каменной соли 123.
 Содовая промышленность 463—465.
 Содовые остатки 464.
 Соединительныя вѣса элементовъ (Гемельнъ) 187.
 Соли 42, 76.
 Соль, опредѣленіе понятія 98, 113.
 Соляная кислота 43, 75, 465.
 Составъ, отличіе эмпирическаго отъ рациональнаго 192.
 Сохраненіе матеріи (Лавуазье) 140.
 Спагирическое искусство 22.
 Спектральный анализъ 316, 408—409.
 Спектроскопическія реакціи 316.
 Spiritus fumans Libavii 78.
 — igno-aëreus (Mayow) 89, 108.
 — Mindereri 77.
 Спиртовая лампа 319.
 Спиртъ, его фабрикація 474.
 Спирты 360—362.
 — ихъ конституція 262.
 — многокислотныя 361.
 — вторичныя и третичныя 262, 360.
 Спички 463.
 Сплавы 460.
 Средство химическое (см. ученіе о средствахъ).
 — по Бойлю 87.
 — по воззрѣніямъ флогистиковъ 114 и сл.
 Сталь, ея полученіе 121, 459.
 Стеариновыя свѣчи 469.
 Стекло 14, 74, 122, 469—470.
 Стереомерія 295 и сл., 365.
 Стереохимія 295 и сл.
 — азота 297, 381.
 Стереохромія 470.
 Стерилизація 129.
 Стехиометрія 151 и сл.
 Стронцій 335.
 Структура химическая 274—278.
 Структурная теорія 274, 278, 284.
 Структурныя формулы 275, 276.
 Субституція (замѣщеніе):
 — первыя наблюденія 227.
 — правила Жерара 228.
 — теорія Лорана 229.
 Сулема 79.
 Сульфуратъ 78.
 Сульфиды кислоты 383.
 Сульфиды 383.
 Сульфидъ-целлюлоза 463, 471.
 Сульфогенъ 383.

Сульфосоли 170.
 Сульфональ 383.
 Сульфоновые кислоты 382.
 Сульфоны 382.
 Сурикъ 15.
 Сурьма 40, 45, 46.
 Сурьмяные препараты 40, 45, 46, 77.
 Сурьмянистыя соединения неорганич. 346.
 — — — органич. 387.
 Сцѣпление 425.
 — атомовъ 275 и сл., 286 и сл.
 Сѣра какъ гниотетич. составная часть метал-
 ловъ 33, 47.
 Сѣра, ея аллотропическія модификація 334.
 — ея атомный вѣсъ 332.
 — ея соединенія 314.
 Сѣрная кислота 43, 75, 122, 462.
 — безводная 462.
 — дымящая 123.
 Сѣрнистая кислота 16, 107, 463.
 Сѣрнистый водород 107.
 — синеродъ 392.
 — углеродъ 349.
 — этиль 381.
 Сѣрнистые металлы 47, 437.
 Сѣрнистыя соединения органич. 381—383.
 Сѣрный балзамъ 47.
 — эфиръ 126.
 Сѣронисъ углерода 349.

Т.

Таблицы атомныхъ вѣсовъ 180, 185.
 — сродства 97, 115, 423.
 Тахометрѣя 294.
 Талій 336, 350.
 Танталъ 305, 339, 353.
 Tartarus 80.
 Тауринъ 263.
 Теллуръ 332.
 — его соединенія неорганич. 345.
 — — — органич. 381.
 Теорія кислородныхъ кислотъ 138, 163, 196.
 — остатковъ (Ж е р а р ь) 237 и сл.
 — радикаловъ, старѣйшая 203—216.
 — — — ея крушеніе 235.
 — — — сляніе съ теоріей типовъ
 236 и сл.
 — — — новѣйшая 258 и сл.
 — старанія (Д я в у з ь е) 133.
 — типовъ, старѣйшая (Д ю м а) 231—232.
 — — — новѣйшая (Ж е р а р ь) 248 и сл.
 Теплоемкость 134, 411.
 — ея связь съ ат. в. металловъ 181
 и сл.
 Теплота старанія 418 и сл.
 Тербій 337.
 Термохимія 418—421.
 Терпены 339.
Urtica pinguis (Бехеръ) 91.

Тетроловая кислота 365.
 Тиглиновая кислота 365.
 Тиноль 453.
 Тинктура 23.
 Типографскій металлъ 461.
 Типы химическіе 231.
 — механическіе 231, 232.
 — побочные 250, 251.
 — реальныя 253, 264.
 — смѣшанныя 254.
 — умноженныя 249.
 — уплотненныя 254.
 Титанъ 305.
 Титриметрѣя 320 и сл.
 Тіазолы 401.
 Тищетовая кислота 331.
 Тіоальдегиды 371.
 Тіоамиды 387.
 Тіонил-аминъ 383.
 Тіюфень 290, 399, 400.
 Томасовскій процессъ 459.
 Топливо 480.
 Торій 338.
 Точка замерзанія растворовъ 415.
 — кипѣнія — 410.
 — плавленія твердыхъ тѣлъ 411.
 Треніе 413.
 Триметил-аминъ 386.
 Триметилкарбиноль 360.
 Трифенилметанъ 359.
 Трифенилфосфиновые окислы, изом. 282.
 Трихлоруксусная кислота 227, 231, 379.
 Трицианъ (ціануръ) 391.
 Триэтилы 397.
 Триаминъ 384.
 Тропэолины 476.
 Трунныя алкалоиды 452.

У.

Углеводы 374—376.
 — ихъ значеніе для растений 443—444.
 Угледороды 356—359.
 — ихъ газообразныя производныя 376—379.
 Углекислый аммоній 45.
 Углеродъ 333, 349.
 — ассимилированіе его растениями 442—
 443.
 — его опредѣленіе 324.
 Угольная кислота, ея составъ 317.
 — — — изслѣдованіе Б л э н а 99,
 106.
 „Удвоеніе“ металловъ 23.
 Удобренія искусственныя 467, 473.
 Удельный вѣсъ газовъ 107.
 Удельные объемы 409.
 Уксусная кислота 16, 79, 127, 363.
 — ея конституція 233, 259 и сл.
 Уксусъ ледяной 127.
 Ультрамаринъ 469.

- Университеты, ихъ вліаніе 54.
 Унитаризмъ 196 и сл. 227 и сл.
 Унитарная система Жерара 250, 251.
 Упругость 425.
 Уравненія химическія (Лавуазье) 140.
 Уранъ 148, 305, 337, 352.
 Учебники химіи 62, 89, 94, 98, 128, 135, 171, 219, 224, 226, 243, 257, 489—490.
 Учебныя заведенія, высшія техническія 457—458.
 Ученіе объ атомности, его прихътеніе къ органическимъ тѣламъ 303.
 — его вліаніе на развитіе химіи 274 и сл.
 Ученіе о сродствѣ Бергмана 423—424.
 — — Бертолле 424—425.
 — — Гюльберга и Вааге 427, 429.
 — — новѣйшаго времени 429—430

Ф.

- Фармацевтическіе препараты въ древности 16.
 Фармація, ея отношенія къ химіи 454—455.
 — учебники по ф. 455.
 — обученіе ф. 455.
 Фарфоръ 121, 122.
 Февантренъ 358.
 Фенилгидразинъ 390.
 — какъ реактивъ 302, 371, 375, 380.
 Фенилпропионова кислота 365.
 Фенолы 362.
 — ихъ фабрикація 478.
 Ферменты организованные 451.
 — безформенные 451.
 Ферроціанъ 391.
 Физическая химія, ея общее значеніе 310 и сл.
 — ея исторія 402—422.
 Фиксированіе ртути 23.
 Фиксируемый воздухъ (Блэвъ) 99.
 Фиалитъ 342.
 Философскій камень 28 и сл., 35 и сл.
 Фильтровальныя приборы 488.
 Фитохимія 442—444.
 Фіолетовая краска Церквина 475.
 Флогистированный воздухъ (азотъ) 109.
 Флогистическій періодъ 83—130.
 Флогистовъ 91 и сл., 101, 107.
 Флороглюцинъ, его таумерія 293.
 Флуоренъ 358.
 Фозгенъ 349.
 Формазидовыя соединенія 390.
 Формальдегидъ (муравьиный а.) 370, 371, 443.
 Формулы по Жерару 251.
 — графическія 284.
 — рациональныя: 264.
 — двухъобъемныя 242.
 — четырехъобъемныя 242.
 Фосфиловыя соединенія 381.
 Фосфины 387.

- Фосфоніевыя основанія 387.
 Фосфорная кислота 96, 125.
 Фосфорныя соединенія 346 и сл.
 Фосфоръ 124, 468.
 — его аллотропическія модификація 333, 334.
 — пятифтористый 282.
 Фотографія 421—422.
 Фотохимическая индукція 422.
 Фотохимія 421—422.
 Фталевая кислота 476.
 Фтористыя соединенія 170, 343, 348.
 — органическія 379.
 Фторъ 305, 331.
 — его аналогія съ хлоромъ 343.
 Фузсинъ 475.
 Фукусово стекло (растворимое) 77, 470.
 Фумаровая кислота 365.
 Фурфуранъ 290, 399, 400
 Фурфуролъ 400.

Х.

- Хелидоновая кислота 374, 399.
 Химическая промышленность 461 и сл.
 Химическія руководства 490.
 Химическое равновѣсіе, статическое и динамическое 428.
 Химическое соединеніе по понятіямъ древнихъ 8.
 — — флогистиковъ 112.
 Химія въ древнѣйшемъ періодѣ 5—18.
 — алхимическомъ 19—53.
 — астрокимическомъ 54—82.
 — флогистическомъ 83—130.
 — новомъ 131—312.
 — антифлогистическая 140 и сл.
 — агрикультурная 75, 438—442.
 — аналитическая 88, 103, 112, 117—120, 315—328.
 — геологическая 435—437.
 — минералогическая 431—437.
 — неорганическая 303—310, 329—354.
 — органическая 203—204, 355—402.
 — пневматическая 65, 106 и сл., 120.
 — техническая 69 и сл., 120 и сл., 456—481.
 — фармацевтическая 41, 75 и сл., 128—129, 454—455.
 — физическая 402—422.
 — физиологическая 442—452.
 Хиназидины 397.
 Хинокальины 397.
 Хинолинъ 289, 290, 396, 397.
 — его производныя 397.
 Хиноны 373.
 Хлораль 379.
 Хлориды кислотъ 366.
 Хлористоводородный газъ 107.
 Хлористый азотъ 348.

Хлористый водородъ какъ тѣлѣ 249.
 Хлористый цинкъ 78.
 Хлорная известь 465—466.
 Хлорометрія 321.
 Хлорофиллъ 442.
 Хлоръ 124.
 — его минимый составъ 197.
 — призваніе его элементомъ 198.
 — его дѣйствіе на органическія тѣла 377.

Холинъ 386.
 Хризень 358.
 Хризодинъ 476.
 Хромовыя краски 461.
 Хромъ 146, 337.

Ц.

Царская водка 43.
 Цезій 334.
 Цементованная мѣдь 30.
 Цементъ 470—471.
 Церовая земля 337.
 Церъ 148, 336.
 Цинк-алюлы 401.
 Цинковыя соли 78.
 Цинкъ 17, 73, 121, 460.
 Цирконій 338.
 Цирконовая земля 148.
 Цианамидъ 392.
 Цианистыя соединенія 390 и сл.
 — — полимерныя 394.

Циановая кислота 391.
 Цианур-алюлы 394.
 Циануровая кислота 394.
 Циануръ (триціанъ) 391.
 Цианъ 165, 391.

Ч

Чернила 15.
 Чугунъ 121.

Ш.

Швейфуртская зелень 461.
 Шерстяной жиръ (ланолинъ) 17.

Щ.

Щавелевая кислота 127, 363, 479.
 Щавелевоуксусный эфиръ 374.
 Щелочи 42.
 Щелочно-земельные металлы 335.
 — — ихъ соединенія 350.
 Щелочные металлы 162, 165, 197, 334.
 — — ихъ соединенія 350.

Э.

Эквиваленты Гмеллина 240 и сл.
 — Жерара 240, 241.
 — Лорана 243.
 — мѣсто атомныхъ вѣсовъ 164.
 — преломленія 412.
 — электролитическіе 416.
 — электрохимическіе 188.

Экогнинъ 398.
 Экспериментальныя лекціи 483.
 Электролизъ 416.
 — органическихъ соединеній 259.
 Электролитическій законъ (Фарадей) 188.
 Электролитическое опредѣленіе металловъ 320.
 Электрометаллургія 460.
 Электропроводность 415, 416.
 Электрохимическія теоріи 189 и сл.
 Электрохимія 416, 426.
 Элементы по ученіямъ древнихъ 6 и сл.
 — — алюминіевъ 32 и сл.
 — — флогистивовъ 111, 112
 — по Бойлю 87.
 — по Лавуазье 141 и сл.
 — открытіе нов. эл. въ флогистич. периодѣ 124.
 — открытіе нов. эл. въ новомъ периодѣ 330 и сл.
 — минно-новые 342.

Эликсиръ (для облагораживанія металловъ) 35
 Энергія, ея формы 419, 430.
 Энзимы 451.
 Энциклопедія химическія 490.
 Эозиновые пигменты 476.
 Эрбій 337.
 Эруксовая кислота 365.
 Эскулинъ 376.
 Эталь 360.
 Этеринъ 209.
 Этиловый эфиръ 246.
 Этильная теорія 211, 212
 Эфирныя масла 359, 479.
 Эфирокислоты 361.
 Эфиръ 81, 126.
 Эфиры простые 361.
 — сложные 361.
 — смѣшанные 361.

Я.

Яблочная кислота 127.
 Ядра (Лоранъ) 229, 230.
 Языкъ знаковъ Дальтона 160.
 — — Берцелиуса 194.
 Янтарная кислота 80, 363.
 Яр-мѣдника 15.
 Ятрохимическій періодъ 54—82.

Замѣченныя опечатки:

Страница	24,	примѣч.,	напечатано:	новыя;	должно	быть:	новыя.
"	39	"	"	Феофила	"	"	Феофила.
"	194	"	"	+ желѣзо	"	"	желѣзо.
"	"	"	"	ухимиковъ	"	"	у химиковъ.
"	52,	стр. 6	свер. "	Девотиусъ	"	"	Сендвотиусъ.
"	121	" 18	" "	Гюрке	"	"	Гюрне.
"	"	" 26	" "	Римана	"	"	Ринмана.
"	223	" 36	" "	Гейтнеръ	"	"	Гейтеръ.
"	290	" 26	" "	ляволина	"	"	хинолина.
"	353	" 29	" "	Туллингера	"	"	Пуллингера.
"	373	" 13	" "	крононая	"	"	крононая.
"	400	" 33	" "	Фишеромъ ¹⁾	"	"	Фишеромъ.
"	451	прим. 3	" "	меманической	"	"	механической.