

О.С. Максимов, Т.О. Шевчук

## Історія хімії

Підручник для студентів хімічних спеціальностей

2010 р.

Максимов О.С., Шевчук Т.О. Історія хімії: Підруч.для студентів хім..спеціальностей вищих навчальних закладів I-IV рівнів акредитації. ...., 2010. – 250 с.

У підручнику в певній хронології із залученням цікавих прикладів та ілюстрацій викладена історія виникнення і розвитку хімії як науки з часів давнини і до наших днів. Узагальнено фактичний матеріал з історії хімії, зроблено його аналіз.

«Історія хімії» призначена в першу чергу студентам хімічних спеціальностей ВНЗ I-IV рівнів акредитації, а також старшокласникам і широкому колу читачів небайдужих до хімічної науки.

Рецензенти:

Г.М. Карпов, кандидат педагогічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії та методики навчання хімії Нижегородського державного педагогічного університета;

О.М. Ковтун, доцент кафедри хімії природничо-географічної освіти та екології Національного педагогічного університета імені М.П. Драгоманова;

Г.Ф. Джурка, кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії і методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університета імені В.Г. Короленка;

В.О. Хромишев, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології Мелітопольського державного педагогічного університета імені Б. Хмельницького.

## Зміст

Слово до студента.....	3
Умовні позначення.....	5
Вступ.....	6
<b>Розділ 1.</b>	
Хімія давнини.....	13
1.1. Доалхімічний період: прикладний аспект.....	14
1.2. Уявлення про природу в античні часи.....	21
<b>Розділ 2.</b>	
Період алхімії з IV ст..н.е. до XVI ст..н.е.....	28
2.1. Алхімія країн Середземного моря.....	29
2.2. Арабська та латинська алхімія.....	33
2.3. Алхімія Західної Європи.....	37
2.4. Алхімія Індії та Китаю.....	41
<b>Розділ 3.</b>	
Початок занепаду алхімії.....	49
3.1. Теоретичні уявлення іатрохіміків.....	50
3.2. Практичні результати іатрохіміків.....	56
3.3. Розвиток технічної хімії XVI-XVII століть.....	60
<b>Розділ 4.</b>	
Хімія газів.....	67
4.1. Експериментальні дослідження газів.....	68
4.2. Атомістичні уявлення XVII століття.....	76
<b>Розділ 5.</b>	
Флогістонна теорія.....	83
5.1. Флогістика Георга Ернеста Штала.....	84
5.2. Інші представники теорії флогістону.....	88
5.3. Праці М.В. Ломоносова.....	91
<b>Розділ 6.</b>	
Революція в хімії XVIII століття.....	95
6.1. Народження науки хімії.....	96
6.2. Атомістика XVIII століття.....	100
6.3. Експериментальна хімія XVIII століття.....	105
<b>Розділ 7.</b>	
Період кількісних законів.....	113
7.1. Закони стехіометрії.....	114
7.2. Атомна теорія Дж. Дальтона.....	120
7.3. Молекулярна гіпотеза Авогадро.....	124
7.4. Внесок Й.Я. Берцеліуса у розвиток атомістики XIX століття.....	127
7.5. Розвиток електрохімічних уявлень XIX століття.....	133
7.6. Науковий внесок Т. Грема і Д.І. Менделєєва в хімію газів.....	136
7.7. Від теплоруду до закону сталості кількості теплоти реакції.....	143
7.8. Реформа хімічної атомістики С. Канніцаро.....	145

## **Розділ 8.**

Вчення про періодичність хімічних елементів.....	155
8.1. Передісторія відкриття періодичного закону хімічних елементів.....	156
8.2. Періодична система хімічних елементів Д.І. Менделєєва.....	161

## **Розділ 9.**

Історія органічної хімії.....	171
9.1. Період екстракції органічних речовин.....	172
9.2. Роль елементного аналізу органічних речовин в розвитку хімії.....	177
9.3. Лабораторний синтез органічних речовин до 60-х років XIX століття.....	180
9.4. Розвиток теоретичних уявлень про будову органічних сполук.....	186
9.5. Історія промислових синтезів основних органічних речовин.....	197

## **Розділ 10.**

Розвиток хімічних шкіл в Україні.....	206
10.1. Харківська школа хіміків.....	206
10.2. Київська школа хіміків.....	215
10.3. Одеська хімічна школа.....	222
10.4. Львівська хімічна школа.....	227
Іменний покажчик.....	233
Предметний покажчик.....	237
Тезаурус.....	240
Список джерел.....	249
Основна література.....	249
Додаткова література.....	250
Електронні ресурси.....	250

## Слово до студента

Написання цього підручника від першої і до останньої сторінки здійснювалось авторами з думкою про своїх вихованців і послідовників – студентів хімічних спеціальностей, про тих, хто свою долю зв'язав із служінням найцікавішій і найтаємнішій науці – хімії.

Слово студент походить від латинської *studio* – ретельно вивчаю. А як можна ретельно вивчати хімію, не познайомившись з її історією: появою і розвитком ідей, теорій, що народжувались, служили певний час, а деякі і зараз «працюють» на науково-технічний прогрес. Явища і факти, історичні події згадані у підручнику, стали навчальними фактами і заслуговують на те, щоб про них говорили не тільки вибірково в окремих науково-популярних та періодичних виданнях, а й цілеспрямовано, системно вивчали в курсі однієї навчальної дисципліни. Ми не повинні забувати, що крім відомих всьому світові імен учених, хімію «робили» тисячі непомітних для співвітчизників або несправедливо забутих ремісників, працівників хімічних лабораторій, мислителів, викладачів природничих наук тощо.

Підручник повинен вчити, тому для полегшеного оволодіння навчальною інформацією він містить умовні позначення: «До скарбнички», «Правила, визначення», «Вправи», «Запитання», «Практичні завдання». Перед кожним розділом зроблено наголос на головних питаннях, що будуть розглянуті в ньому, і вказано на опорні поняття з історії, як треба пригадати для більш вдалого опанування навчальним матеріалом. Слушною нагодою розширити свій кругозір додатковою історичною інформацією про хімію є наданий список літератури та інших джерел. Для оперативного пошуку довідкової інформації запропоновано іменний, предметний покажчики і тезаурус (з грец. – скарб) – список понять з певної галузі науки.

Треба звернути увагу на те, що у виданні використані історичні назви хімічних речовин, хоча за сучасною українською номенклатурою їх називають по іншому. Проте ці назви в тексті поступово розшифровуються і є зрозумілими.

Розділи підручника розташовані у хронологічній послідовності, а зміст їхніх параграфів взаємопов'язаний. Це вимагає обов'язкового опрацювання кожного з них, щоб не виникало труднощів у вивченні наступних. Тому працюйте систематично, «ретельно вивчайте» історію хімії разом з іншими науками, щоб бути гідними високого звання «студент».

За допомогу у написанні підручника, за ініціювання і підтримку в цій справі автори щиро вдячні колегам кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Мелітопольського державного педагогічного університету імені Богдана Хмельницького і директору бібліотеки цього університету Родіоновій І.А. Особлива подяка кандидату хімічних наук, доценту Береславській А.М., кандидату технічних наук, доценту Хромишеву В.О. і рецензентам за висловлені пропозиції та побажання щодо покращення рукопису і дуже вдячні доктору хімічних наук, доктору педагогічних наук, професору Макарені О.О. за своєчасно «посіяні» зерна історії хімії у свідомості Ваших учнів, які, сподіваємось, дали гарні руна. Велике спасибі студентам, котрі робили перші кроки в дослідженні історичних подій хімічної науки і фіксували це в курсових та дипломних роботах, чії матеріали сприяли підтвердженню обраного авторами напрямку.

Умовні позначення:

△ – до скарбнички

● – правила, визначення

△ – вправи

? – запитання

■ – практичні завдання

араб. – арабське слово

грец. – грецьке слово

з грец. – походить від грецької мови

з лат. – походить від латинської мови

лат. – латинське слово

нім. – німецьке слово

рос. – російське слово

франц. – французьке слово

*Історія якої-небудь науки є  
сторінка історії людського духу;  
відносно початку і розвитку немає  
науки, яка була б чудовішою і  
повчальнішою за історію хімії.  
Юстус фон Лібіх.*

## Вступ

Зародження хімії своїм корінням бере початок з тих часів, коли Homo sapiens став використовувати природні хімічні процеси, не усвідомлюючи їх суті, у виготовленні одяжі, приготуванні їжі, а також застосовувати метали та обсидіан, спочатку як прикраси, а потім як знаряддя праці, а може і навпаки. В той час хімічна наука розвивалася по двох шляхах: перший – це зародження пов'язане з старовинними ремеслами – металургією, галургією, виробництвом скла, фарбуванням і виготовленням тканин, обробкою шкіри тощо. Другий шлях, мабуть, пов'язаний з пошуком відповідей на питання про навколишній матеріальний світ: з чого він складається? Звідки бере свій початок і де його кінець? Як відбувається перетворення матерії? та інше. Емпіричне і теоретичне розв'язування цих питань є процес задоволення людської допитливості і бажанням зрозуміти навколишній світ.

Відстежити виникнення хімічної науки від початку цивілізації і до наших днів – завдання не з легких. Розвиток хімії органічно поєднується з розвитком багатьох ремесел, народних мистецтв, згодом виробництв промислових і сільськогосподарських товарів. У різні часи хімія поруч з іншими науками була і є частиною культурної спадщини народів світу, які завжди знаходились на різних рівнях соціально-економічного і політичного життя. Якщо історію людського суспільства уявити як постійну взаємодію людини з природою, тобто як обмін речовин, то цей процес відбувався і зараз відбувається у вигляді таких стадій:



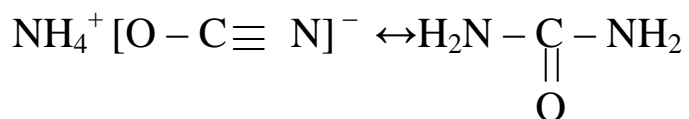
- Екстракції (лат. *extraho* – витягаю, вилучаю) – вилучення, добування і перетворення речовин з рослин, тварин і неживої матерії природного походження.

- Синтезу органічних природних речовин.
- Синтезу сполук, які не зустрічаються у природі.

Перша стадія – екстрагування і перетворення речовин природи – бере свій початок від часів застосування елементарного знаряддя праці, приборкання, а потім і добування вогню. Людина користувалася дарунками природи, прикладаючи зусилля для пошуку їстівного коріння і плодів рослин, на полювання дикого звіра за допомогою примітивного мисливського знаряддя з каміння, кісток або рослин, на риболовлю та інше. Суттєве значення у житті людини мав вогонь, використання якого поклато початок більш інтенсивному процесу хімічних перетворень і сприяло розвитку ремесел. Близьке розташування покладів червоної глини біля водойм, наявність легкого доступу до руд металів дали можливість людині будувати саманні оселі, виготовляти керамічний посуд, виплавляти метали. Обмін товарами прискорив розвиток народів. Але зростаючі потреби у природних матеріалах примушували збільшувати і «обмін» людини з природою, який ставав все більш керованим. Це значить, що людина стала свідомо впливати на оточуючу її природу, підмічати, виділяти та використовувати індивідуальні властивості простих і складних речовин. При цьому вона вже ставила конкретну мету, яка визначала пошук матеріалів та речовин методом відбору за ознаками. Підмітивши, що попіл від природної пожежі сприяє меліорації ґрунтів, люди почали свідомо спалювати деревину для внесення попелу до окультуреного рілля. Ясно, що людина навіть не здогадувалась про хімічні процеси, які при цьому відбувалися і навряд чи глибоко вона розуміла їх і під час зародження перших примітивних ремесел – вироблення тканини, випікання хліба, обробки метала, глини, шкіри. Їжу, одяг, фарбники, лікарські засоби виготовляли виключно з мінеральної,

тваринної і рослинної сировини. Проте поступово підвищувався попит на отримання матеріалів із властивостями, яких не мали речовини природного походження, або таких речовин не вистачало в даній місцевості. І тоді людина почала експериментувати з першими легкодоступними речовинами: кухонною сіллю, вапняками, вугіллям, воском, рудами металів, оцтовою кислотою тощо. Все одно, люди не змогли до кінця усвідомити величезні потенційні можливості хімії навіть тоді, коли вона в кінці XVIII сторіччя з хімії-мистецтва стала перетворюватись на хімію-науку. І сьогодні, на цій стадії розвитку хімії як і тисячі років тому, народи деяких регіонів світу в побуті і ремеслах здійснюють операції з вилучення, добування і перетворення речовин.

Другий етап керованого обміну людини з природою умовно розпочався із синтезу органічних природних речовин. Довгий час учені знаходились в полоні віталістичної теорії (*vita* – життя), яка стверджувала про неможливість отримання штучним шляхом речовин, що утворюють рослини або тварини. Але потреба в оцтовій кислоті, жирах, вуглеводах та інших речовинах та й звичайна допитливість вчених все ж таки взяла гору у вирішенні проблеми синтезу органічних речовин з неорганічних. Вважають, це сталося в 1828 р., коли німецький хімік Ф. Велер при випаровуванні водного розчину ціаната амонію отримав органічну сполуку – сечовину, важливіший продукт обміну життєдіяльності тварин і людини:



Народився в Ешерсхаймі. Вивчав медицину в університетах Марбурга й Гейдельберга. Працював в лабораторії Л. Гмеліна. Отримав наукову ступінь в галузі медицини і хімічну освіту в Стокгольмі у Й. Я. Берцеліуса. Викладав хімію в ремісницькій школі в Берліні де синтезував сечовину, добув алюміній, фосфор. З 1831 р. професор кафедри хімії Геттингенського університету. Його учнями були Г. Кольбе, Р. Фіттіг, Ф.К. Бельштейн.



**Ф. Велер**  
(1800-1882)

Ця реакція стала сенсацією у науковому світі. Хоча до цього Ф. Велер йшов довгий час з моменту його роботи в лабораторіях Л. Гмеліна і Й.Я. Берцеліуса. Відомо, що у 1824 р. Ф. Велер гідролізом диціана отримав оксалатну (етандикарбонову) кислоту. Принципова відмінність від способу запропонованого К.В. Шеєле у 1776 р. добування оксалатної кислоти окисненням сахарози нітратною кислотою полягає в тому, що вперше для добування органічної оксалатної кислоти було використано вихідні неорганічні продукти. Таким чином, добування органічних речовин природних сполук в лабораторних умовах стало першим ударом по віталістичній теорії.

Наступні повідомлення про синтез Г. Кольбе (1845 р.) оцтової кислоти, з простіших неорганічних сполук, М. Бертло (1854 р.) жироподібної речовини та О.М. Бутлеровим (1861 р.) цукроподібної сполуки з розчину кальцій гідроксиду й параформальдегіду повністю довели нежиттєздатність віталістичної теорії. Ці та інші речовини існували в природі, з ними відбувалися різні процеси; вони мали фізичні та хімічні властивості, а також виконували певні функції в живих організмах. На цьому етапі хімія синтезує багаточисельні природні сполуки, починаючи від «простого» амоніаку і до складних гормонів комах.

У науці довгий час існувала думка, що хіміки будуть завжди працювати в «межах природи». Але приблизно з 50-их років ХХ ст.. наступила третя стадія

синтезу речовин – речовин, які не зустрічаються в природі. Сучасна хімія швидко знаходить шляхи синтезу природних сполук, але ще швидше – речовин, які не мають аналогів в природі, як наприклад, тефлон  $(-CF_2-CF_2-)_n$ , полікумулен  $(...=C=C=C=C=...)$  або фулерен ( $C_{60}$ ) – алотропічна видозміна вуглецю та інші. В 2010 р. А. Гейм і К. Новосьолов присуджено Нобелівську премію з фізики за відкриття графену – речовини викладеної з атомів Карбону, укладених між собою в один шар. Така структура зробила речовину надміцною у порівнянні з металевими, що відкриває великі перспективи її застосування у різних галузях промисловості, медицині, інформаційних технологіях тощо. Це робить хімію могутньою силою, яка вирішує проблеми науково-технічного прогресу. Хімія разом з іншими науками стала безпосередньою виробничою силою. Підтвердженням цього є час впровадження лабораторного методу у промислове виробництво, який стрімко скорочується (табл.1).

Так, можливість існування трубчастого вуглецю український хімік М.Ю. Корнілов передбачав у 1985 р., а сьогодні фірма Hoechst AG пропонує фулерен приблизно по 200 доларів за 1 грам.

Таблиця 1

Хронологія впровадження винаходів та відкриттів.

Предмет винаходу (відкриття)	Рік розробки або відкриття	Рік випуску продукту	Час реалізації
Нітрошовк	1655	1885	230 років
Фотографія	1727	1839	112 років
ДДТ	1874	1939	65 років
Капрон	1899	1939	40 років
Нейлон	1935	1939	4 роки
Фулерен	1991	1992	1 рік

Сьогодні у світі підприємствами хімічної галузі виробляється більше половини продукції, якої недавно не було зовсім. Майже 20% світових патентів на винаходи видаються у галузі хімії. Кількість речовин відомих хімікам

налічується більше 20 млн. і можна тільки уявити скільки з цієї кількості людина зробить потрібних їй матеріалів. Але ми не повинні забувати, що на стадії синтезу речовин, яких немає в природі, в окремих регіонах світу продовжує існувати хімія доби стародавніх людей. Тому поділ на стадії розвитку хімічної науки є доволі умовним.

- Історія хімії – наука, метою якої є вивчення процесу розвитку суспільства, - допомагає усвідомити, наукові факти, які викликали кардинальні зміни у суспільному житті. **Історія** (з грецької historia – розповідь про минуле, впізнане) **хімії** – є її галузь, що досліджує факти, події, процеси на підставі джерел (знахідок, рукописів тощо) і встановлює закономірності розвитку хімічних наук від їх зародження і до наших днів. Сучасні уявлення про хімічні речовини і процеси, які з ними відбуваються, сформовані завдяки працям відомих і невідомих алхіміків, А.Л. Лавуазьє, з якого власне і розпочалась наука хімія, Ю. фон Лібіха, А. Кекуле, Дж. Дальтона, А. Беккереля, Д.І. Менделєєва, С. Арреніуса, М.М. Семенова, Л. Полінга та багатьох інших визначних дослідників, а також їх соратників. Теоретичні роздуми і практичні нароби учених-хіміків мають величезне значення для духовного і матеріального розвитку суспільства, що відображене в анналах історії хімії.

### **Періодизація історії хімії.**

Охопити поглядом історію від найбільш віддалених часів до сучасного етапу нелегко, якщо не поділити її на періоди. Слід враховувати, що періодизація історії хімії є досить умовною, тому що науку не можна розчленити в історичному розвитку, а також і тому, що окремі періоди або зливаються з попередніми, або з наступними періодами, а інколи і з тими та іншими одночасно. Тому де і коли зародилась хімія можна тільки здогадуватись. Проте більшість істориків хімії, посилаючись на французького історика Ф. Гефера, вважають колискою хімії Єгипет, країну, яку раніше

називали Хемі і звідки розповсюджувались знання про хімічні ремесла у стародавніх народів Середземноморської цивілізації.

У відповідності з періодизацією, яка прийнята більшою частиною істориків хімії, розділяють наступні етапи:

**I. Період доалхімічний** – від початку цивілізації до IV ст..н.е. Цей період відрізняється відсутністю понять, узагальнюючих накопичені практичні знання, які передавалися по традиції з покоління в покоління кастами жреців. Першими теоретичними побудовами в цей період були античні натурфілософські вчення, які містили початкові уявлення про природу різноманітних речовин.

**II. Період алхімічний** – з IV ст..н.е. до XVI ст.. Цей період характеризується крім віри в магічну силу філософського каменю (який здатний перетворювати метали у золото), пошуком еліксиру довголіття, магічними та містичними уявленнями. Алхімічний період можна розділити на підперіоди, вони позначаються іменами народів, які практикували «перетворення» неблагородних металів у золото та срібло. Таким чином, існує алхімія єгипетська, грецька, арабська тощо.

**III. Період об'єднання хімії** охоплює XVI – XVIII ст.. та складається з чотирьох підперіодів: *іатрохімії, пневматичної хімії, теорії флогістону, антифлогістонної теорії Лавуазьє.*

- **Іатрохімія** (гр.. iatros – лікар) – напрям науки, який ставив хімію на службу медицині. В цей час також народилася прикладна хімія, тому що розвивалася металургія, виробництво скла, порцеляни, мистецтво перегонки.

- **Пневмохімія (хімія газів)** характеризується дослідженням газів, відкриттям газуватих тіл та сполук. Відродження атомістичних уявлень та експерименти з газуватими речовинами призвели до гіпотези про дискретну (корпускулярну, з лат. corpusculum – тільце, частинка) будову речовин.

- **Теорія флогістону** за часом співпадає з періодом пневмохімії. Суть теорії проста та зрозуміла – речовини, що здатні до горіння, містять флогістон (від гр.. flogistos – горючий), такий собі носій якостей вогню.

- **Антифлогістонна (киснева) теорія горіння** – вчення про те, що у процесі горіння кисень з'єднується з горючими тілами та збільшує їх вагу, всі металічні окисли не прості тіла, а сполуки металів з киснем.

**IV. Період кількісних законів** – перші 60 років XIX ст.. Характеризується виникненням і розвитком атомної теорії Дальтона, молекулярної гіпотези Авогадро, а головне – відкриттям кількісних законів.

**V. Сучасний період** – з 60-х р.р. XIX ст.. до теп. часу. Це золотий період хімії, тому що протягом менш століття було розроблено наступні теорії: вчення про валентність, теорія хімічної будови органічних сполук, періодичний закон та періодична система хімічних елементів, теорія електролітичної дисоціації, теорія хімічних зв'язків, координаційна теорія, вчення про радіоактивність та інш.

## РОЗДІЛ 1

Після вивчення розділу 1 ви зможете:

- назвати періоди взаємодії людини з природою із застосуванням різних засобів і методів хімії;
- описати роль хімії в добуванні металів;
- пояснити генезис назв історичних періодів «кам'яна доба», «бронзова доба»;
- пояснити вплив поглядів Аристотеля на вчених алхімічного періоду;
- зробити висновок про уявлення філософів античних часів.

### ? Пригадайте:

- 1) у чому полягає сутність стадій взаємодії людини з природою: екстрагування, синтез органічних природних речовин, синтез органічних природних речовин, синтез штучних речовин відсутніх в природі;
- 2) мету і завдання історії хімії;
- 3) етапи розвитку (періодизацію) науки хімії.

### Хімія давнини.

*Історія – учитель життя.*

*(латинський заповіт)*

Хімія, наука про склад речовин і їх перетворення, починається з відкриття людиною здатності вогню змінювати природні матеріали. З розвитком скотарства та землеробства виникли постійні поселення і перші міста.

Більш кваліфіковані уявлення про властивості речовин були досягнуті ремісниками, які з покоління в покоління накопичували, вдосконалювали та передавали нащадкам свої знання та досвід. Ковалі та гончарі, ювеліри та хлібопіки, будівельники та ткачі, броварі та сировари працювали з речовинами, глибше розуміли їх таємниці, робили відкриття та берегли свої ноу-хау.



### 1.1. Доалхімічний період: прикладний аспект.

Був період, коли на окремих територіях, рідко зустрічаючись між собою, мешкали неандертальці, людина прямоходяча (*Homo rectus*), людина вміла (*Homo habiles*) і людина розумна (*Homo sapiens*). В цей час людиною в основному використовуються матеріали, а це каміння, кістки тварин, деревина, які «зробила» сама природа. За допомогою м'язової енергії, людина виготовляла для мисливської справи загострене каміння, а для риболовлі – гарпуни, гострі гачки. Вона вибирала кремій або обсидіан – склоподібну, застиглу масу вулканічних вивержень і від великого шматка відколювала тонку, але гостру, як лезо бритви, пластинку. Для цього стародавня людина натискала плечем на велику міцну кістку тварини і різким рухом вперед протилежним кінцем кістки сколювала платівку. Гострі платівки обсидіану ліаноподібними стеблами або волокнами рослин чи жилами тварин прилаштовували до кийка. Так робилось перше знаряддя для полювання, обробки шкіри, кісток, а потім і землі. Цей період взаємодії з природою можна назвати періодом *механолізу* (з грец.: *mēchanē* – знаряддя, машина; *lysis* - розчинення) – механічного руйнування, роз'єднання. Кремій застосовували не тільки як знаряддя праці, а й для добування вогню.

«Дикий» вогонь, який утворювався від блискавок або вивержень вулканів, людина перетворила на «домашній» приблизно півмільйона років тому. Добування вогню спалюванням природних матеріалів для отримання високої температури можна вважати періодом *термолізу* (з грец.: *thermos* – теплий або *thermē* – жар, тепло). Первісна людина для обігріву печер, приготування їжі, відлякування хижих тварин, а згодом для обробки глиняних глечиків, цегли, металів та їх сплавів, руди тощо використовувала вогонь. За допомогою вогню людина проводила першій аналіз оточуючих речовин та матеріалів з них утворених, поділяючи їх на горючі та негорючі.

Приборкання вогню стало переломним моментом в історії цивілізації (з лат.: *civilis* – гідний, вихований). Вогонь підтримували в певних місцях, де жили люди, куди вони приносили здобич, де врешті-решт розводили тварин, обробляли землю і де виникли перші міста. В деяких місцях горючий газ виходив на поверхню з розщелин і горів постійно. Ці місця вважалися священними, на них будувалися храми, куди приходили люди, щоб поклонитися вогню. Вважають, що саме вогонь вплинув на перехід людства до осілого способу життя.

Іншим способом аналізу речовин було використання води, в якій одні речовини тонуть, а інші плавають. Проте вода застосовувалась в першу чергу як універсальний розчинник. Наприклад, шкіру тварин замочували в сечі, а потім у воді, піддаючи її гідролізу. Далі шкіру намощували глиною, що містить алюмоквасци, які і дотепер використовують для вичинювання шкіри, промивали водою, сушили, м'яли руками, що надавало їй більшої еластичності і міцності. Пізніше людина стала використовувати явище мацерації рослинних тканин.

- Мацерація (лат. *maceratio* – розм'якшення) рослинних або тваринних тканин внаслідок просочування їх рідиною. Наприклад, для цього стеблі довго волоконних рослин (льону, коноплі) на деякий час занурювали у воду, в якій поперечні перетинки, які зв'язували довгі волокна, руйнувалися. Після чого механічно обробляли тканину, стукаючи по ній ціпком, і отримували довгі нитки. Вже в ті далекі часи механічна та термічна обробка матеріалу поступово доповнювалась власне хімічною, тобто розпочався період застосування хімічних процесів.

Так, в епоху розквіту каміння, як знаряддя праці, застосовувався камінь для будівництва житла, виготовлення пам'яток, посуду тощо. В тих місцях де було відсутнє тверде каміння з граніту, люди для будівництва використовували саманну цеглу, сировиною для якої була глина. Для цього її змочували водою і додавали армуючий матеріал – сухі стебла рослин (солому). Перемішаній з

соломою глині надавали форму паралелепіпеду, висушували на сонці і саман був готовий до використання. Мабуть цьому людина навчалася у ластівок або інших птахів, які будували гнізда з липкої вогкої землі перекладеної сухими стебельцями. Обпалювання глиняної цегли прийшло пізніше. З появою металу за 7000-5000 років до н.е. значення ролі каменя різко впало. Доісторичний вік дав «справжню» хімію – *хімію термолізу*, тому що вогонь вже використовувався для обробки руд, відокремлення металів від домішок. Першими металами, з якими мала справу людина, були золото, мідь, срібло, олово, залізо і свинець. На ці шість металів вказує Ветхий Завіт. У всіх античних народів найдорожчим було золото.

Єгиптяни у ті часи досягли високого рівня розвитку у господарюванні, що викликало потребу в металічних виробах для землеробства, побуту. До Єгипту разом з чорношкірими рабами завозили золото з Східної Африки, яку називали Нубією – (нуб – золото). Металургія золота без будь-яких суттєвих змін, перейшла від єгиптян до народів півночі Середземного моря (рис. 1).

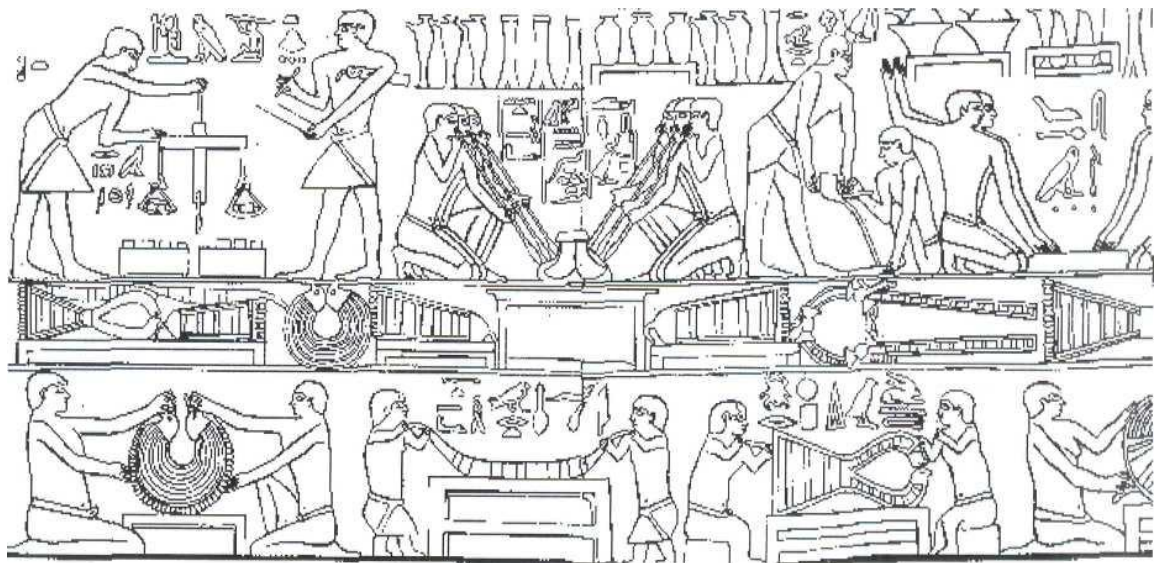


Рис. 1. Обробка золота єгиптянами. Вгорі зображено обробку золота: зважування, перевірка за записами, плавка (шестеро людей з трубками для дуття знаходяться біля печі), розливання золота у форми, розплющування злитків за допомогою каменів. Внизу показано виготовлення ювелірних виробів.

Аналогічні методи застосовувались для добування срібла, яке часто очищували від свинця, враховуючи їхню хімічну й структурну відмінність, що виникає при їхній кристалізації. Цей спосіб називається *ліквацією* (з лат.: *liquation* – плавлення). В копалинах на Кіпрі, Сардинії, в Іспанії, Вірменії супутником срібла були мідь, золото та інші кольорові метали. Історичні знахідки і науковий аналіз технологій давнини доводить, що металурги того часу не могли повністю очистити срібло від золота. Сплав цих металів у греків вважався особливим металом електроном, а єгиптяни називали його асемом.

Золото і срібло – метали, які не впливали на розвиток технічних знарядь, пристосувань, що використовувались для практичних потреб людиною, якщо не згадувати про них, як про метали для прикрас чи гроші як особливий вид товару.

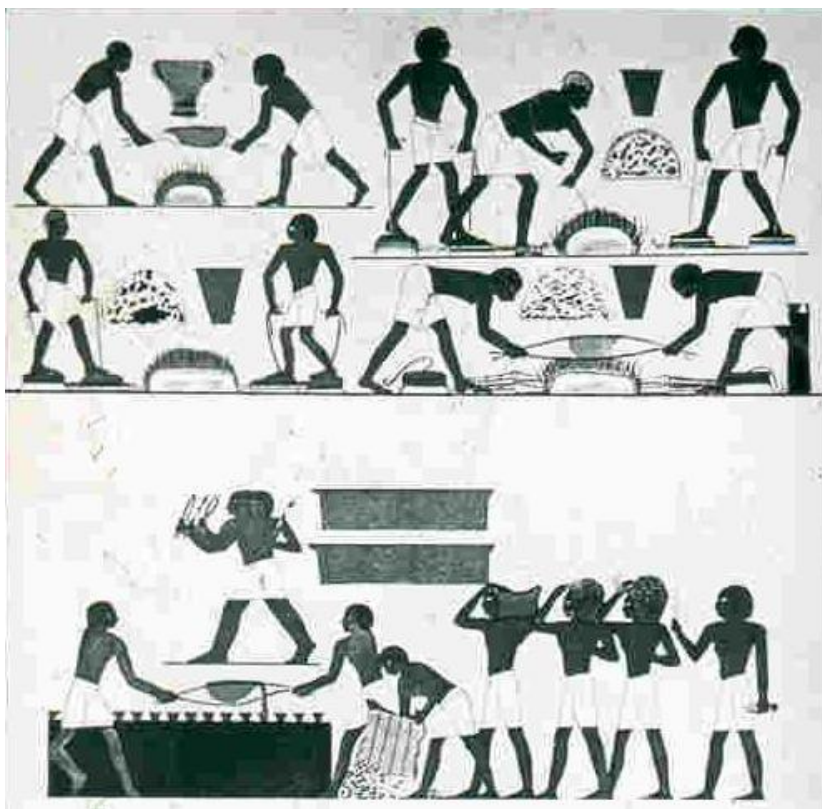
Крім того, що золото і срібло рідко зустрічаються на землі, вони є доволі м'якими та ковкими металами. Тому найбільш поширеним металом для виготовлення знарядь праці, зброї, прикрас, посуду й пристосувань для господарства була мідь, що зустрічалась не тільки у вільному стані, але й у вигляді сплаву з оловом – бронзи. Мідь у різних масових частках із свинцем, цинком, сріблом утворює сплави різної якості, але тільки з оловом металічна сполука досягає твердості і, що важливо металургам, – легкоплавкості. Залежно від процентного складу (6-20% Sn, решта Cu) бронза має температуру плавлення 700-900<sup>0</sup>С, тобто нижче, ніж чиста мідь ( $t_{пл. Cu}=1083^0C$ ). Доісторичні часи царювання бронзи називають бронзовою добою, яка тривала більше двох тисяч років. Якщо в ті часи мідь виплавляли з таких поширених мінералів, як халькопірит або мідний колчедан ( $CuFeS_2$ ), борніт ( $CuFeS_4$ ), халькозин або мідний блиск ( $Cu_2S$ ), малахіт ( $Cu_2(OH)_2CO_3$ ), азурит ( $CuCO_3 \cdot 2Cu(OH)_2$ ), то олово почали добувати приблизно у III ст..до н.е. в Єгипті та у різних місцях Європейського континенту (рис. 2). Тому залишається певною загадкою, яким чином до III ст..до н.е. отримували бронзу, якщо у чистому вигляді металічне

олово не застосовувалось. Історик хімії М. Джуа як і багато інших, дотримується думки, що у бронзовому віці вдавалось

Рис. 2. Бронзові ідоли:

а – жіноча голова, 4 тис.до н.е., Україна;

б – ідол, Псковська обл. 3 тис.до н.е.



випадково добути легкоплавку і легко оброблювану бронзу шляхом розплаву міді з мінералами, що містили олово. Таким чином, мідь була відома раніше за олово, металургія якого більш складна.

Методи добування заліза, значно більш розповсюдженого металу, ніж мідь, відкриті тільки в

середині другого тисячоліття до нашої ери. Вважають, що піонерами у цій справі були єгиптяни. Їм був відомий процес відновлення заліза із залізних руд у плавильних печах, які вже потім вдосконалювались народами Передньої Азії

та Європи (рис. 3). Металурги Єгипту мабуть вміли змінювати властивості відновленого заліза (правильніше говорити сталі) швидким зануренням у холодну воду, що робило його більш твердим.



а



б

Рис. 3. Відновлення металів з руди в Давньому Єгипті. Раби приводять міха в дію, майстер слідкує за плавленням металу. Двоє рабів виливають розплавлений метал з тигля у форму. Зліва вгорі зображені робочі з інструментами.

Із свинцем стародавні люди вперше мабуть, познайомились, коли добували з поліметалічних руд золото та срібло. Проте його застосування як м'якого металу для виготовлення монет, жолобів для водопровідних систем, платівок, на яких можна було робити позначки, а згодом писати, зберігати й передавати інформацію розпочалось пізніше, ніж заліза. Свинець скоріше випадково потрапляв до металургійного горна у складі мінералу галеніту (свинцевого блиску)  $PbS$ , з якого його й отримували. Греки та римляни одержували його сплав з оловом, яке вилучали з мінералу каситериту (олов'яного каменю)  $SnO_2$ . Цей сплав має назву припою. Чисте олово також деякий час застосовували у Єгипті як метал для виготовлення прикрас, кубків та інших речей. Але ці речі невдовзі руйнувалися, тому що при температурі нижче ніж  $13,2^{\circ}C$  звичайне біле олово переходить в іншу модифікацію – сіре олово і при цьому відбувається порушення структури цих предметів, так звана «олов'яна чума».

За декілька століть до нашої ери грекам була відома ртуть (Hydrargyrum з грецької: hydor – вода і argyros – срібло) – рідке срібло, як її тоді називали. В окремих місцях її знаходили в рідкому стані у лощинах на поверхні землі. Вона утворювалась в результаті пожеж, коли висока температура сприяла реакції взаємодії кіноварі  $HgS$  з киснем повітря з утворенням вільної ртуті і газуватого оксиду сірки. У фрагментах грецького філософа Теофраста (372-287 р.р до н.е.) згадується про вміння людей виділяти з кіноварі ртуть шляхом її взаємодії з міддю. Давньоримський лікар Діоскорид (1 ст. н.е.) знав отруйні властивості ртуті та її здатність при звичайних умовах із золотом миттєво утворювати амальгаму.

Стародавні люди не мали справи із чистим цинком, але його сплав із міддю – латунь вони відкрили випадково. Це був результат розплавлення поліметалічної руди, що містила  $Cu$ ,  $Zn$  та легуючі компоненти  $Pb$ ,  $Mn$ ,  $Sn$ ,  $Fe$

тощо. Латунь утворювалась у співвідношенні 60-90% Cu, та 40-10% Zn і мала високі механічні властивості. З латуні як і з бронзи можна було виготовляти мечі, шоломи, щипці, скребки та інші речі.

Відому роль у зародженні хімії відіграли виготовлення кераміки, виробництво скла, техніка фарбування тканин, дублення шкір, мистецтво бальзамування, фармацевтична й косметична справи. Методи обпалювання, перегонки, екстрагування, бродіння на той час досягли високого рівня розвитку.

Складною хімічною операцією вважається бальзамування (муміфікація). Кваліфіковані ремісники знали рецепти приготування розчинів кухонної солі та натрій гідроксиду, в які занурювали тіла померлих. Потім для цих цілей почали готувати розчини сулеми  $\text{HgCl}_2$ , косметичні мазі й засоби з свинцевого блиску та сірого сурм'яного блиску  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Перші фарби були рослинного і тваринного походження. Наприклад, індиго – органічний барвник фіолетово-синього кольору – добували з рослини індигофери, а фарбувальну речовину яскраво-червоного кольору – з комах підотряду кокцидій, що зустрічаються в долині біля гори Арарат.

Ще тисячі років тому на узбережжі Тира – легендарного міста Фінікії, сьогodнішньої Сирії, раби пірнали на морське дно за пурпурними равликами. Потім їх обробляли механічно – витискували рідкий вміст; хімічно – діяли натрій хлоридом і отримували пурпур. Пурпур – природний барвник червоно-фіолетового кольору, що міститься в пурпурових залозах морських черевоногих молюсків родини голчатих. Пурпур сушили на повітрі під сонцем і потім використовували для фарбування тканини, у косметичних цілях і для живопису. Для отримання декількох грамів пурпуру потрібно було зловити тисячу равликів. Відтак ця речовина коштувала дорого і тому одяг пурпурного кольору носили заможні люди і ті, хто уособлював владу.

В античні часи люди навчилися виготовляти не тільки фарбники органічного походження, а й добувати їх з мінералів піролюзиту  $\text{MnO}_2$ , купрум

(II) оксиду, сажі, глини, що містили залізо. Для отримання зеленої фарби використовували халькозин (мідний блиск)  $\text{Cu}_2\text{S}$  та малахіт.

Археологічні знахідки та дослідження єгипетських гробниць доводять, що скляні речі, наприклад, намиста, прикраси на зброї застосовували вже в 3500 р. до н.е. Для добування скла потрібна була сода, яку отримували випаровуванням розчину натрій карбонату в спеціальних неглибоких ямах. Розчин соди зустрічався в озерах, наприклад, біля ріки Нил у Єгипті. Скло тієї доби містило силіційм оксид  $\text{SiO}_2$  – основна складова піску та оксидів натрію, алюмінію, свинцю. Проте з часом, за 1500-1000 років до н.е., вже стали додавати до розплавленої склоподібної маси оксиди міді, заліза, марганцю та інших металів, які зафарбовували скло в різні кольори. Зрозуміло, що додавали не чисті оксиди, а в основному солі, які містили ці метали, і варили цю масу на кострищах в ямах з штучною подачею повітря завдяки спеціальним механізмам – міхам. Так досягалась висока температура і суміш речовин легко плавилась, а розплавлену масу розливали по формах.

Скляні вікна у народів узбережжя Середземного моря в ті часи були нерідким явищем. Вироби із скла, як прикраси, наприклад намиста з вплавленими тонкими платівками золота, археологи знаходять в місцях скіфських кочівників.

Слід також відмітити, що у античну добу в Єгипті, Китаї та Індії в будівництві люди застосовували вапно, як зв'язуючий матеріал між цеглами або великим камінням. Цьому питанню надавали велике значення, бо будівлі – це захист від природної негоди і головне від завойовників. Взагалі хімія у військових справах відіграла завжди головну роль, про що дізнаємося з інших розділів підручника.

Неможливо навіть перерахувати усі хімічні процеси та всі сполуки, які використовували стародавні люди. До нас дійшло мало історичних джерел. Мабуть більшість таких джерел втрачено назавжди. Крім того майстри своєї



справи тих часів приховували рецепти виготовлення матеріалів та й передача знань відбувалась переважно «з вуст в уста». Проте знання про хімічні речовини та їх перетворення накопичувались, навіть фіксувалися у певних позначках, тайнописах тощо. Якими ж були уявлення про хімічні процеси матеріального світу людей античності дізнаємось з наступних параграфів.

## **1.2. Уявлення про природу в античні часи.**

Коли історики хімії згадують про теоретичні уявлення про природу людей доалхімічного періоду, то домінуючою зразу ж стає інформація про грецьку атомістику. Мабуть це сталося завдяки походам римлян і греків на Схід, в Африку та Захід, з якими поширювались і знання про матеріали, речовини, процеси їх обробки та інше.

Проте слід відмітити, що в доантичний час саме Єгипет вважався визнаним лідером в галузі хімічної технології (окрім, мабуть, металургії). Тому біля 250 р. до н.е. у місті Александрії було засновано Академію наук. Її членами були такі учені давнини, як Евклід, Архімед, Птоломей, інш. Це був перший в світі науковий заклад, бібліотека якого налічувала 700000 рукописів.

Александрійська Академія існувала до 640 р., коли вона була зруйнована та спалена арабами – завойовниками Єгипту. Але все ж таки, деяка частка цієї спадщини була освоєна арабами та в переробленому вигляді перенесена на європейську територію, а ще якась кількість єгипетських знань перейшла до Європи ще раніше через Грецію.

Існування Александрійської Академії є однією з важливіших сторінок історії розвитку науки. Тут було зроблено чимало відкриттів, особливо в галузі медицини, військової техніки, фізики, механіки.

В Єгипті мешкало багато вчених та ремісників – греків, які володіли знаннями та практичним досвідом єгипетських майстрів і зробили свій внесок у розвиток античної ремісничій техніки. В Єгипті цей історичний період отримав

назву *«еліністичного»*. Таким чином, схрестилися досвід і знання двох культур – Єгипетської та Давньогрецької.

Ремісна техніка еліністичного періоду може бути охарактеризована як найвища ступінь розвитку техніки античного періоду. Тут розквітли такі ремесла, як переробка металевих руд, виробництво і переробка металів та сплавів, фарбувальне мистецтво з більш широким асортиментом барвників у порівнянні з давнім Єгиптом, виготовлення фармацевтичних та косметичних препаратів. З літературної спадщини цього періоду широку відомість отримав *«лейденський папірус»*, де описані різноманітні таємності ремісного мистецтва того часу. Деяку уяву про досягнення ремісного мистецтва дає твір Кая Плінія Другого під назвою *«Природнича історія»*. Це свого роду енциклопедія. Пліній називає достатньо багато мінералів: алмаз, сірку, кварц, природну соду – нітрон, вапняк, гіпс, алебастр, крейду, глинозем, різноманітно коштовне каміння, скло. Більш детально він каже про золото, срібло, також згадує мідь, залізо, олово, свинець, ртуть, солі. Він знає купороси, кіновар, квасци та інш.

Певний час в державах Індії, Тибету, Китаю політичне затишшя і екологічна автономія, тому розвиток культури та ремісної техніки в цих країнах проходили незалежно від іншого світу. В Китаї отримало розповсюдження фарбування тканин, було створено безліч барвників для цього процесу, а також для письма було створено китайську туш. Важливими досягненнями китайської ремісної техніки стали винаходи паперу, пороху, порцеляни. Іноді в історії техніки вважають, що саме в Китаї за багато століть до Гутенберга було винайдено спосіб книгодрукарства.

Маємо визнати, майстри-ремісники багато дечого знали про речовини і вміли застосовувати ці знання. Але характер цих знань був суто практичний. Іншими словами, давні ремісники могли відповісти на питання *«що?»*, та значно важче визначалися з питанням *«як?»* і, найбільшою мірою *«чому?»* Тут уже

Йдеться не про знання властивостей чи явищ, а про пояснення їх суті, розуміння їх причини. Це справа мудреців, філософів, учених.

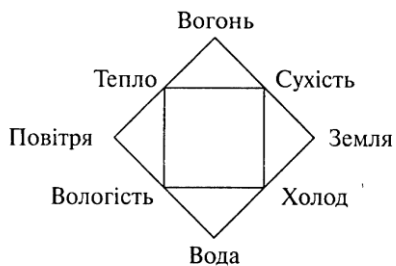
Вже до 600 р. до н.е. греки, природничо-наукова думка яких спрогнозувала більшість наукових відкриттів, звернули свою увагу на природу Всесвіту та структуру матеріальних тіл, які складають його. Грецьких вчених або «філософів» цікавила головним чином сутність речовин та процесів. Вони шукали відповідь на питання «чому»? Інакше кажучи, давні греки першими зайнялися тим, що сьогодні називається хімічною теорією.

Ця теорія починається з роздумів грецького філософа Фалеса, який жив близько 625-547 р.р. до н.е. на місці сучасної Туреччини. Він задавався питанням: чи перетворюються будь-які матеріальні предмети (субстанція) – лат. *substantia* – наявність, сутність) в інші (як блакитне каміння – азурит переходить в червону мідь), та якщо будь-які, то чи є всі предмети різними варіантами одного? На це питання Фалес відповідав позитивно, бо він вважав, що тільки так можна внести ясність щодо опису навколишнього світу. Треба було пояснити, чим є ця основна субстанція чи елемент. Треба зазначити, що «елемент» – слово латинське невідомого походження. Греки його не застосовували, але ж, оскільки це одне з найважливіших понять сучасної хімії, обійтися без нього неможливо, навіть в тих випадках, коли мова йде про давніх греків.

Фалес вирішив, що таким елементом повинна бути вода, оскільки без води неможливе саме життя.

У наступному столітті давньогрецький філософ Анаксімен (585-525 р.р. до н.е.) дійшов висновку, що першооснова Всесвіту – повітря, яке в напрямі до центру Всесвіту стає розрідженим і перетворюється у вогонь, а по мірі згущення стає водою, потім землею і, нарешті, каменем.

Геракліт (бл.540-480 рр.до н.е.), в свою чергу, припускав, що субстанцією, яка найбільш змінюється є вогонь, він вічно міняється та змінює.



Емпідокл (490-430 р.р. до н.е.) вважав, що існує чотири елементи, начала: вогонь Геракліта, повітря Анаксімена, вода Фалеса та земля, яку він ввів у число начал сам. Ці

погляди узагальнив і в повній мірі представив Аристотель (384-322 рр. до н.е.) – давньогрецький філософ і вчений, який вчився в академії Платона (427-347 рр. до н.е.) і був вихователем О. Македонського. У 335 р. до н.е. він заснував в Афінах свою філософську школу – Лікей. Його вчення визнавали давньогрецькі філософи, які вважали, що природа складається з чотирьох елементів (начал): вогню, землі, повітря та води. Таке уявлення давало логічне пояснення багатьом спостереженням. Наприклад, при горінні багаття з гілок дерев утворюється дим (повітря) і полум'я (вогонь), після чого залишаються попел (земля), з вогкої деревини іноді виділяються краплі рідини (вода). Ці властивості елементів доповнювались і до них стали відносити наступні характеристики: холодне, вологе, сухе та гаряче. Ідеальною формою певного елемента була форма, що характеризувалась як мінімум двома властивостями, як це зображено на рис. 4.

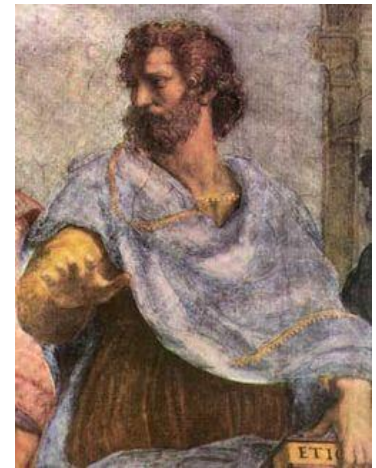
Рис. 4. Чотири елементи та їх зв'язок з властивостями.

Наприклад, вогонь завжди гарячий і сухий, повітря може бути гарячим або вологим. Якщо воно вологе, то йде дощ і навпаки. Давньогрецькі філософи вважали, що будь-який елемент можна перетворити в інші, змінюючи його властивості. Якщо холод перетворити на тепло, спеку, то вода перетворюється (випаровується) на повітря. Ці уявлення й пов'язані з ними логічні міркування проіснували приблизно 1000 років і навіть ще 500 років мали вплив на думки вчених періоду алхімії, хоча до цього часу перелік елементів та їх властивостей значно збільшився. Крім цих стихій існує п'ятий елемент – квінтесенція (з лат. quinta essential – п'ята сутність), вічний та неземний ефір небесних тіл, який протиставляли воді, вогню, землі, повітрю.

Другим важливим питанням, яке турбувало грецьких філософів, було питання про дискретність матерії. Каміння, розколоте навпіл або розтовчене у порошок, залишається камінням, кожен частинку якого можливо розділити на ще більш дрібні. До якої межі можна проводити такий розподіл і чи існує така межа взагалі? Левкіп та Демокрит вважали, що всі тіла складаються з атомів – частинок, що є найменшими й невидимими, які вже не можна розділити, тобто які є неподільними. Вони виконують функції цеглинок, з яких складається будівля, але можуть бути різними за формою, розміром, а також у цій будівлі між цеглинами можуть бути порожнини. Форма та розмір пояснюють різні властивості атомів. Поєднання атомів утворюють безліч різноманітних речей та їх властивостей.

Все це звучить дивовижно сучасно, але ж Демокрит не підтвердив свою теорію експериментами. Тому атомістична теорія не була популярною протягом двох тисячоліть і в історії немає підтверджень, щоб про неї хтось згадував.

Аристотель (384 до н.е.-322 до н.е.) — давньогрецький універсальний вчений, філософ і логік, засновник класичної (формальної) логіки. Він народився в м. Стагира. У 367 до н.е. — 347 до н.е. вчився в академії Платона в Афінах, у 343 до н.е. — 335 до н.е. був вихователем сина царя Македонії Пилипа — Олександра (майбутнього полководця). У 335 до н.е. повернувся в Афіни, де заснував свою філософську школу. Аристотель вплинув на весь подальший розвиток наукової і філософської думки. Його твори стосувалися практично всіх галузей знання того часу. Зібрав і систематизував величезний природничо-науковий матеріал своїх попередників, критично його оцінив, виходячи зі своїх філософських поглядів, і сам здійснив низку глибоких спостережень.



**Аристотель. Картина Рафаеля**

Демокрит (460 до н. е.-370 до н. е.) давньогрецький філософ-матеріаліст, учень Левкіппа, один із засновників атомістики. Мав енциклопедичні знання і був одним з піонерів математики та геометрії. Під час свого життя багато мандрував, вивчаючи філософські думки різних народів (Давній Єгипет, Вавілон, Персія, Індія). Під час мандрів Демокрит розтратив великі гроші, які отримав від батьків. Розтрата спадщини переслідувалася судом.

Але ж коли Демокрит під час суду зачитав уривки свого твору «Велика світобудова» його виправдили: всі вирішили, що батьківські гроші були витрачені не даремно.



**Грецький філософ Демокрит**

Давньоримський поет Тіт Лукрецій Кар (95-55 р.р. до н.е.) більш відомий як Лукрецій, висловив атомістичні погляди Демокрита в поемі «Про природу речей» (De Rerum Natura), на думку багатьох, яка є найкращою зі всіх написаних будь-коли дидактичних поем.

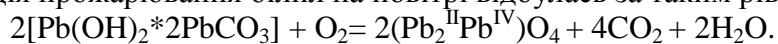
Тому чи треба дивуватися, що Аристотелевський підхід став теоретичним підґрунтям наступного етапу хімії – алхімії.

#### △ **До скарбнички:**

\* Одним з перших металів, які були відомі людині, було метеоритне залізо. Давні греки та єгиптяни назвали його небесним металом, його назва перекладилася як «зірковий» (давньогр.). Вироби з «земного» (виплавленого з руди) заліза з'явилися лише у XII ст. до н.е. в Малій Азії, Єгипті та Месопотамії. Цей час і вважається початком Залізної доби.

\* Перша зброя була виготовлена в кінці V – на початку IV тисячоліття до н.е. з природного золота, яке вміщувало 20% домішок інших металів. У III тисячолітті до н.е. для виготовлення металевих предметів почала використовуватися мідь (Мідна доба), а в II тисячолітті до н.е. – бронза (Бронзова доба).

\* В давнині було широко розвинуто добування фарб, в основному з природних об'єктів. Дуже часто способи їх отримання знаходили випадково. Наприклад, 3000 років тому, відомий грецький художник Нікій, чекав прибуття замовлених їм білил з острова Родос. Корабель з фарбами прибув до порту, але там почалася пожежа. Полум'я охопило корабель. Коли пожежу зупинили, серед залишків корабля на місці бочок, які обгоріли, Нікій знайшов під шаром вугілля та попелу замість білил якусь яскраво-червону речовину. Реакція прожарювання білил на повітрі відбулась за таким рівнянням:



Таким чином, пожежа у порту підказала шлях до виготовлення нової фарби, яку назвали суриком.

? Питання до самоперевірки:

1. За якими ознаками зроблена періодизація історії хімії? Чому будь-яка періодизація є умовною?

2. З якого моменту слід вважати початок цивілізації того чи іншого народу?

3. Як пояснити з позицій хіміка поняття термолізу, хімічного термолізу?

4. Охарактеризуйте найперші способи аналізу речовин, що застосовували в доалхімічний період.

5. За рис.2 опишіть операції добування золотих виробів.

6. За рис.4 опишіть відновлення металів.

7. Розкрийте еволюцію уявлень античних філософів.

Δ Обґрунтуйте латинський заповіт «Історія – учитель життя». Наведіть два-три приклади з історії хімії, які підтверджують цей заповіт.

Δ Ознайомтесь з поемою «Про природу речей» Тита Лукреція Кара, прочитавши будь-який уривок і поясніть, чому цю поему вважають дидактичною.

■ Підготуйте презентацію доповіді до розділу 1.

## РОЗДІЛ 2

Після вивчення розділу 2 ви зможете:

- дізнатися походження слова «хімія» і місце народження хімічних знань;
- дізнатися, хто такі алхіміки;
- описати мету і завдання алхімії в країнах Середземного моря і Сходу;
- пояснити зв'язок алхімії з астрологією;
- дізнатися про справжні заслуги алхімії у розвитку цивілізації;
- дізнатися про біографічні факти алхіміків та їх особистий внесок в науку.

### ? Пригадайте:

1) чому застосування вогню внесло революційні зміни в технологію виробництв матеріальних продуктів доалхімічного періоду розвитку людства?

2) якими були міркування античних філософів про будову матерії та її перетворення?

3) завдяки яким властивостям ще в античні часи золото потрапило до розряду найцінніших металів?

### Період алхімії з IV ст..н.е. до XVI ст..н.е.

*Алхімія є ніщо інше, як хімія.  
Те, що алхімію постійно плутають  
з намаганням отримати золото хімічним шляхом у  
XVI-XVII ст., - величезна несправедливість.  
Юстус фон Лібіх.*

Історики хімії, в першу чергу Герман Копп, умовно називають IV ст..н.е. початком алхімічного періоду, який продовжувався до кінця XVIII ст. Свою назву період запозичив від слова «**алхімія**», що з арабської, як і у понятті алкалі – луг, алкоголь та інших, означає «аль» – герметичне (від імені Гермеса), поважне і Хемі – давньої назви Єгипту. Гермеса Трисмегіста, якого ототожнюють з давньоєгипетським богом мудрості Тотом, покровителем



мистецтв і ремесел Пта та іншими, вважають міфічним засновником алхімії. Гермеса називали «трисмегістом», віддаючи йому пошану, як «тричі величному», або, як тій особі, що поєднала в собі релігію, медицину й астрономію; як автору манускриптів про магію, астрологію та алхімію.

Алхіміками називали тих, хто насправді вірив у можливість завдяки хімічним процесам (трансмутації) добути золото і срібло з неблагородних металів, знайти філософський камінь або універсальний розчинник, і тих, хто паралельно з цим заняттям отримував відомості про багаточисельні хімічні явища, методи технічного виробництва кераміки, скла, порцеляни, фарби, металів, порошу тощо. І тільки з накопиченням наукових знань сформувалась думка про неможливість отримання золота трансмутацією. Проте більшість ремісників і навіть відомих учених того часу, продовжували працювати в межах парадигми Гермеса Трисмегіста, що й стало причиною для проведення аналогії між поняттями «алхімік» і дивак, який чаклує в своїй лабораторії, щоб створити коштовні метали.



Рис 5. Гермес Трисмегіст.

Трисмегіст.

Досягнення алхімії є результатом праці ремісників цивілізацій країн Середземномор'я, Близького Сходу, Європи, Китаю та Індії.

### **2.1. Алхімія країн Середземного моря.**

Якщо всі виробництва стародавніх ремісників так чи інакше пов'язаних з хімічними процесами, поділити на ті, завдяки яким отримували матеріали для зброї, будівництва та обладнання житла, для виготовлення тканин, посуду та інших життєвих потреб, і на ті, які були предметом збагачення або засобом для збагачування, як золото, філософський камінь тощо, то можна істинну хімію відділити від алхімії. Припускаючись цієї думки, можна пояснити, чому власне алхімія почала розквітати приблизно з IV ст..н.е. і за часів «dark ages» - темної

епохи середньовіччя, коли в Європі панувала християнська католицька церква. Можна сказати, що в епоху середньовіччя алхіміки пішли у «підпілля». Це сталося з наступних причин.

В дохристиянський період імперія Олександра Македонського простяглася до Єгипту, Близького Сходу, Месопотамії та Індії. Це сприяло інтенсивному обміну матеріальними і духовними цінностями між народами, що мешкали на теренах імперії. Разом з грецькою цивілізацією до Єгипту та інших країн проникли наукові знання з математики, фізики, хімії, техніки. Зокрема Александрівську академію відбудував сам Архімед із м. Сіракузи, що на Сицилії. Серед натурфілософів Єгипту почали поширюватися погляди Аристотеля про начала матерії, перетворення одних елементів в інші. Ці ідеї імпонували й ремісникам, що займалися видобуванням міді, бронзи, очищенням золота та срібла, кількість яких все менше надходило з Нубії, також вичерпувались й інші копалини. Крім того натурфілософські уявлення про елементи перетиналися з вавилонським вченням про залежність життя окремих людей від зірок, з давньогрецькими міфами про зв'язок небесних світил з богами, з халдейськими поглядами про сімох богів – повелителів планет, де виникають сім різних металів. Тому не дивно, що металургію стали пов'язувати з астрологією. Числам 3, 4, 7, які вважали священними, сотні років містична філософія математичної школи Піфагора приписувала дивовижні властивості<sup>1</sup>. Відомих металів було також сім: золото, срібло, мідь, залізо, свинець, олово й ртуть. Знання про зв'язок металургії з астрологією на Сході та в Єгипті поширили греки. Уявлення про вплив планет на умови утворення металів в надрах Землі сформувалися у першому столітті нашої ери. Так вважали, що під впливом Сонця утворюється золото, під дією Місяця – срібло, Марса – залізо,

---

<sup>1</sup> Джуга М. История химии. – М.: Мир, 1975. – 477 с. – С. 26.

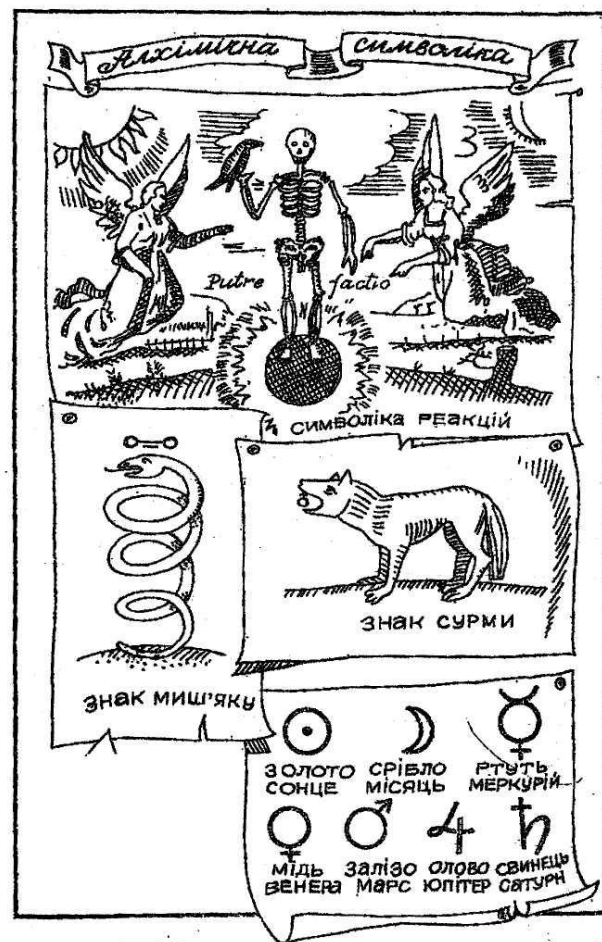
Венери – мідь, Сатурна – свинець, Юпітера – олово; зародження ртуті пов'язували з Меркурієм. Відповідно виникали й позначення металів, як перші хімічні символи: ♀ – мідь, ♂ – залізо. Цікаво, що в генетиці знаки ♂, ♀ використовують для позначення чоловічої та жіночої статі відповідно, як спис Марса та дзеркало Венери. Це не дивно, бо алхіміки вважали, що діючи одними металами на інші, сплавляючи їх або отримуючи амальгаму із ртуттю, відбувається шлюб, після якого народжується дитина – новий метал чи інша речовина. Так у «Фаусті» І.В. Гьоте пише про алхіміків, які переганяли сполуки в колбах:

«Там срібло звали «лілією»,  
«Левом» - золото, а суміш їх – зв'язком у шлюбі.  
Добуте на вогні добро,  
«Царицю», мили в холодильному баку,  
У ньому осаджувався райдужний наліт».

Падіння імперії Олександра Македонського, а потім і Римської імперії відбувалося в умовах постійної ворожнечі між народами, кланами, що знищувало наукові центри та культуру. Занепад торкнувся і Александрійського центру. Вперше бібліотека постраждала в 47 р. до н.е. під час римської навали, потім у 385 р. н.е. від рук фанатиків-християн. У 412 р. н.е. пожежі нанесли невіправні збитки Музейону (пристановище муз) і зокрема, бібліотеці. Вчені, що там працювали, були позбавлені державної підтримки, а під тиском реакційного духовенства зачинялися усі нехристиянські храми і школи при них. Навіть у 415 р. н.е. з керівником александрійських учених, жінкою-математиком Гіпатією фізично розправились за підказкою християнських священнослужителів. Решта учених поспішно перебиралася до Афін, де було створено Афіньську школу, яку також заборонили приблизно через 100 років. В умовах, коли християнська релігія стала державною, будь-яке вчення, крім знання біблії, вважалось кривою, за яку можна було розплатитися життям.

Розмови про інших богів, які сприяють перетворенню металів або елементів стало неможливим. Проте жага розбагатіти примушувала окремих ремісників, що зналися на металургійних процесах, приховувати рецепти добування благородних металів з неблагородних, записувати їх за допомогою герметичної мови, спеціальних позначок у вигляді тварин, часто неіснуючих в природі, або символів, знаків тощо (рис. 6). Також ця практика зосереджувалась в руках касти жерців і багатіїв, які вірили у перетворення елементів. Щоб розбагатіти, вони таємно створювали умови алхімікам для досліджень трансмутації. Мистецтво алхіміків можна вважати пробірним мистецтвом, завдяки якому готувались різні ліки, зілля від хвороб, ювелірні вироби та інше.

Греко-єгипетських алхіміків в якийсь час перестала задовольняти аристотелевська система елементів, яка наприклад, не пояснювала природу металів, їх внутрішню будову і зміну властивостей від дії на метали інших речовин, температури, механічної дії тощо. Тому алхіміки почали спочатку ртуть, а потім і сірку відносити до складових часток металів. Почали вважати, що змішування сірки та ртуті у різних співвідношеннях дає початок металам в тому числі й благородним. Деякі алхіміки почали використовувати арсен (з грец. – сильний, з рос. – отрута для мишей), який служив, головним чином, як добавка до металічних сплавів для їх забарвлення золотистим або сріблястим кольором. Такі хімічні способи сприяли поширенню шахрайства, що плямувало інших хіміків та алхіміків, які чесно заробляли



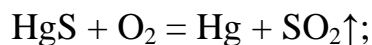
шматок хліба.

Рис. 6. Алхімічні

символи.

В ті часи греко-єгипетські алхіміки удосконалили метод очищення золота – *купеляцією*. •*Купеляція* або *купелювання* (з франц. coupelle – чашечка) відноситься до пробірного мистецтва, в основу якого покладено окисне плавлення селітри зі сплавами свинцю із золотом або сріблом з метою виділення благородних металів у чистому вигляді. Купеляція основана на тому, що свинець та інші домішки кольорових металів, на відміну від золота та срібла, при високій температурі легко окиснюються киснем повітря та селітри, що розкладається.

Для вилучення золота також стали застосовувати ртуть, яку навчилися отримувати обпалюванням кіноварі:



та перегонкою природної ртутної рогової руди каломелі  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  з вапном:



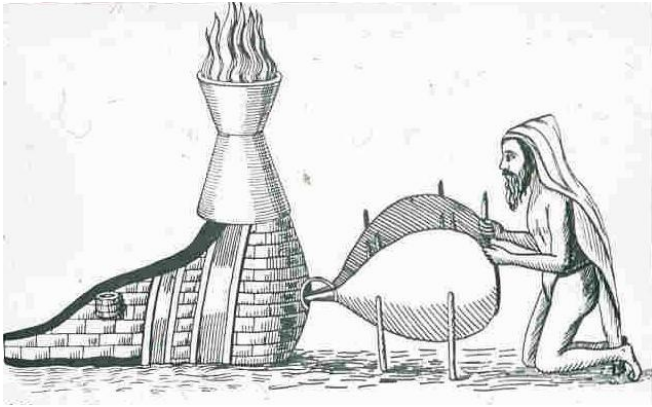
В Єгипті знайдені глиняні глечики та інший глиняний посуд тих часів вкритий поливою, яку виготовляли із сполук свинцю та олова.

В оазисі Амону в Єгипті почали видобувати природний нашатир  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , який алхіміки навчилися також отримувати з сечі тварин. Слово нашатир походить з арабської нуш-а-дір – аміак.

Історично так склалося, що арабські алхіміки переміщувались разом з військовими по всьому узбережжі Середземного моря, де й відбулося їх знайомство з хімічними та технічними знаннями греків, єгиптян, римлян, іспанців.

## **2.2. Арабська та латинська алхімія.**

З усіх відомих металів на початку першого тисячоліття пріоритетне значення все ж таки належало залізу. Сплави сталі із заліза використовувались



як зброя для вояків, механізми транспортних засобів, механізми для укріплення захисних споруд, як металічні пристосування у побуті та інше. Час від часу металурги удосконалювали плавильні печі: їхня

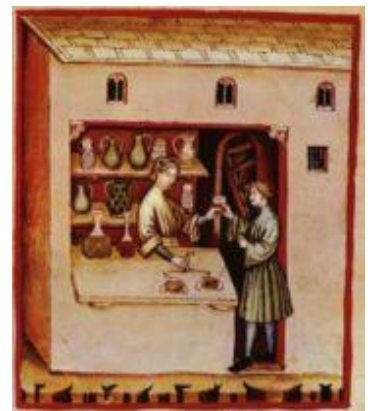
конструкція і допоміжні пристосування ускладнювались, що вимагало від робітників підвищення кваліфікації, прирощення знань про властивості заліза. Достатньо порівняти зображення печі і роботу металургів на рис. 3 і 7.

Знання арабських ремісників поширились на весь євразійський континент.

Металургія сталєвих предметів стала найпоширенішим виробництвом від острівної Японії і степової Монголії Рис.7. Піч для виплавки заліза у давніх персів. до атлантичного узбережжя.

На греко-єгипетську алхімію суттєвий вплив мала арабська алхімія, яка багато чого запозичила з індійської культури і від наукових знань іспанців та італійців, куди дійшли війська арабів у VII-VIII ст.

велика заслуга арабських алхіміків полягає у розробці першої світової раціональної фармації, за якою вивчали правила виготовлення лікарських препаратів, рецептів інше (рис. 8). Вони враховували вчення римського лікаря Галена про екстракції речовин рослинного походження. У праці персидського медика Абу Мансура «Трактат про основи фармакології» (кінець X ст.) вказано на виготовлення хімічних лікарських засобів: ртутного ефіопу, що є метакіноварью  $HgS$  чорного кольору. Ртутний ефіоп отримували при нагріванні до  $386^{\circ}C$  яскраво-червоного порошку кіноварі. Кіновар та її модифікації, сулема застосовувались у лікуванні захворювань шкіри. Сульфатні солі міді й цинку лікарі рекомендували при захворюваннях очей, галуни – для зупинки кровотечі.



Цікавим є знайомство алхіміків арабської доби з цинк оксидом  $ZnO$ , який називали філософським смухом. Цинк оксид при нагріванні забарвлювався в жовтий колір, який зникав при охолодженні. У природі він зустрічається у вигляді мінералу цинкіту. Цинк оксид разом з мастилами, воском або жиром використовували як лікарську мазь.

Разом з арабськими завойовниками до Сирії, Іраку, Вавилону, потрапили й алхіміки, які там познайомилися з методами лікування хвороб препаратами зробленими з екстрактів рослин, тварин і мінеральних хімічних речовин. Знання про ці методи були засвоєні західним ученим північного Середземномор'я від арабських алхіміків, що прийшли разом з



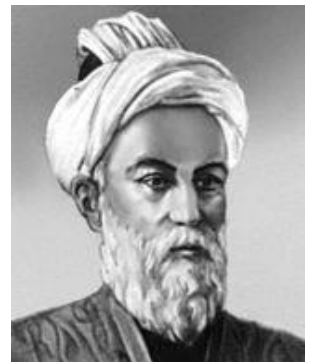
військовими до Європи. В той же час алхімічні знання алхіміків Риму і Греції також мали вплив на погляди, техніку і методику виготовлення речовин, фармацевтичних препаратів арабів. Підтвердженням цього є твори, залишені арабським медиком і алхіміком Гебером (IX-X ст.), справжнє ім'я якого було Джабір або Джафар, який, як вважають, поєднав усю хімічну науку того часу. Дехто вважає Гебера міфічним персонажем, а дехто називає цим ім'ям інших людей. Справа в тому, що він був автором наукової школи в Багдаді подібної до Лікея Аристотеля або Академії Платона. Всі наукові твори учених школи підписувались ім'ям її засновника, звідси і можливі різні тлумачення щодо сотень томів. Проте залишені твори під ім'ям Гебера, написані арабською та латинською мовами. Хоча більшої уваги істориків заслуговують латинські манускрипти Гебера, що через сотні років з'явилися після його смерті, більш авторськими вважають твори, які написані арабською, в котрих, на жаль, не виявлено слухних хімічних знань.

В латинських творах Гебера під трансмутацією розуміється, в першу чергу, не процес перетворення одних речовин, як правило звичайних металів, в інші,

благородні, а очищення металів. Більш чистими вважали ті метали, що містили більше ртуті, а менш чистими, які містили більше сірки. Проте, ртуть і сірку, треба було розуміти не в прямому, а переносному сенсі, як дві складові, які обумовлюють властивості металів. За Гебером, метали, що блищать, витягуються у дротину, розплющуються у пластину, легко куються і більш міцні, містять більше ртуті. Навіть ртуть, яку добували з руди і яка змінювалась при нагріванні, була летка, також містила сірку. Згідно теорії металів, щоб здійснити перетворення одного металу в інший, треба мати істинні ліки, до яких належить філософський камінь або великий еліксир, чи «магістерій».

•*Магістерієм* алхіміки називали мистецтво перетворювати неблагородні метали в благородні, процес перетворення і потрібний для цього препарат – філософський камінь.

Арабським алхімікам належить «винахід» препарату «питне золото», якому приписували фантастичні властивості еліксиру довголіття, препарату від будь-яких хвороб і таке інше. Удосконалюючи цей препарат і випробуючи його на практиці, алхімік і лікар Давид де Плані Кампі видав трактат про «питне золото» і його цілющі властивості. Недаремно перша в світі аптека була відкрита в Багдаді в кінці VIII ст..н.е. Слово «аптека» походить від грецької «*arotheke*» - «склад», «сховище». В цій аптеці виготовляли ліки, ставили діагнози та лікували. Досягнення арабської медицини поширювали в Європі учені християни, які вимушені були переселятися на захід, втікаючи від переслідування з Александрії, а потім і Константинополя. Так у 755 р. в Кордові (Іспанія) виник науковий центр, до якого приїжджали навчатися лікарським, технічним і хімічним справам. Таким чином знання поширювалися по всій Європі. До відомої медичинської школи в XI ст.. відносилась школа м. Солерно (Італія), в якій також була аптека з розробленим практикумом з фармакопеї, написаної латиною. •*Фармакопея* – з





грецької «ліки» і «роблю» – є офіційним довідником з описаними властивостями ліків, способами їх виготовлення, правилами зберігання, рецептурою доз тих чи інших речовин, а також повним списком ліків, що були в аптеці. Згодом аптеки з'являються в Німеччині (XIII ст.) та по всій Європі.

Рис. 10. Авіценна.

Сучасник Гебера арабський лікар і філософ Ар-Разі узагальнив накопичений на той час досвід використання хімічних реакцій для виготовлення фармацевтичних препаратів і на відміну від свого співвітчизника бачив у трансмутації спосіб виготовлення благородних металів і в своїх працях написав про методи виробництва еліксиру для проведення трансмутацій. Одне з таких перетворень Ар-Разі в своєму манускрипті «Книга таємниці таємниць» назвав «високим бажанням ртуті до почервоніння», яке досягається нагріванням суміші гірчиці, олії, сірки, води, солі з додаванням ртуті і срібла.

Не менш відомий, ніж Гебер, інший арабський лікар і філософ Ібн-Сіна у латинізованому варіанті Авіценна, який жив на межі першого тисячоліття, взагалі заперечував існування трансмутації. Проте він схилився до думки, що благородні метали можуть утворюватися в надрах Землі під впливом Сонця і Місяця. Теоретичні положення і практичні нароби Авіценни з алхімії і особливо фармацевтики та медицини протягом сімох століть були авторитетними прикладами у діяльності багатьох поколінь лікарів Сходу й Європи.

### **2.3. Алхімія Західної Європи.**

Після вигнання арабів з західної частини, а потім і всієї Європи, наукові записи на арабській мові потрапили до рук християнських європейських можновладців, у яких був певний інтерес до таємниць, що крилися за арабськими ієрогліфами. Латинська мова стає фактично універсальною для спілкування учених Європи, тим більше, що коріння більшості мов народів



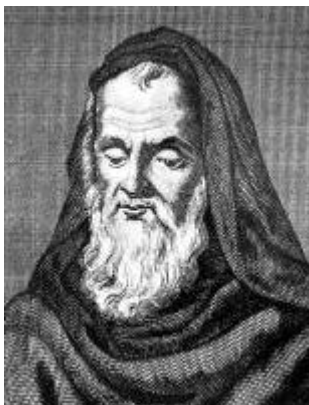
Європи походили від латиниці. Перекладом з арабської на латину займалися як окремі толмачі й учені алхімії, так і спеціальні школи, як наприклад школа в Толедо, відкрита у 1085 р. Геральдом Кремонським. В цій школі зокрема були перекладені такі манускрипти з алхімії, як «Книга про солі та галуни», «Збірка філософських праць». В першій говориться про те, що метали складаються з ртуті та сірки і тисячі років дозрівають у надрах Землі, що алхімік має здійснити за декілька днів. Збірка філософських творів повідомляє, що у ті часи приблизно у IX-X ст.. учені збиралися на симпозиуми, де обговорювали проблеми теорії та практики трансмутацій, алхімічних дослідів, намагалися створити єдину зрозумілу алхімічну мову для опису речовин, хімічних реакцій, посуду, мір, ваги тощо.

Відомі західні богослови і філософи, усвідомивши ідеологічну цінність і практичне значення спадщини античних філософів і алхіміків, стали включати елементи їх учіння до канонів християнського світогляду. Це суперечило впливовому католицизму і офіційний Ватикан заборонив будь-які інші вірування та вчення. Так під заборону потрапили наукові докази М. Коперника, Г. Галілея, Дж. Бруно, Р. Бекона та інш. Вчення цих геніальних людей живе в підручниках і дотепер. Були й алхіміки, віра яких в трансмутацію з відомих причин не може бути предметом вивчення в школі. Проте в історії розвитку хімічної науки і особливо впливу на її хід вони залишили помітний слід.

Таким прикладом можуть бути Альберт Великий (1193-1280 рр.) та його учень Фома Аквінський, які вірили в трансмутацію металів, самі проводили алхімічні досліді, хоча не мали бажаних результатів. Їх авторитет і пропаганда поглядів стимулювали інших алхіміків до дій, що в цілому позитивно впливало на розвиток пробірного мистецтва.

Англiєць Роджер Бекон (1214-1294 рр.) «чудовий доктор», як його з повагою називали люди, вивчав властивостi селiтри i винайшов спосiб виготовлення чорного пороху, написав такi твори: «Велика праця», «Дзеркало алхiмii» та iншi. Вважав алхiмiю наукою про матерiальний свiт, що утворюється з елементiв, про простi та складнi рiдини, золото, метали, сiрку, солi, коштовне камiння, фарби, бiтуми тощо. В своїх дослiдженнях строго дотримувався принципу: знання добуваються емпiричним шляхом. У 1257 р. його вiдсторонили вiд викладання в Рис.12.Роджер Бекон. Оксфорди, а в 1277 р. його захист астрологiї було засуджено генералом французького ордену. За свою практичну дiяльнiсть в алхiмiчнiй лабораторiї в колах священнослужителiв вiн придбав славу чорнокнижника, який «спiлкується з нечистою» i був навиiть ув'язнений на деякий час у 1278 р.

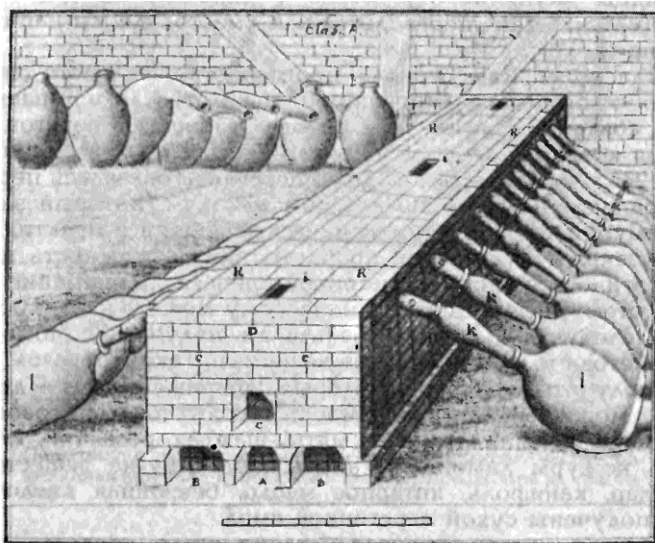
Розгнiванi священнослужителi вважали за ересь твори з алхiмiї вiдомого iспанського теолога i граматика Раймонда Лулiя (1236-1315 рр.). Вiн написав такi працi, як «Заповiт, в якому у двох книгах викладено узагальнене хiмiчне мистецтво», «Дослiди» та iншi, в яких вiдстежується його вiра в те, що всi тiла складаються з ртутi та сiрки, що алхiмiя здатна перетворювати всi метали в сiббло, а потiм в золото за допомогою загального i єдиного медикаменту.



У Арнольда Вiлланова (1250-1313 або 1319 рр.) алхiмiчне вчення висловлено в працях, назви яких говорять самi за себе: «Про отрути», «Про вина», «Про дози терiаку» та iншi. В цих творах поданi рецепти виробництва фiлософського камiння.

У XIV ст. алхіміки, продовжували розвивати вчення арабів і греків про начала металів – ртуть і сірку і ввели третю складову – «сіль». За їх твердженням сіль – це соляна основа металів, яка сприяє твердінню ртуті та протистоянню вогню. Західна алхімія продовжила застосовувати відомі способи добування речовин, ідентифікації соди та поташу, що намітив ще Абу Мансур, поглибила знання про неорганічні кислоти, властивості яких можна знайти у творах Гебера. Сульфатну кислоту, яку називали купоросним спиртом, добували нагріванням залізного купоросу із галунами (рис. 13) або нагріванням селітри разом із сіркою. Використовуючи дію сульфатної кислоти на морську сіль, що містить значну кількість натрій хлориду, отримували хлоридну кислоту.

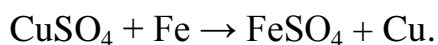
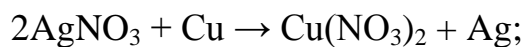
У Західній Європі алхімікам були відомі реакції взаємодії нітратної кислоти, яку називали міцною горілкою, з металами і вони підмітили, що золото з нею не реагує. Проте алхімікам відома взаємодія із золотом царської горілки, суміші



хлоридної і нітратної кислот у співвідношенні 3:1. Якщо нітратну кислоту отримували нагріванням суміші селітри, мідного купоросу з галунами, то царську горілку добували дією нітратної кислоти на розчин нашатирю  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , що також відомо з творів Гебера. З нашатирем алхіміки працювали дуже часто і всі сполуки,

які містили йони амонію, розпізнавали за їх леткістю при нагріванні.

Слід відмітити певні успіхи західних алхіміків у вивченні активності металів при їх взаємодії з солями:

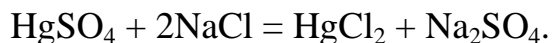


Ці та інші подібні реакції мали пропедевтичний характер у послідовному наближенні наукових висновків хіміків до встановлення ряду активності металів.

Іншим важливим спостереженням стало отримання кіноварі сплавленням ртуті та сірки:  $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$ . Це поклало напрям у фармацевтичній справі з методики виготовлення Рис.14. Добування цинку в давньому Китаї. інших препаратів і отрути зі сполук ртуті. Так сулему стали отримувати нагріванням



суміші кухонної солі, селітри, галунів та ртуті, що покладено в основу сучасного виробництва цієї речовини:



Дією нітратної та сульфатної кислот на ртуть отримували її солі. Західні алхіміки продовжували

вивчати амальгами – сплави ртуті з іншими металами. **Амальгама** – (фр. amalgama, грец. malagma – м'яка підкладка) – рідкі або тверді сплави, що утворюють метали при розчиненні у рідкій ртуті.

Алхіміки середньовіччя навчилися видобувати металічний

цинк такими самими способами, як і в давньому Китаї (рис.14). Значно були удосконалені процеси виплавляння скла, для чого конструювалися більш потужні печі, розроблювалися пристрої для видування об'ємних скляних виробів, склалися нові рецепти скла і випробовувалися алхіміками в своїх лабораторіях (рис. 15).

Західні алхіміки значно покращили методику виготовлення чистого спирту перегонкою вин та горілки. З цією метою вони стали використовувати не тільки

водяні бані, а й піщані. Існує думка, що діями мінеральних кислот на спирти алхіміки могли отримувати етери та естери. Перегонкою кислого вина, оцту отримували оцтову есенцію, з якої взаємодією із свинцем добували основний ацетат свинцю, який використовували для покриття керамічних виробів поливою.

Рис. 15. Піч для плавлення скла (за Агріколою).

#### **2.4. Алхімія Індії та Китаю.**

Коли заходить мова про індійських та китайських ремісників алхімічного періоду, то на думку спадає виробництво паперу, косметики, порцеляни і пороху.

Дійсно, про папір в китайських літописах згадується ще в 12 р. до н.е., коли його виробляли з шовкової вати – відходів шовкового виробництва. Перший папір мав вигляд тонких пластинок, на яких спеціальною фарбою, а згодом чорнилами, виводилися ієрогліфи. Справжній папір почали виготовляти з 105 р. н.е. за способом Цай Луня, одного з імператорських чиновників, що очолював при дворі промислові виробництва. Цей папір виробляли з кори дерев, конопляних стеблин, ганчір'я тощо. Спосіб постійно вдосконалювали і він поширився у VII ст. в Кореї та Японії. Сировиною для паперу почали використовувати волоконця різних рослин, також такі речовини, як луги, клеї, відбілюючі та фарбуючі сполуки та інше. Водночас удосконалювали устаткування – це посуд різної форми та об'єму, сушильні камери, мішалки, преси й валики для витягування паперової маси та інше.

Паралельно з виготовленням фармацевтичних препаратів розвивалось і косметичне виробництво, яке було пов'язано, особливо в Індії, з філософським вченням Будди.

Виготовлення косметичних засобів охоплювало територію від Китаю до Близького Сходу. Найпоширенішими методами були екстракція речовин

рослинного походження за допомогою спирту, який добували перегонкою пива, вина тощо. За допомогою перегонки отримували скипидар, трояндову олію та інше. У XIII ст. Шемседін Абу Абдулла Мохаммед написав твір: «Космографія», в якому детально представив конструкцію і принципи дії апаратів для перегонки та методику проведення цього процесу. Наприклад, для добування трояндової олії в спеціальну піч вміщувались з'єднані між собою трубками декілька реторт, заповнених водою з пелюстками троянд. Приймач для крапель «трояндової води», тобто трояндової олії – дистиляту, встановлювали зверху. Іноді його поміщали у велику посудину з водою за межами приміщення, в якому була піч. Трояндова олія стала цінним товаром всього Сходу.

Разом з перегонкою вдосконалювались методи і техніка подрібнення, фільтрування, випаровування речовин. Особливого розвитку ці методи досягли коли в Індії вперше почали виготовляти цукор з тростинного соку. Технологія його виробництва поширилась в країнах, де тростина зростала у дикій природі по берегах річок – Персії, Єгипту. У цих країнах у X ст. розробили технологію очищення цукру і потім, як писав мандрівник Марко Поло, з Єгипту досвід виробництва цукру потрапив до Китаю. Спочатку ремісники тільки очищували тростинний сік від механічних домішок, згущували та освітлювали його за допомогою молока. Потім навчилися очищувати гашеним вапном або попелом. Цукровий сироп розливали по посудинах і випарювали з нього воду. З цукру виготовляли карамельки, льодяники, цукати та інші східні солодоці. Завдяки арабам цукрову тростину почали вирощувати в Сицилії, Іспанії, а потім і в країнах Центральної та Південної Америки. З вживанням чаю, кави та какао цукрове виробництво ще швидше зросло і стимулювало пошук цукру та інших вуглеводів в плодах та коренеплодах інших рослин. Наприклад, німець А. Маргграф у 1747 р. видав книгу «Хімічні способи добування справжнього цукру з деяких рослин, які ростуть в нашій країні», в якій він описував хімічні процеси

добування цукру з буряку. Це виробництво було вдосконалене і поширене по всій Європі, в тому числі і в Україні.

Мабуть справедливо підмітив історик хімії В. Штрубе, що метод перегонки став «...першим удосконаленим хімічним методом, який помітно стимулював



розвиток хімічної теорії і практики»<sup>2</sup>, завдяки чому для медичних і косметичних цілей почали отримувати ефірні олії – лавандову, ялівцеву, коричну, анісову та інші, ефіри з помаранчевих плодів, сухою перегонкою смоли різних видів деревини одержували скипидар, бурштинове масло, каніфоль, бензойну кислоту (рис. 16).

Відкриття торгового шляху до Китаю та Японії, сприяло розвитку особливої галузі виробництва кераміки – виготовлення порцеляни та фаянсу. Спосіб виготовлення порцеляни було відкрито у

VII ст.н.е. в Китаї, звідки Марко Поло привіз до Європи перший порцеляновий посуд і можливо відомості про його виробництво. До Європи широкою рікою здійснювався потік порцеляни і фаянсу з Китаю та Японії, хоча в європейських країнах швидко розвивалося і своє виробництво. Цьому сприяли розвинені теоретичні знання про хімічні процеси керамічного виробництва та добре технічне оснащення лабораторій і підприємств. Порцеляною або фарфором (з турецької або перської) називали вироби з глини (каолінів), яку змішували із

---

<sup>2</sup> Штрубе В. Пути развития химии: в 2-х томах. Т. 1. Пер. С нем. – М.: Мир, 1984. – 239 с. – С. 135-139.



кварцом і польовим шпатом іноді із спеціальними добавками з глинозему, тальку та інше і спікали в печах. Для виготовлення фаянсу (назва походить від італійського міста Фаєнца) застосовували ті ж самі речовини як і для виготовлення порцеляни, але в інших пропорціях, та дещо змінним режимом обпалювання суміші. Фаянс вкривали суцільним непрозорим або прозорим шаром поливи. Спочатку поливу виробляли з тієї самої глини, тільки пізніше у склад поливи стали вводити добавки оксидів металів.

Протягом перших століть нашої ери в Індії продовжували розвиватися ремісницькі виробництва і зокрема металургія. В Індії, як і в давньому Єгипті, були розповсюджені вчення про перетворення металів і найбільш відомою стала теорія утворення всіх металів від «родинної пари» - ртуті та сірки. У VI ст..н.е. в Індії почали використовувати хіміко-термічну обробку поверхні сталей виробів вуглецем для підвищення їх твердості, зносостійкості. Свідченням високого рівня металургійної техніки та обробки металів може служити велика залізна колона, що поставлена неподалік від Делі в Індії на честь перемоги у IV ст.. Колона має довжину 7,3 м, діаметр її основи – 41,6 см, а діаметр верхньої частини – 29,5 см. Склад колони містить майже чисте залізо (99,72% Fe) і вміщує лише незначні домішки вуглецю, сірки та фосфору, чим і пояснюється її антикорозійна стійкість (рис. 17).

Ще одне досягнення китайських алхіміків – винахід пороху. У першому столітті нашої ери в Китаї були добре відомі складові частини пороху – селітра та сірка, які спочатку застосовувались в медицині.

Історики повідомляють, що в VI ст., а можливо і раніше, в Китаї існували мануфактури (з латині manus – рука, facere – робити), на яких ремісники вручну виготовляли піротехнічну продукцію. Вона застосовувалась для розважальних цілей під час свят при імператорському дворі та на святах заможних мешканців. Згодом порох став використовуватись як речовина для підпалювання

дерев'яних споруд, веж, сховищ або як вибухівка у військових баталіях. Цікаво, що є дані про застосування візантійцями у VII ст. в битвах на морях запалювальних сумішей, до складу яких входила селітра. В. Штрубе, посилаючись на Г. Фестера, пише, що запалювальні суміші могли містити негашене вапно, які спалахували на поверхні води, і таку «зброю» називали «грецьким вогнем»<sup>3</sup>. «Вогняна книга» називає склад «грецького вогню» таким, який не містив селітри: смола, нафта, олія, сірка, кухонна сіль. Проте в копіях цієї книги, які з'явилися у XIII-XIV ст., даються рецепти виготовлення пороху з 6 частин селітри, 2 частин вугілля, та 1 частини сірки.

Вважається, що перша вогнепальна зброя була сконструйована у XII ст. в Китаї. Китайці вирізали з бамбуку трубку завтовшки 15-20 см, яку з одного кінця в районі міжвузля забивали щільною деревиною. Середину бамбуку заповнювали порохом, а потім зверху на нього насипали шар «горіхів», мабуть свинцевих кульок. При запалюванні пороху селітра розкладалась і миттєво утворювались у великому об'ємі газу  $\text{CO}_2$  і  $\text{SO}_2$ . Вони із силою виштовхували «горіхи» з бамбуку. У Китаї і зараз використовують такі пристрої під час традиційних національних свят. Цей прообраз зброї швидко перейняли європейці, що призвело до появи гармат і рушниць, виготовлених із сталеві основи у XIII-XIV ст. Виготовлення артилерійської зброї стимулювало виникнення хімічних ремесел – добування великої кількості селітри, з якої готували порох. Історик Г. Фестер вважає винахідником європейського пороху монаха з німецького Фрайбурга Бертольда Шварца і називає 1300 рік роком виготовлення першої гармати. Хоча інші історики приписують винахід пороху Роберту Роджеру, а іноді Альберту Великому.

---

<sup>3</sup> Штрубе В. Пути развития химии: в 2-х томах. Т. 1. Пер. С нем. – М.: Мир, 1984. – 239 с. – С. 129.

Рис. 18. Добування селітри (1574 р.)

В – випаровування розчину селітри;

F – G – кристалізація селітри з розчинів.

У великій кількості селітру виготовляли в Індії та Китаї, звідки її завозили до Венеції і розповсюджували по всій Європі, де згодом також з'явилися виробництва з власної сировини. Виробництво селітри вимагало постійного удосконалення методів розділення та очищення солей, особливо способів розчинення та кристалізації (рис. 18).

В історії виробництва селітри відмічено, що вже на початку XIV ст. хімічних знань було достатньо для виробництва у великих кількостях пороху і нітратної кислоти, які стали одними з ключових речовин, що рухали науково-технічний прогрес людства у середньовічні роки. Ця галузь весь час вдосконалювалась, проте принципові технологічні зміни у виробництві селітри



відбулися тільки у XIX ст..

#### △ До скарбнички:

\*Бронзові наконечники для стріл, гребінці, скребки тощо знайдено під м. Мелітополем (Запорізька обл.) на території заповідника «Кам'яна могила», де зупинялася, мешкала, полювала і жила прадавня людина епохи неоліту та бронзової доби. Такі поселення прадавньої людини археологи знаходять і на Сході України (Донецька область).

\* Чому так сталося, що у XII ст. саме в період засилля католицької церкви в Європі алхіміки зібралися в Празі, де в той час правив Рудольф II?

? Питання до самоперевірки:

1. Поясніть етимологію слова «алхімія».

2. Чому в добу середньовіччя католицька церква «полювала» на алхіміків?

3. Як пояснити зв'язок хімії металів з нумерологією і астрологією за часів алхімії?

4. Які наукові центри існували в доалхімічний і алхімічний періоди?

5. Які методи хімічної науки зародилися в лабораторіях алхіміків і дійшли до наших часів?

6. Що собою представляли металургія і фармацевтика за часів алхімії? Чому саме ці галузі досягли найвищого технічного прогресу?

7. З іменами яких вчених пов'язаний період алхімії?

Δ Знайдіть у Біблії «Ветхого заповіту» текст Исход гл.25. Прочитайте і поясніть, чому згадуються саме золото, срібло і мідь? Чому вовну, як данину, брали блакитну, пурпурову? Що таке вісон?

Δ Прочитайте наступні рядки з шкільних підручників про грецький вогонь:

«Нафта входила до складу відомого у стародавні часи так званого грецького вогню, що займався від контакту з водою і спалив не один військовий корабель. Погасити цей вогонь можна було тільки піском».

(Величко Л.П. Органічна хімія.: Підруч. Для 10-11 кл. К., Ірпінь: ВТФ Перун, 2003, с. 126)

«На Русі знали так званий грецький вогонь – легкозаймисту речовину, яку кидали у спеціальних сфероконічних посудинах – «своєрідних запалювальних бомбах старовини».

(Лашевська А.А. Хімія: 7 кл. Учебн. – К.: Генеза, 2007, с. 30)

Прокоментуйте ці історичні відомості. Зробіть припущення щодо складу грецького вогню.

■ В одному з алхімічних трактатів читаємо: «Якщо Марс у своєму блискучому обладунку кинеться в обійми Венери, що розтанула від пекучих сліз, він неминуче почервоніє...»; «Міцна горілка пожирає Луну, випускаючи лісій хвіст. Запустіння отриманої рідини породжує пекельне каміння, яке

чорнить тканину, папір, руки. Щоб Луна знову зійшла, прожарюй пекельне каміння у печі».

Спробуйте розшифрувати ці записи та написати відповідні рівняння хімічних реакцій.

■ Підготуйте презентацію доповіді до одного з чотирьох параграфів другого розділу.

## РОЗДІЛ 3

Після вивчення розділу 3 ви зможете:

- пояснити причини занепаду алхімії;
- пояснити мету і завдання медичної хімії;
- зрозуміти закономірність виникнення технічної хімії;
- зробити висновок про теоретичні уявлення представників іатрохімії та технічної хімії.

### **? Пригадайте:**

- 1) головну мету алхіміків середньовіччя;
- 2) основні риси, що об'єднують алхімію арабів, Європи та Сходу;
- 3) прізвища відомих учених алхімічного періоду та їх основні досягнення.

### **Початок занепаду алхімії.**

*«...Справжня мета хімії полягає  
не у виготовленні золота, а у приготуванні ліків»  
Парацельс.*

Д.І. Менделєєв, як відомо, був не тільки хіміком і фізиком, а ще й художником, академіком Академії мистецтв, і взагалі енциклопедично освіченою людиною, що дало йому змогу підмітити наступну паралель. В епоху Відродження, коли панувала алхімія, думки митців і алхіміків були про людину і все, що сприяло її збагаченню і добробуту. Художники зображували портрети людей, їх одяг, прикраси, або малювали святих. Діяльність алхіміків зводилась до отримання золота і срібла з неблагородних металів. У XVI і особливо XVII століттях з наступом промислової революції, розвитком гірничої справи, металургії, галургії, будівництва тощо, на полотнах художників стали з'являтися пейзажі ланів, на яких працюють люди, кораблі в портах, промислові об'єкти, архітектурні ансамблі та інше. В цей час хімічні знання все більше стали застосовуватись у фармацевтичній справі, для удосконалення

металургійних і галургійних виробництв, вивчення реакцій горіння пороху і властивостей газів, тобто тих явищ, які покладені в основу технічної хімії.

Таким порівнянням Д.І. Менделєєв охарактеризував зміну доби алхімії добою науки хімії. Проте слід відмітити, що занепад алхімії, який розпочався в кінці XVI ст., не наступив миттєво. Навіть такі відомі хіміки XVII ст. як Бойль, Лемері, Кункель, Глаубер та інші не тільки продовжували вірити у можливість трансмутації, вони присвятили частину своєї наукової діяльності заняттям алхімією. Першим ударом для алхімії став новий напрям, який з'явився у природознавстві – медична хімія. Наступними були технічна ремісницька хімія з теорією флогістона і пневматична хімія. Історичний крок від алхімії до хімії загалом більше двох століть, характеризується спробами учених надати хімії науковий теоретичний зміст, найбільш яскравими представниками з яких слід назвати Парацельса, Р.Бойля, Г.Шталя, А.Лавуазьє.

Весь цей час і навіть довше пліч о пліч з медичною хімією і ремісництвом, які розв'язували реальні, конче необхідні проблеми, з вірою у трансмутацію розквітала алхімія, і це є одне з найзагадковіших питань історії хімії. Причини такого парадоксального феномену слід шукати не тільки в анналах історії природознавства, а і в історичному розвитку суспільно-політичного життя європейських країн XVI- XVIII ст..ст.

### **3.1. Теоретичні уявлення іатрохіміків.**

Один з напрямів розвитку хімічних знань, який породила алхімія і який, як це не дивно, сприяв занепаду алхімії, була іатрохімія.

•*Іатрохімія* (від грецької іатрос – лікар, лікування) – лікувальна або медична хімія – напрям хімічної науки XVI- XVIII ст..ст., представники якого мріяли поставити здобуті хімічні знання на службу медицині. Іатрохіміки розглядали процеси, що відбуваються в організмі людини як хімічні явища, а хвороби, які виникають, – є наслідком порушення хімічної рівноваги. Основним

завданням вони вбачали виготовлення хімічних засобів для їх лікування. Іатрохіміки діяли за принципом: хімія і медицина повинні працювати в союзі заради мети – позбавити людей хвороб.

Головним паростком, з якого почала розвиватися іатрохімія, була фармакопея арабської алхімії. Арабські алхіміки першими почали визначати дози ліків, умови й строки зберігання та способи їх виготовлення і першими відкрили аптеку. Проте їм не була відома справжня фармацевтична хімія, прообраз якої створили саме іатрохіміки. Видатними представниками іатрохімічного напрямку були Парацельс, Ван Гельмонт, А. Сала, Лібавій та інші. Проте піонером цієї справи вважається німецький лікар Теофраст Парацельс (1493-1541р.р.), який намагався поєднати медицину з хімією, правда при цьому перевищуючи роль хімічних процесів, що відбуваються в організмі людини. Парацельс вірив в існування певних хімічних сполук здатних усувати виникаючі в організмі порушення рівноваги. Перетворення речовин, з яких складається тіло людини, на думку Парацельса, повинна викликати хвороби, лікування яких полягає у застосуванні ліків, що відновлюють хімічну рівновагу. Ідея про те, що життєві явища мають під собою хімічне підґрунтя, і сьогодні є слушною. Але на той час Парацельса, якого не можна назвати апологетом схоластики, також не можна віднести і до емпіриків. Справа в тому, що справжнього експериментального методу тоді ще не існувало, а тлумачення Парацельсом досліду було абстрактним, побудованим на логічних операціях з виділення найголовніших ознак, що спостерігалися при хімічних процесах, хворобах тощо.

Від західної алхімії Парацельс запозичив вчення про побудову матерії з трьох складових: ртуті, сірки та солі, з відповідними властивостями – леткістю, горючістю і твердістю. Ці три елементи є основою макрокосмосу (всесвіту) і мікрোকосмосу (людини), утворених духом, душею та тілом.



Поняття про три складові матерії – ртуть, сірку та сіль, Парацельс умовно переніс в науку про організм людини і коли він стверджував, що чума та лихоманка викликаються надлишком сірки в організмі, а від надлишку ртуті настають паралічі, а надлишок солі викликає водянку та порушення травлення, то під ртуттю, сіркою та сіллю він розумів певні начала-причини, які викликають хворобу, а не буквально саме ці речовини. Парацельс та алхіміки його доби вже навіть не вважали, що метали містять тільки ртуть, сірку, сіль і нічого більше. На той час не було достатньо знань та експериментальних даних, щоб пояснити будову металів, неметалів і складних речовин, з якими мали справу алхіміки.



**Парацельс (1493-1541)**

Теофраст Парацельс – німецький лікар та природознавець (народився у Швейцарії). Вивчав лікувальну дію хімічних речовин, використовуючи препарати, які містили ртуть, мідь, залізо, стибій, а також екстракти лікувальних речовин з рослин. Цінні лікувальні властивості приписував «золотій тинктурі» - колоїдному розчину золота. В галузі чистої хімії зробив немалий внесок у вивчення сполук Арсену та Стибію, розробив спосіб добування концентрованої оцтової кислоти шляхом перегонки виноградного та деревного оцту. Залишив велику кількість праць як з медицини, так і з хімії. Справжнє ім'я Парацельса – Пилип Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм.

Алхімічні знання про деякі речовини, як наприклад барилловий «тартар» - кислий виннокислий калій, Парацельс переніс у галузь лікувальної хімії. В алхімічний період з кислого виннокислого калію прожарюванням видаляли усі органічні речовини та виготовляли поташ – технічна назва калій карбонату. «Тартаром» алхіміки називали різні солі, які отримували повільним осадженням і які містили рослинні барвники та домішки. Само слово «тартарус» запозичено алхіміками з грецької міфології й означало підземне царство. Наприклад у Гомера – це бездоння, пекло, куди Зевс скинув Крона та Титанів. Звідси вислів: «Провалитися в тартарари».

За Парацельсом «тартар» - це матерія, що в певних умовах утворює відкладення у вигляді ниркових або жовчних каменів, подібно до тих, що осаджуються у діжках з вином. Парацельс пішов ще далі. За його уявленнями діє певний духовний регулятор усіх функцій організму людини «архей» (з грецької – початок, основа), при дизфункції якого виникає зміщення рівноваги хімічних процесів у бік тієї чи іншої хвороби.

Іатрохімія відіграла важливу роль у розвитку хімічних знань в університетах, в яких вона широко викладалась. Парацельс певний час викладав іатрохімію в університеті Базеля і в лекціях критикував тих лікарів, які не мали власних досліджень з природничої та особливо хімічної науки, не мали власного досвіду і не враховували досвід і досягнення учених інших країн, а рекомендували ті чи інші лікарські засоби за забувними рецептами. Першу лекцію він розпочав з того, що демонстративно спалив праці авторитетних лікарів, в яких, на його думку, не містилося нічого нового, крім компіляцій з рукописів Галена, Цельса, Гіппократа, Авіценни та інш. Недарма він взяв собі прізвисько Парацельс, що (з грецької пара – біля, над) означає перевершуючий Цельса. Цим самим він підкреслював незгоду з поглядами Авла Корнелія Цельса (I ст..до н.е.) – давньоримського автора трактату «Про медицину». Засновник іатрохімії всіляко схвалював діяльність тих лікарів, які збагачували природознавство та медицину власними спостереженнями та експериментами. Цікаво, що Парацельс окрім союзу хімії з медициною вважав за доцільне застосовувати в лікувальній справі вчення філософів, теоретичні погляди астрономів і дотримуватись моралі та етики лікаря, обґрунтованих Гіппократом.

Парацельс не раз натякав лікарям на необхідність виправлення порушеного балансу «принципів» в організмі хворого за допомогою ліків, які треба виготовляти в хімічних лабораторіях. Ще на початку середньовіччя застосовувалися три принципи, які характеризували хімічну природу речовин і

які були прийняті Парацельсом. Принцип «ртуть» характеризувала важке, рідке та текуче, принцип «сірка» визначала горюче і тепле, а принцип «сіль» – розчинного у воді і стійкого до нагрівання і горіння. Ці принципи більше підходили лікарям і особливо хімікам для пояснення властивостей речовин та їх перетворення, ніж класифікація Аристотеля процесів перетворення, що позначалася як *synthesis*, *mixis*, *krasis*. Відомо, що *synthesis* і *mixis* є процеси механічного розділення або змішування речовин, а *krasis* характеризує процес утворення сплавів. Класифікація Аристотеля у іатрохіміків, на відміну від алхіміків, залишилась осторонь. Алхіміки вчення Аристотеля про «перетворення» речовин сприйняли буквально як трансмутацію.

Взявши до уваги три принципи, Парацельс добував речовини хімічним шляхом з рослинного і тваринного царств і з мінеральної сировини та готував відповідні ліки. Він в першу чергу був лікарем і тому стверджував: «Праві не ті хто говорить, що алхімія робить золото і срібло, але ті, хто говорить, що вона створює ліки і направляє їх проти хвороб»<sup>4</sup>. Парацельс перший став застосовувати отримані хімічним способом речовини ні як отруту, а як ліки, що навело його на думку про обов'язкове дозування препаратів для тих чи інших цілей. Такий підхід принципово змінював теоретичну і практичну підготовку лікарів в університетах. Стало зрозумілим, що речовини треба отримувати чистими, особливо для виготовлення медичних препаратів, що містять Арсен, солі Купруму, Меркурію, Плюмбуму тощо.

Хоча рекомендації Парацельса не завжди були прогресивними і допомагали хворим, проте його інтерпретація результатів власних дослідів і спостережень, радикальні виступи проти авторитетних лікарів середньовіччя та часів римської імперії, зробили революційний крок для подолання вузьких

---

<sup>4</sup> Штрубе В. Пути развития химии: в 2-х томах. Т. 1. Пер. С нем. – М.: Мир, 1984. – 239 с. – С.204.

поглядів представників схоластики. Шлях, який намітив Парацельс, до використання хімічних знань в медицині обрали й інші відомі лікарі та хіміки.

Одним з перших послідовників Парацельса був І.Б. Ван Гельмонт (1577-1644 р.р.) – лікар знатного роду з Брюсселю. Як лікар, Ван Гельмонт, хоча не повірив віру в «архей», все ж таки в деяких випадках застосовував свої хімічні знання, щоб науково обґрунтувати причини захворювань. Наприклад, процес травлення їжі у шлунку регулюється не «археєм», а кислотою, що міститься у шлунковому соку, надлишок або нестача якої викликає біль. У цьому випадку лікування можна здійснювати лужними або кислими засобами, щоб нейтралізувати кислоту або навпаки, стимулювати її виділення.



**І.Б.Ван Гельмонт  
(1577-1644)**

Ван Гельмонт – голландський природознавець, основні праці відносяться до іатрохімії та пневматичної хімії. Він першим проводив експериментальні дослідження процесу живлення рослин, які стали основою так званої водної теорії живлення рослин. Незважаючи на помилковість, ця теорія розглядає життя рослин як процес, який проходить тільки під впливом матеріальних сил, що завдало удару релігійному світогляду. Він першим з хіміків звернув увагу на подібні до повітря речовини, для яких ввів термін «газ». Спостерігав утворення газу (дав йому назву «лісний газ» *gas sylvestre*) при спалюванні деревини, бродінні молодого вина, та дії кислот на крейду. Більш ніж через 100 років цей газ був виділений, досліджений та отримав назву карбон діоксид.

Гострим було питання ідентифікації речовин. Іатрохіміки розробляли способи визначення сполук за різних ознак. За формою кристалів розрізняли тверді солі І.Р. Глаубер і Р. Бойль. Лікар А. Лібавій (1540-1616 р.р.) пропонував використовувати такі ознаки для класифікації сполук, як форму кристалів, вагу, запах, здатність реагувати з кислотами, розчинятися у воді, магнетизм і що було завжди небезпечним – смакові якості. Такі теоретичні уявлення підводили до висновку про те, що кожна речовина має специфічні властивості. В період іатрохімії поняття «майстерій» учені почали вживати у широкому розумінні, не тільки як процес, а й його результат – виділені з сумішей та розчинів окремі

хімічні сполуки. До магістеріїв відносили осадки металів, порошки, нерозчинні у воді оксиди металів, розчинні у кислотах метали. Поняття про магістерії відіграло певну роль у формуванні поняття про хімічний елемент.

Хімічні дослідження іатрохіміків з металами, солями та кислотами заклали основи технічної хімії і сприяли формуванню уявлень про те, що отримання одних і тих самих речовин може здійснюватись за різних способів. Так інженер і учений В. Бірінгуччо (1480-1539р.р.) в книзі «Піротехнія», що вийшла у 1540 р., писав про розчинення срібла в нітратній кислоті, а потім його виділення з розчину. І це явище, як він доводив, не залежало від того, втрачало срібло властивості під дією сполук, чи ні. Він також довів, що прожарювання металів на полум'ї, зокрема свинцю, збільшує їх вагу на десятку частину від вихідної. Такі явища спостерігали Р. Бойль та його асистент Р. Гук, англійський лікар Дж. Мейов та інші. Зокрема, Дж. Мейов писав, що у повітрі та в селітрі є «повітряні вогняні часточки», які підтримують горіння і які під час нагрівання олова або свинцю взаємодіють з металом і спричиняють збільшення його маси.

Серед іатрохіміків були визнані положення про спорідненість речовин, що виникли ще в античну добу. Парацельс підтвердив експериментально, що ртуть з різними металами утворює амальгаму з різною швидкістю. А. Сала (1576-1637 р.р.) вивів послідовний ряд металів за їх здатністю осаджуватись з сольових розчинів під час реакції обміну. І.Р. Глаубер (1604-1670 р.р.) поставив метали у певній послідовності залежно від їх розчинності у кислотах. Продовжуючи ці дослідження, лікар Г.Е. Шталь (1659-1734 р.р.) розробив свій ряд металів, розчинних у кислотах, і представив його таким: цинк – залізо – мідь – свинець (або олово) – ртуть – срібло – золото. Пояснення цьому він дав з погляду власної теорії флогістону.

### **3.2. Практичні результати іатрохіміків.**

В добу розквіту іатрохімії накопичені знання потрібні були для пояснення тих фактів та явищ, з якими стикалися хіміки та лікарі. Їм скоріше належала роль обслуговуюча, ніж прогностична. Тому іатрохіміки свою практичну діяльність здійснювали в межах існуючих парадигм.

Свої погляди та рецепти Парацельс виклав у таких працях, як «Вища медична наука», «Про хвороби, що походять від тартар», «Про мінерали» та інші. Йому належать рекомендації, щодо використання опіатних і ртутних препаратів, способів металотерапії. Він розумів, що лікування зовнішніх симптомів такого захворювання, як сифіліс, за допомогою ртутної мазі не усуває причину, яку, на його думку, викликали живі організми. Виготовлення різних ліків дало змогу Парацельсу розробити методику добування арсенатної кислоти, удосконалити перегонку етанолу і виготовлення неорганічних кислот. Зокрема, вдосконалення перегонного апарату дозволило Парацельсу розробити спосіб добування концентрованої оцтової кислоти.

Значний внесок лікар Ван Гельмонт зробив як хімік, виконуючи дослідження, пов'язані з вивченням газоподібних речовин, особливо вуглекислого газу та водню. Він ввів поняття «газ», яке походить від слова «хаос», під яким Парацельс розумів повітря, як символ хаотичного стану матерії. Тому справедливо вважається, що Ван Гельмонт є засновником пневматичної хімії. До Ван Гельмонта різні гази, виділення яких спостерігали алхіміки під час багатьох процесів, вважали за різновиди повітря. А він довів, що «лісовий газ», тобто вуглекислий газ, утворюється не тільки при спалюванні деревини, а й при дії кислоти на вапняки або рослинний попіл, під час бродіння вина. Крім того, вуглекислий газ Ван Гельмонт виявив в мінеральних водах і повітрі, яке видихала людина. Властивості водню Ван Гельмонт, на жаль, описав як різновид повітря та не зміг охарактеризувати природу інших газів. Це можна пояснити тим, що Ван Гельмонт не мав на той час, як й інші іатрохіміки, методів збирання та утримування газів.

Ван Гельмонту належить збірка праць «Зоря медицини або повне зібрання творів», яку підготовлено і видано його сином Франциском Меркурієм після смерті батька. В цій збірці Ван Гельмонт оригінально представив концепцію Аристотеля, доповнивши своїми міркуваннями. За Ван Гельмонтом, первинними елементами є тільки повітря та вода, тому що вони не можуть перетворюватись один в один, і навпаки земля утворюється з води, а вогонь – взагалі не може бути елементом або речовиною. Ці висловлювання сприяли розробці експериментальних методів, пошуку шляхів, що повинні були звільнити натурфілософію з тенет Аристотелівських уявлень про конституцію матерії та на певний крок наблизити до корпускулярної теорії Р. Бойля.

Доступність неорганічних кислот для будь-якої лабораторії дало можливість іатрохімікам дією хлоридної кислоти на метали отримати безліч хлоридів. Так, Й.Р. Глауберу вдалося добути хлориди цинку, міді, олова, арсену. Й.Р. Глаубер вважав, що «хімічна спорідненість» є реальною силою, що зумовлює взаємодію речовин. Він зробив висновок, що луги та кислоти мають різну силу, а звідси й їхня спорідненість також є різною. Завдяки реакціям обміну між представниками основних класів неорганічних сполук Глаубер одержував чисті солі. Наприклад, його прізвище носить кристалогідрат натрій сульфату (глауберова сіль), який відомий серед лікарів як послаблюючий засіб *sal mirabilis*. Завдяки Глауберу лікарям став відомий нудотний камінь, який добув Ван Мінзихт дією стибій оксиду на винний камінь. З винного каменю піролізом отримували виннокам'яний спирт, який рекомендував ще Парацельс. Анджело Сала – італійський хімік і лікар, що працював у Німеччині та Швейцарії, в «Тартаралогії» описує спосіб добування і використання залізного винного каменю, скоріш за все ферум тартрату. Цей препарат виготовляли кип'ятінням винного каменю у воді разом із залізними ошурками. Хіміки (Г. Фріде) вважають, що ферум тартрату може відповідати формула комплексної солі  $K[FeC_4H_2O_6]$ .

Іатрохіміки часто рекомендували препарати, що виготовляли з сурми, арсену, ртуті, які хоч і діяли позитивно при лікуванні певних хвороб, все ж таки в цілому для здоров'я людини були небезпечними. Так, ще Парацельс рекомендував калій арсенат, як «вогнепостійний арсен». Крім того, виписували рецепти «вічних пігулок» з металічної сурми, такі небезпечні ртутні препарати, як каломель, сулема, мінеральний турпет – кристалогідрат меркурій сульфату, білий преципітат (з лат. преципітат – осад), або меркурамоній хлорид  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ , що не плавився, та меркурдіамоній хлорид  $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$ , що плавився. Анджело Сала рекомендував «пекельний камінь»  $\text{AgNO}_3$  для лікувальної справи. Його аналог можна і сьогодні знайти в аптеці як ляпісний олівець. Цікаво, що А. Сала спостерігав відновлення міді з шахтної води, яка містила солі Купруму, Феруму та інших металів і при цьому говорив про витискування міді залізом, а не про перетворення одного металу в інший:  $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{FeSO}_4$ .

В епоху іатрохімії часто панували містичні погляди на хімічні процеси. Навіть дію хлоридної кислоти на карбонати пояснювали дією внутрішньої «життєвої сили». А славнозвісний Ван Гельмонт механізм реакції, що відбувається при горінні пороху, пояснював як ненависть, «антипатію» один до одного вугілля, сірки та селітри.

Іатрохіміки ретельно вивчали органічні сполуки, для чого застосовували методи екстракції та перегонки. Перегонкою розчину купрум ацетату було отримано «мідний спирт» - висококонцентрована оцтова кислота. Сухою перегонкою бурштину Лібавій добув бурштинову квітку, яку сприймали спочатку за сіль, а насправді це була бурштинова кислота. Бурштинова квітка відносилась до групи речовин із загальною назвою хімічні квітки (*flores chemici*), якими називали кристалічні продукти конденсації пари на холодній поверхні.

А. Лібавій був лікарем і визнавав важливість хімії для медицини. У своїх творах із загальною назвою «Повне зібрання медико-хімічних творів» він



описує властивості сульфатної кислоти, солей амонію, Плюмбуму та інших. Він першим відкрив станум хлорат перегонкою амальгами олова з сулемою і тому назвав його спиртом сулеми. Послідовники Лібавія називали станум хлорат димлячим спиртом Лібавія. Цікаво, що до кінця XVIII ст.. до солей відносили усі розчинні речовини у воді.

Яблучну кислоту отримували із соків яблук та інших фруктів і змішували із залізним купоросом, винним каменем, спиртом для виготовлення лікарського препарату – залізно-яблучної тинктури. Залізними тинктурами називали рідкі ліки, що містили сполуки Феруму.

Перегонкою бензойної смоли, яку добували надрізами кори рослин сімейства ладаннікових або бурзерових, була отримана бензойна кислота.

Як знеболююче при хірургічних операціях лікарі застосовували складні хімічні препарати лаудануми, що містили опій, і екстракти колхікума із вмістом колхіцину.

Праці іатрохіміків, надруковані у великій кількості, створили певний освітній простір для розквіту теоретичних уявлень про хімічні процеси, що спричинило певні активні кроки технічної хімії.

### **3.3. Розвиток технічної хімії XVI – XVII століть.**

У XVI–XVII ст..ст. паралельно з іатрохімією розвивалася й технічна хімія, яка обслуговувала такі галузі виробництва, як металургійне, галургійне, керамічне, паперове; виготовлення та технологію фарбування тканин, вовни та ін.. Мілітаристичні наміри політичних кіл країн Європи, Азії та Америки, постійно налаштованих на війну, також стимулювали дослідження хіміків ливарної справи і розробки нових сортів пороху та вибухових засобів.

Розвиток цих галузей став імперативом передачі хімічних знань не герметичною мовою з використанням міфологічних символів іноді зрозумілих лише їх авторам, а в деяких випадках і навіть не латиною – мовою науки як

довгий час вважалось, а мовою європейських народів, що вперше започаткував Парацельс. Хіміки намагалися знайти загальнодоступні поняття, термінологію і способи опису хімічних процесів та назв речовин та їх властивостей.

Револуційною подією в галузі інформаційних засобів стало відкриття німцем І. Гутенбергом у XV ст.. друкарського верстата. Завдяки цьому винаходу серед хіміків швидко поширились, наприклад такі видання як «Піротехнія» В. Бірінгуччо, «Три книги про гончарне мистецтво» Піккольпассо, «Про горну справу і металургію» Г. Агріколи, «Зібрання відомостей про мистецтво фарбування» В. Россетті, «Про мистецтво скла» Нері, «Про перегонку» Д.Б. делла Порта та інші.

Ці та інші подібні праці хоча б з двох причин можна вважати неперевершеними посібниками в практичній діяльності ремісників в посталхімічний період. По-перше, в них описані галузі технічної хімії, метою яких було створення реальних матеріальних цінностей або засобів для їх виготовлення, без яких вже не могли обходитись цивілізовані люди тієї доби. По-друге, це відбулося завдяки тому, що автори творів, хоча й залишилися в полоні квазінаукового стилю мислення, ставали більш вільними від головної мети алхімічних пошуків і зосереджували свої зусилля на дослідження будови та властивостей речовин, їх аналізу, методів добування, процесів перетворення тощо.

У XVI ст.. для розвитку виробництва пороху і виготовлення гармат, рушниць, мушкетів та ядер настав новий виток. Вогнепальна зброя поширилась повсюди і значно зросла потреба її використання європейцями, які почали інтенсивний розподіл світу. Для виготовлення пороху вже не вистачало селітри імпортованої з Азії. В центральній Європі відкривалися все нові та нові копалини селітри, поруч з якими з'являлися селітроварні. Проте деякі місцеві органи влади великих міст Німеччини, Чехії підтримували своїми рішеннями ремісників, які видобували селітру з місцевих відходів. Ефективність таких

виробництво на пряму залежало від знань хімічних процесів, які відбуваються при утворенні селітри. Завдяки знанням технології виробництва штучної селітри створювались «селітряні плантації». Для цього продукти життєдіяльності району або невеликого міста, тобто гній, фекалії, кров та залишки тварин, відходи м'ясних крамниць, боєнь в спеціальних ямах змішували з вапняним ґрунтом, землею з цвинтарів, з річковим і ставковим мулом, багнюкою. До цієї суміші додавали вапно, попіл, мильну воду пралень, жири, поташ та інші відходи виробництва мила і все це заливали сечею або гнійною рідиною. Процеси гниття, розкладання через рік-другий приводили до утворення селітри.

Збагачені селітрою землі заливали розчинами калій сульфату, поташа з додаванням попелу і такий розчин випарювали в спеціальних чанах. Ремісники знали, що таке агресивне середовище завжди дає осад на стінках випарювальних чанів. Щоб позбавитись осаду, в чани додавали розчин лугів, оцет або винне каміння. Випаровування приводило до збільшення концентрації розчину і тоді його переливали в інші чани, де селітра кристалізувалася. Порохові заводи вимагали селітру високої чистоти, тому для її очищення застосовували деревне вугілля, галуни, а домішки натрій хлориду видаляли водою з температурою 10-15<sup>0</sup>С. При такій температурі розчинність натрій хлориду значно вища ніж калій нітрату, тому розчин натрій хлориду виливали, а селітру отримували у вигляді кристалів. Вихід чистої селітри з 6-7 тонн «селітряної землі», закладеної на плантаціях, становив одну тону.

Потреби в селітрі були настільки великими, що, наприклад, в Швеції селяни платили податки селітрою. Це вимагало від селян і тих, хто мав пасовища, здійснювати власне виробництво селітри. Можна тільки здогадуватись, яка існувала потреба в спеціалістах селітряної справи та як поширювалась хімічна технічна література.

Іншим важливим напрямом розвитку військової техніки було ливарне мистецтво виготовлення корпусів гармат, ядер і стрілецької зброї. Хіміки весь час удосконалювали способи плавлення залізної руди, здійснювали пошук добавок для покращення якості сплавів, методів гартування сталі та її обробки при виготовленні кінцевого продукту. Були випадки, коли гармати, виготовлені з порушенням технологічного процесу, розривало на шматки. Аналіз причин таких випадків сприяв розвитку хімічних знань і технічної майстерності ливарників-зброярів.

Виробництво порцеляни, а потім і фаянсу, почалось в усій Західній і Центральній Європі, але високого художнього рівня мистецтва кераміки досягли італійської гончарі, особливо міста Фаєнца, звідки пішла назва керамічного виробу фаянсу. До цього міста приїздили вчитися гончарним справам ремісники інших країн Європи та в XVII- XVIII ст..ст. порцелянове виробництво виникло в Німеччині, а потім у Франції.

За XVI-XVII ст..ст. відбулося значне удосконалення різних стадій виробництва паперу. Як сировину для виготовлення паперу почали використовувати льняне ганчір'я.

Підвищення матеріального та духовного рівня життя в Європі стимулювало не тільки імпорт парфумів та ефірної олії зі Сходу, а й виготовлення різних сортів мила з власної сировини. У XVI ст.. виробництво мила здійснювалось омиленням тваринного та рослинного жирів лугами, що стимулювало організацію підприємств, метою яких стало отримання кислот, лугів, поташа тощо. В цей час виробничі лабораторії, а іноді окремі учені або університетські хімічні кафедри отримували замовлення на аналіз не тільки видобутої продукції, а й сировини. Такі види діяльності визначили виникнення аналітичної хімії. Хіміки, що працювали в лабораторіях, ще не мали в своєму арсеналі справжніх методів фізичної та хімічної науки, проте іатрохімія подарувала мокрий метод хімічного аналізу. Для осадження срібла

застосовувалась дія хлоридної кислоти на розчин аргентум нітрату. В роботі «Піротехнія» В. Бірінгуччо описує очищення срібла методом купеляції.

Ф. Сільвій (1614 – 1672р.р.) був лікарем і його відомий препарат розчин калій хлориду під назвою сільвієва протилихоманкова сіль, прославив його. Але він провів і декілька вдалих досліджень з аналізу хімічних речовин. Так само як Ван Гельмонт та інші застосовував різні реакції з утворенням осаду та кольорові реакції для розпізнавання свинцю, міді, заліза та інших металів в розчинах. Для цього використовувались дубильні горішки та лужні розчини гідроксидів і карбонатів.

Особливо були поширені лабораторії на металургійних і гірських підприємствах, де застосовувався пробірний метод випробування мінералів, металів та домішок для легування сталі. У Швеції у 1637 р. У. Ієрне (1641 – 1724 р.р.) навіть переобладнав Королівську хімічну лабораторію новим устаткуванням, забезпечив її спеціальним хімічним посудом і реактивами для аналізу мінералів на предмет наявності в них заліза, кольорових металів і визначення якості природних продуктів.

Аналітична хімія все частіше ставала бажаною у справах із шахраями-алхіміками, фальшивомонетниками. Так В. Бірінгуччо, коли займав посаду директора монетного двору, змінив склад сплаву для монет. За це урядовим наказом від 1515 р. його вигнали з м. С'єне. А хіміків-техників І. Бьоттгера та Е. Чірнауза врятували від страти за шахрайство тільки їх чудові теоретичні знання гончарної справи та висока майстерність хімічного експериментування в лабораторії, що й дало їм змогу зробити аналіз повного складу порцеляни. Іншим алхімікам-шахраям можливо не так поталанило в житті.

Аналітичній хімії, як і технічній в цілому сприяв розвиток фармації, яка в той період все більше укріплювалась як теоретично, так і практично на реальних наукових позиціях. Проте в практиці лікарів, металургів, ремісників скла та кераміки все частіше виникали питання щодо процесів дихання, горіння,

утворення газуватих речовин та ін., на які не було відповіді в жодній з існуючих на той час теорій. Пошук відповідей на ці питання даремно було шукати прихильникам іатрохімії.

Деякі відповіді були знайдені представниками пневматичної хімії, паростки якої проросли з досліджень Ван Гельмонта.

#### △ До скарбнички:

\*Прочитайте уривок поеми «Фауст» Й.В. Гете. Це слова Фауста до вченого-схоласта Вагнера. Зробіть оцінку діям іатрохіміків. На якому уроці за програмою хімії 7-го класу доречно прочитати уривок з поеми?

Мій батько, темний трудівник, у тиші  
Над таємницями природи даремно бився;  
До кіл її святих він прагнув  
Проникнути всіма фібрами душі –  
По-своєму, але чесно. Поміж адептів\*  
Сидів він в чорній кухні\*\* замкнений  
І силвся знайти бальзам цілющий,  
Змішуючи різну безліч рецептів.  
З'являвся червоний лев\*\*\* - і був він молодим,  
І в теплій рідині вони його женили  
З чудовою лілією\*\*\*\* і гріли їх вогнем,  
З посудини в посудину їх переливали.  
І потім – м'ячу промінням всіх кольорів  
Царицю молодую у склі ми добували.  
Цілющий напій був готовий.  
І почали ми лікувати. Подвоїлась гризота:  
Хворі гинули усі без винятку,  
Видужував чи хто, спитати не думали про це.  
Ось наші подвиги лікування!  
Поміж цих гір нищили ми  
Страхітніше нищівної чуми!  
Я сам дав тисячам отруту:  
Їх нема – а я живу... І ось –  
В моєму обличчі народ віддячив  
Своїм убивцям шану й славу!

\* Адепти – (з лат. Adeptus – той, хто чогось досяг) : 1) посвячений у таємницю якогось вчення; 2) переносно – ревний прихильник якоїсь ідеї, вчення.

\*\* Чорна кухня – робочий кабінет алхіміка.

\*\*\* Червоний лев – золото.

\*\*\*\* Лілія – срібло.

? Питання до самоперевірки:

1. Яку спільну ознаку виділив Д.І. Менделєєв для мистецтва й алхімії часів епохи Відродження?

2. Яка головна мета іатрохіміків? Якими словами мету іатрохіміків підтверджував Парацельс? Чи співпадає мета хімії часів Парацельса з метою сучасної хімії?

3. У чому заслуги Парацельса як ученого?

4. Які уявлення про будову матерії панували серед представників іатрохімії?

5. Охарактеризуйте практичні досягнення іатрохіміків.

6. Яка роль хімічної науки у розвитку технічного прогресу в XVI-XVII ст.? Які політичні та соціальні причини стимулювали розвиток технічної хімії у промисловості і військовій справі?

Δ Прочитайте уривок з книги В. Штрубе «Пути развития химии»: в 2-х томах. Т.1. – М.: Мир, 1984. «Закат алхимии» (с. 104-107) і обґрунтуйте причини занепаду алхімії. На вашу думку, алхімія – це тупикова гілка в розвитку науки, чи ні?

■ Підготуйте презентацію про життя і діяльність Парацельса.

## РОЗДІЛ 4

Після вивчення розділу ви зможете:

- пояснити причини появи такого напрямку як пневматологія;
- відстежити хронологію відкриттів газових законів;
- оцінити практичний внесок кожного ученого у розвиток пневматичної хімії;
- зробити висновок про вплив натурфілософії та алхімії на атомістичні уявлення вчених XVII століття.

### ? Пригадайте:

- 1) теоретичні уявлення античних філософів про будову речовини;
- 2) причини занепаду алхімії;
- 3) чому у лікарів, ремісників, металургів та ін. виникали питання щодо пояснення процесів дихання, горіння?

### Хімія газів.

*Наукове дослідження полягає в тому, що ви бачите те ж саме, що змогли б побачити й інші, але думаєте з цього приводу те, до чого ще ніхто, окрім вас, не додумався.  
А. Сент-Дьйордь, лауреат Нобелівської премії.*

Важко погодитись з думкою деяких істориків хімії, зокрема М. Джуа<sup>5</sup>, про те, що хіміки скоріше несвідомо, ніж свідомо почали досліджувати газуваті речовини. Накопичені факти спостереження утворення газів під час бродіння молодого вина, при виготовленні пива, скисанні молока, спалюванні вугілля і особливо пороху та при проведенні лабораторних процесів дії кислот на

---

<sup>5</sup> Джуа М. История химии. – М.: Мир, 1975. – С. 85.



вапняки, метали тощо, вимагали пояснення цих явищ. Тому пошук відповідей на питання про природу газів та їх властивостей здійснювався свідомо, тим більше, що до цього учених підштовхувала практика.

Дослідження речовин у газуватому стані визначав новий напрям розвитку хімії та фізики, який власне їх і об'єднував, - пневматологію. •**Пневматологія** (пневматос – повітряний, логос – вчення) почала зароджуватись при вивченні хімічних процесів, результатом яких було утворення газів. Її розвиток став підґрунтям для відкриття фізичних законів залежності об'єма газів від тиску та температури. Це закони Бойля-Маріотта, Ж. Шарля, Гей-Люссака, пізніше Авогадро, Менделєєва-Клапейрона, що стали основою пневматології, яка в сучасному наукознавстві не розглядається як окрема галузь або наука, а виступає суттєвою складовою хімії та фізики. Зовсім інша ситуація була у XVII-XVIII ст..ст.

Не зменшуючи значення гідних робіт у галузі хімії газів Ван Гельмонта, як засновника пневматичної хімії, одним з найвидатніших піонерів пневматології слід вважати Р. Бойля, який не тільки відкрив перший в історії газовий закон, але й став першим хіміком-винахідником, що сконструював прилад для збирання повітря і для проведення хімічних дослідів з ним та іншими газами.

Послідовники Р. Бойля до моменту створення кисневої теорії А. Лавуазьє поступово закладали експериментальні основи взаємодії речовин і особливо їх згоряння в кисні. У період з XVII по XVIII ст. пневматиками були зроблені відкриття законів, висловлені різні теоретичні пояснення хімічних та фізичних явищ, сконструйовані апарати і розроблені методи добування, збирання, утримання і вивчення газів.

Важливим висновком за результатами експериментів стало розуміння того, що гази, добуті в різних лабораторних хімічних дослідах, не є різновидом повітря, а саме повітря виявилось сумішшю газів.

#### 4.1. Експериментальні дослідження газів.

Експеримент, як метод пізнання природи, розроблений Г. Галілеєм, знайшов своє втілення в хімії в XVII ст., коли у 1662 р. Р. Бойль відкрив перший закон в історії науки хімії: за умов постійної температури об'єм зразку газу обернено пропорційний його тиску. Через 17 років Е. Маріотт (1620 – 1684р.р.) незалежно від Р. Бойля перевідкрив цей закон.

Наступним газовим законом був закон відкритий Ж. Шарлем (1746 – 1823р.р.) у 1787 р.: при постійному об'ємі тиск зразку газу пропорційний його температурі.

Ці закони стали основою подальших досліджень газів у XIX ст. Так, у 1801 та 1803 роках Дж. Дальтон (1766 – 1844 р.р.) відкриває закони парціального тиску. У 1802 році Ж. Гей-Люссак (1778 – 1850р.р.) сформулював закон теплового розширення газів, а в 1808 році – закон об'ємних відношень.

У 1811 році А. Авогадро (1776 – 1856р.р.) висловив гіпотезу про залежність об'єму будь-якого газу при постійних тиску та температурі від кількості речовини цього газу.

У 1833 році Т. Грем (1805 – 1869р.р.) формулює свої спостереження у вигляді закону про те, що швидкість дифузії газу обернено пропорційна кореню квадратному з його молекулярної маси ( $v = \sqrt{\frac{1}{Mr}}$ ).

У 1834 році Б.П.Е. Клапейрон винайшов залежність між фізичними величинами, які визначають стан ідеального газу. Продовжуючи роботу над пружністю газів і спираючись на рівняння Клапейрона, Д.І. Менделєєв у 1874 році виводить формулу для 1 моль ідеального газу  $PV = RT$ .

Ці історичні факти, наведені у хронологічному порядку, проаналізовані в науці і тепер є основою розділів хімії та фізики. Однак між цими датами криється кропітка праця багатьох хіміків-практиків, які займалися металургійним, галургійним, керамічним виробництвом, виготовленням скла,

фарби, порцеляни, пороху, оцту, спирту та інших продуктів, і експериментальних філософів, які проводили пробірний аналіз, лабораторні досліди і намагалися дати відповіді на питання: чи можна повітря, як і воду вважати за першоелемент? Повітря – це складна чи проста речовина? Чим відрізняється повітря від інших газів? Чи є відмінність у складі повітря у низині та горах? Як пояснити, що іржавіння приводить до збільшення ваги заліза? Що таке пухирці газу у мінеральній воді? Чи містить порох ту ж саму частинку, що й повітря? Як цю речовину виділити? Що спільного між диханням, горінням, бродінням? На питання чому так довго дослідники не займалися встановленням природи газів та їх властивостей можна відповісти так: по-перше, тільки з розвитком металургійної та складувної справ, що вимагали застосування примусового дуття, з використанням пороху тощо, виникла необхідність у вивченні газів. По-друге, будь-які теоретичні пояснення фізичних і хімічних явищ природи, процесів розчинення, горіння, розкладання, взаємодії речовин між собою та інше, висунуті хіміками, обмежувались Аристотелевською концепцією, основи якої заклав ще за 500р. до н.е. Емпідокл.

Хоча було відомо з практики, що оксиди сірки, вуглекислий газ не підтримують горіння на відмінну від повітря. Винороби знали, що в льохах з винними діжками, довго не можуть горіти свічки. Дослідники в лабораторіях спостерігали спінювання вапняку при дії на нього кислот, виділення пухирців газу після занурення металів у розчини кислот та інше. Але ці гази сприймалися як різновид повітря, що ніяк не ставало перешкодою для фізичних дослідів з повітрям. Так, Е. Торрічеллі (1608 – 1647р.р.), у 1643 році довів, що повітря чинить тиск на людей, предмети та поверхню Землі і виміряв силу цього тиску. У 1654 році О. Геріке (1602 – 1686р.р.) продемонстрував на спеціально сконструйованих кулях величезну силу повітряного тиску.

Першими хімічними експериментами з вивчення повітря можна вважати праці англійського фізика Роберта Гука (1635 – 1703р.р.). У 1665 році він

опублікував працю «Мікрографія», в якій зробив висновок, що повітря містить таку саму речовину, як і селітра. На той час було відомо, що селітра за високої температури розкладається, при цьому виділяється речовина, яка підтримує горіння, тобто утворюється вогонь. Експериментатори помічали, що в замкненому просторі горіння речовин припинялося, коли горюче тіло «насичувалося», як вони говорили, цим «розчинником» - речовиною, що виділилася із селітри під час її розкладу. Також Р.Гук довів: вага металів після їх прожарювання на повітрі збільшується. Причиною цього він називав речовину, ідентичну тій, що міститься у зв'язаному стані в селітрі. Зрозуміло, що тут йдеться про наявність утворюваного кисню.

Ще далі в поясненні подібності процесів горіння, дихання людини і тварин та окиснення металів пішов англійський лікар Дж. Мейов (1640 – 1679р.р.), автор книжки «Про селітру і повітряний спирт селітри» (1669р.). Він вважав, що селітра складається з кислого селітрового спирту і лужної речовини. У повітрі міститься складова цього «спирту», яка підтримує горіння і називається «повітряним спиртом», або «духом (лат. spiritus – дух) селітри».

Дж. Мейов висловив думку, що «повітряний спирт» є не що інше, як «повітряні вогняні часточки», які підтримують горіння. Пояснюючи процес горіння порошу, він говорив, що повітряні вогняні частинки сполучаються, наприклад, із сіркою або вуглецем і роблять його здатним горіти без повітря. А повітряні вогняні частинки під час нагрівання стибію, олова або свинцю взаємодіють з металом і спричиняють збільшення його маси. Проте Дж. Мейов вірив, що в усіх горючих тілах є сірчані частинки, здатні до горіння. Він перший провів експерименти зі спалювання сірки під дзвоном над водою і довів, що при цьому об'єм повітря зменшується. Потім під дзвін помістив мишу і там же підпалив свічку. У цьому разі горіння припиняється значно швидше, а отже, повітряні вогняні частинки (повітряний спирт селітри) потрібні для дихання.

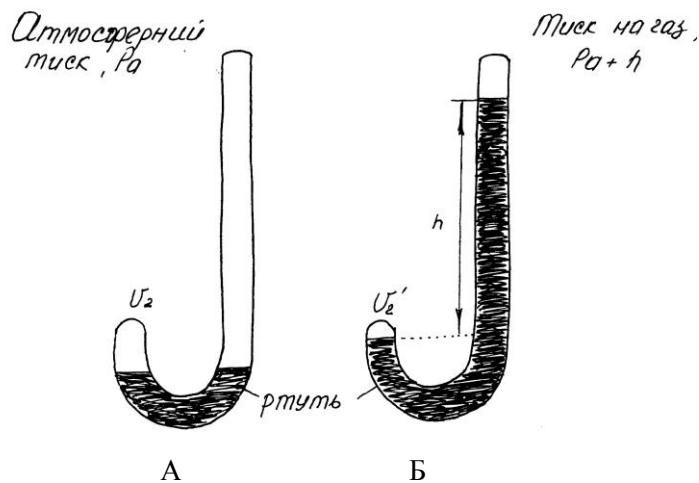


Рис. 19. Залежність об'єму газу від тиску.

А – прилад з U-подібною трубкою, яку використовував Бойль для вимірювання тиску та об'єму. Коли рівні ртуті у відкритому і закритому колінах трубки однакові, тиск на газ у закритому коліні дорівнює атмосферному.

Б – підвищення тиску газу у закритому коліні при доливанні ртуті у відкрите коліно трубки.

$V_2$  – об'єм газу при атмосферному тиску.

$V_2^1$  – об'єм газу після доливання ртуті до відкритого коліна.

$h$  – висота доданої ртуті у відкрите коліно.

Вивчаючи горіння та кальцинацію, Р. Бойль, безумовно, знав про досліди та висновки з них, яких дійшли Р. Гук, Дж. Мейов та інші вчені, але він зосередив увагу не на дослідженні повітря, а на вогню, як елементі першоматерії. Поставивши за мету дослідити проникнення «вогняної матерії» крізь пори скла реторти, Р. Бойль сконструював насос для створення вакууму («бойлівського вакууму»). Відкачуючи повітря з реторти або навпаки, закачуючи його в середину, він помітив, що чим сильніше стискати повітря у реторті, тим сильніше воно чинить опір. Р. Бойль назвав таку властивість «пружністю» повітря і виміряв його за допомогою пристрою зображеного на рис. 19.

Дослідження залежності об'єму зразка газу від тиску з використанням ртуті та трубки очевидно було зроблено під впливом знайомства з працями Е. Торрічеллі. Р. Бойль заливав ртуть у трубку, один кінець якої був запаєний та загнутий, що дозволяло зачиняти певну кількість повітря. Додаючи ртуть у

відкритий кінець трубки, повітря стискалося. Тиск, який діяв на повітря в закритій частині трубки, дорівнював сумі атмосферного тиску ( $P_a$ ) і тиску стовпа ртуті ( $h$ ), яку долили. Бойль спеціально не ставив за мету вивчення дії температури на густину повітря або ртуті, однак він відмічав, що тепло від полум'я свічки викликало значні зміни у властивостях повітря. Ці досліді призвели до відкриття Р. Бойлем газового закону, який Е. Маріотт виразив формулою  $PV = \text{const}$ .



Проте досліді, що виконав Р. Бойль, не наштовхували його на думку про те, що повітря і гази можуть бути учасниками хімічних процесів. Він навіть не звернув особливої уваги на те, що завдяки дослідам Дж. Мейова вже було визначено існування «повітряних частинок». Помилкове твердження того, що повітря або гази, які розумілися як втілення «духу», не можуть приймати участі в хімічних реакціях, спрямовувало думку навіть такого відомого вченого, як Г. Шталь, на пояснення окисно-відновних процесів присутністю «невловимого» флогістону.

Пневматична хімія дала науці декілька способів збирання газів з різними фізичними і хімічними властивостями, утримання та використання їх у дослідженнях. Так, Р. Бойль і Дж. Мейов описували спосіб збирання газу (зокрема водню) над водою. До однієї реторти із стальними ошурками доливали розчин сульфатної кислоти. Бульбашки водню через відросток поступали до посудини з водою і вловлювалися іншою меншою ретортою, що була заповнена водою і закріплена догори дном. Пухирці газу витискували воду та накопичувалися у верхній частині скляної посудини.

Інші хіміки, наприклад Х. Врен (1632 – 1679р.р.) і значно пізніше К.В. Шеєле (1742 – 1786р.р.), для збирання газів використовували плавальні міхури великих риб. Як не дивно, за цих примітивних засобів для експерименту К.В.

Шееле вдалося зробити відкриття кисню у 1772р., хлору у 1774р., та сірководню у 1776р.

Для пневматології вісімнадцяте століття було плідним на винаходи способів газового аналізу та конструкцій пневматичних ванн для проведення хімічного експерименту з вивчення властивостей газів. Так у 1727р. С. Гейлс описав застосування пневматичної ванни для отримання газів з вугілля, жирів, вапняку та деяких оксидів металів з метою дослідження їх на горючість.

Дж. Прістлі (1733 – 1804р.р.) відкрив властивості деяких газів розчинятися у воді, що примусило його удосконалити пневматичну ванну, зробивши її з ртутним затвором. Цей винахід дозволив незалежно від Шееле відкрити кисень, а потім розчинні у воді та нерозчинні у ртуті хлороводень, амоніак, сульфур (IV) оксид.

Дж.Ф. Феліге Фонтана (1730–1805р.р.) один з перших застосував вимірювальні прилади газів, відкрив водяний газ, пропускаючи пару води над розжареним вугіллям, в якому об'єм водню складав 83-86%:



У 1766 році він провів важливіші дослідження нітроген(II) оксиду – «селітряного повітря», як тоді його називали.

Дж. Блек (1728 – 1799р.р.) першим зумів у 1755 році з магній карбонату



виділити вуглекислий газ і довести, що «фіксоване», тобто зв'язане повітря, як його тоді називали не є повітрям, що нас оточує. Вивчаючи властивості вуглекислого газу, Блек здійснив реакцію поглинання вуглекислого газу вапняною водою. Його дослід навів на думку про те, що можна окремі гази вилучати з сумішей, що стало теоретичною основою газового аналізу. Крім того Блек винайшов можливість

визначення маси газуватих речовин при розкладанні сполук, що входили до складу інших твердих сполук.

Дж. Блек назвав «міфічним» - зіпсованим повітрям ту частину повітря, яку не зміг зафіксувати лугом і яка Рис. 21. Г. Кавендіш. не підтримувала горіння та дихання тварин. Дослідити міфічне повітря він запропонував своєму асистентові Д. Резерфорду, який у 1772 році дослідив його і захистив з приводу цього дисертацію. Міфічним повітрям виявився азот, який незалежно від Д. Резерфорда добули К. Шеєле, Дж. Прістлі, Г. Кавендіш.

Г. Кавендішу (1731– 1810р.р.) приписують відкриття водню у 1766 році. Внесок Кавендіша у пневматологію важко переоцінити. Він розробив методи визначення густини вуглекислого газу, водню та деяких інших. Досліджував склад повітря і води. У своїх експериментах Г. Кавендіш довів, що на газу можна діяти електричними розрядами, зокрема на гримучу суміш водню та кисню. Це був новий етап у газовому аналізі, який показав, що від взаємодії двох газів водню та кисню може утворюватися вода, яку вважали елементом, тобто неподільною часткою, що може перетворитися у землю – інший елемент. Кавендіш помітив, що при пропусканні електричних розрядів через повітря у зігнутих скляних трубках, кінці яких занурювались у склянки із ртуттю, залишалися незначні об'єми пухирців «залишкового повітря». Це «залишкове повітря» більше не розкладалося і ніяк не змінювалося під дією електричного струму.

Дослідив «залишкове повітря» аж у 1894 році В. Релей (1842 – 1919р.р.) – англійський фізик. Це були інертні газу. Разом з В. Рамзаєм у цьому ж році він відкрив аргон.

Наукові факти відкриття нових методів дослідження газів зробили суттєвий прогрес в хімічній науці. Проте теоретичне підґрунтя фізичних і хімічних явищ періоду пневматичної хімії хоча і розв'язало питання про дискретність повітря



та води як першоелементів матерії все ж таки залишилось в полоні уявлень про гіпотетичний флогістон до кисневої теорії Лавуазьє.

#### **4.2. Атомістичні уявлення XVII століття.**

Наукові факти, що фіксували величезну кількість фізичних і хімічних явищ, експериментів направлених на дослідження дискретності матерії, вимагали теоретичного обґрунтування на підставі атомістичних уявлень.

Атомістичні уявлення, сформовані у XVIIст., ґрунтувалися та розвивалися на концептуальних засадах аристотелевської теорії, квазінаукових уявленнях Парацельса та інших алхіміків та іатрохіміків епохи Відродження. Серед розробників атомістики того часу слід назвати декілька прізвищ натурфілософів, лікарів, фізиків та хіміків, найбільш відомими з яких наступні: Даніель Зеннерт (1572 – 1637р.р.), П'єр Гассенді (1592 – 1655р.р.), Іоакім Юнгіус (1587 – 1657р.р.), Нікола Лемері (1645 – 1715р.р.), Іоахан Іоакім Бехер (1635 – 1682р.р.), Роберт Бойль та багато інших.

Для розуміння та пояснення явищ природи і хімічних процесів, здійснюваних у лабораторіях, все гостріше виникала потреба у теоретичних поясненнях складу речовин. Мабуть Парацельс першим зробив спробу на підставі інтерпретації результатів власних експериментів і спостережень вирватися з полону аристотелевської парадигми та уявлень алхіміків про першоматерію. Він називав елементами тіла, які не можна було розкласти ще й далі.

У XVIIст. Д. Зеннерт першим спромігся знайти компроміс між аристотелевськими уявленнями про елементи та атомістичною будовою матерії. У своїх працях «Коротке викладання природничої науки» (1618р.), «Фізичні записки» (1635р.) та інших, Зеннерт відмічає, що атоми мають форму, яка визначає їх природу. Він пише про неможливість заміни однієї форми на іншу, причому спостерігається прагнення речовин до найбільш досконалої форми.

Подібні погляди висловлювали й інші учені того часу. Так, П. Гассенді також намагався вивести свою теорію будови матерії, штучно поєднуючи атомістику Епікура з поглядами натурфілософів того часу. Зокрема, він уявляв матерію, як з'єднані між собою атоми, між якими існує порожнина. Атоми, за Гассенді, відрізняються між собою вагою, формою та розмірами, їх не можна поділити, вони здатні до руху та через них ніщо не може проникати. При певному русі, стикаючись, атоми збільшують або зменшують швидкість.

Інші натурфілософи вважали, що рух атомів регулюється з боку третьої сили – формоутворюючого духу.

Представники фізичного атомізму на підставі власних експериментів пішли далі в розробці теоретичних уявлень. Вони стверджували, що однорідні тіла складаються з подібних атомів, а неоднорідні – навпаки. Зокрема І. Юнгіус в творах «Скорочене викладання фізики» (1836р.) писав про збільшення ваги при обпалюванні металів. Юнгіус розумів недоліки тих досліджень, в яких не застосовувалось вимірювання та зважування, тому закликав до широкого використання терезів в хімічних лабораторіях. Він обережно висловлював гіпотези, питання часто залишав без відповіді до кращих часів, коли можна буде більш ретельно провести перевірку висловлених думок. Його погляди часто не збігалися з вченням Аристотеля. В багатьох власних положеннях І. Юнгіуса про будову матерії було більше аналогії з корпускулярною теорією Р. Бойля. Якщо Д. Зеннерту в житті доводилось захищатися від закидів у ересі, то Юнгіуса за його критику Аристотеля занесли до «чорного списку». У 1625 році французька влада видала закон, відповідно до якого заборонялося поширювати та підтримувати атомістичне вчення, а порушників цього закону очікували щонайменше фізичні покарання й страта. Зрозуміло, що в цих умовах потрібні були не тільки геніальні наукові міркування, а й сміливість вченого. Треба пам'ятати і про потреби хімічної практики, яка була значним стимулом для появи нових теорій. Лише одними новими фактами без їхнього аналізу,

узагальнення, систематизації, експериментальної перевірки не можна було боротися із застарілими поглядами на будову матеріального світу.

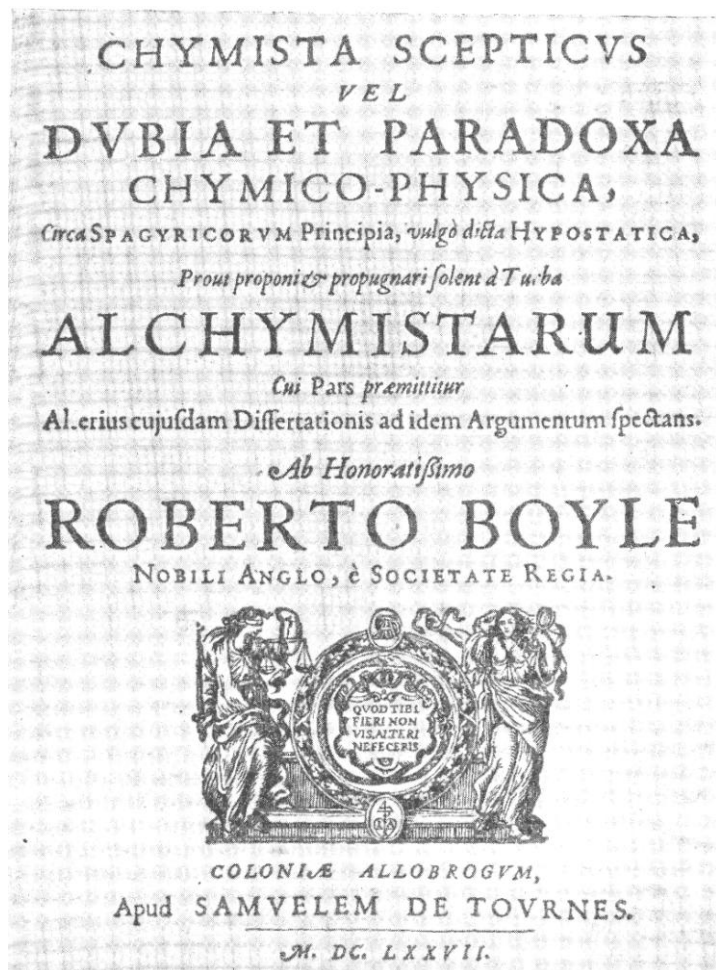
Найпрогресивнішою атомною теорією XVII ст. стала корпускулярна (з латини *corpa* – тіло) теорія Р. Бойля. Він був втіленням філософа від хімії, який досяг вершин експериментального мистецтва, що стало для нього критерієм істини в інтерпретації фактів і явищ. Бойль не міг повністю звільнитися від впливу аристотелевського уявлення про елементи, навіть експериментуючи з обпалюванням металів. Застосувавши сконструйований ним вакуумний насос для відкачування повітря з реторти, в якій обпалював метал, Бойль помітив, що все одно відбулася кальцинація металу. Він припинив нагрівання, розбив реторту, витягнув кальцинований метал і зважив його. Маса випаленого металу збільшилася у порівнянні з масою до початку реакції. Це стало причиною висновку про можливість проникнення «вогняної матерії» крізь пори скла реторти. Так Р. Бойль підтвердив думку про існування невидимої «вогняної матерії», яка приєднується до металу, тобто «матеріалізується», і таким чином збільшує його масу. Відомо, що перевірка висновку Р. Бойля М.В. Ломоносовим у 1756 році дала можливість останньому зробити висновок: «Славного Роберта Бойля думка хибна, бо без надходження зовнішнього повітря вага спаленого металу залишається в одній мірі»<sup>6</sup>. Але це вже інше століття.

Хоча Бойль експериментально «довів» існування «вогняної матерії» (фактично вогню як елементу за Емпедоклом), він висунув власні атомістичні погляди у відомій «корпускулярній філософії». Згідно положенням атомістики Бойля, усі речовини складаються з дрібних частинок – корпускул, які мають свою форму, розміри, рухомість. Бойль виконав певне дослідження, щоб

---

<sup>6</sup> Ломоносов М.В. Полн. собр. соч. – В 10-ти т. – Т.Х. – 934 с. – М.-Л.: АН СССР, 1950 -159. – С. 392.

виявити «хімічний засіб», який впливає на притягування та відштовхування корпускул. Він вважав, що частинки з'єднуються за рахунок «геометричної» взаємодії, як думав Платон, який уявляв, що частинки у вигляді трикутників, квадратів приєднуються одна до одної площиною сторін, а не за рахунок



механічного зчеплення гачками, зубчиками, застібками тощо. Послідовник Р. Бойля Н. Лемері у своєму підручнику «Курс хімії» (1675р.) писав про особливі відростки, які характерні, наприклад кислотам, за рахунок чого вони цими дротиками проникають у «пори» атомів металів або лугів.

Р. Бойль визначив корпускули первинного і вторинного порядку. Первинні корпускули є безпосереднім началом матерії, з'єднання яких між собою допомагає виникненню хімічних речовин або сумішей. З'єднання корпускул відбувається за

допомогою такої властивості, як спорідненість. Цей термін застосовували Альберт Великий і Глаубер, але як хімічне поняття, яке ми застосовуємо зараз, воно стало використовуватись завдяки працям Т.У. Бергмана (1735–1784р.р.) і Е.Ф. Жоффруа (1672–1731р.р.).

Різний агрегатний стан речовин Бойль пояснює різними способами з'єднання корпускул. Тверді речовини стають такими тому, що корпускули щільно прилягають або зчіплюються між собою і знаходяться у стані спокою. У рідинах

Рис.22. Титульний лист «Хімік-скептик», 1677.

корпускули з'єднуються незначною

частиною своєї поверхні, а газуваті речовини, згідно його уяви про повітря, мають корпускули самої різної форми з різними «системами» зчеплення, що утруднює щільне прилягання площин поверхні.

Свої погляди і результати досліджень Р. Бойль виклав у творах «Хімік-скептик» (1661р.), «Виникнення форм і властивостей, згідно корпускулярної філософії» (1666р.), «Сполучення специфічних ліків з корпускулярною філософією» (1685р.). У цих працях Р. Бойль, хоча і критично ставився до понять античних філософів про елементи і до вчення Парацельса, все ж таки і сам не зміг висунути принципово нові ідеї щодо будови речовин (рис. 24). Він розумів невідповідність застосування понять сірка або ртуть як елементів, з яких складається безліч речовин, але це протиріччя розв'язати не зміг. Проте у своєму визначенні поняття елемент він все ж таки наблизився до сучасного, стверджуючи, що елементами можуть бути лише найбільш «початкові, прості і абсолютно не змішуванні тіла», хоча і піддавав сумніву існування таких тіл насправді.

У корпускулярній теорії Р. Бойль не знайшов місця ключовому поняттю



«атомна вага» (маса). Він не зміг запропонувати кількісні принципи, за якими можна визначити атомну масу елемента, що є дивним, бо Р. Бойль застосував експериментальний метод. Однак цей факт підкреслює наявність залишків теоретичних поглядів послідовників школи Аристотеля в працях Бойля. Навіть при уточненні і значній конкретизації поняття «елемент» треба констатувати, що корпускулярна теорія Р. Бойля не стала тим навігатором експериментальної хімії, який міг би допомогти хімікам у практичній діяльності.

Авторитет Р. Бойля як фізика і як хіміка-практика сприяв поширенню його теорії серед учених Європи, більшість з яких її підтримали, популяризували,

доповнювали своїми ідеями. Проте залишилося ще багато питань, на які в тому ж XVII ст. намагалися відповісти інші вчені. Таким, наприклад, був І.І. Бехер – німецький алхімік і практик, який замість ртуті, сірки і солі запропонував ідею існування трьох «земель»: ртутної, горючої і

Рис. 23. І.І. Бехер.

утворюючої скло. Властивості тіл залежали від пропорції земель у їх складі. Він вказував в «Підземній фізиці» (1669 р.) і в «Хімічних міркуваннях» (1682 р.) на те, що горюча земля, яку він називав жирною землею, виділяється під час горіння. Звідси ним було зроблено висновок, що тіло тим краще горить, чим більше містить в собі жирної землі. Такий умовивід дає право історикам хімії вважати І. Бехера провісником теорії флогістону, яка «давала» відповідь на питання про причину горіння речовин, кальцинації металів тощо.

Отже атомістика XVII ст. не була науково визнана і не стала уніфікованою теорією для усіх, а залишилась в певній мірі абстракцією. Фактично вона не вирішила проблему будови матерії і залишила її для досліджень у наступні часи.

#### △ До скарбнички:

\* Законспекуйте статтю: О. Максимов, К. Янків. Внесок Д.І. Менделєєва в розвиток молекулярно-кінетичної теорії газів // Біологія і хімія в школі. – 2007. - № 1. – С. 49-51.

#### ? Питання до самоперевірки:

1. Що є предметом дослідження пневматології? Кого вважають засновником пневматології?
2. У чому полягає основна заслуга вчених-пневматиків?
3. Що підштовхнуло вчених до вивчення газів?
4. В чому заслуга Р. Гука і Дж. Мейова?
5. Чому Р. Бойль, знаючи про результати дослідів Р. Гука, Дж. Мейова та інших, не зміг пояснити процеси горіння?
6. Які способи збирання газів були розроблені хіміками-пневматиками?

7. Які основні теорії пояснення будови речовини панували за часів розквіту пневматичної хімії?

Δ Дайте пояснення: як сталося, що Бойль експериментально «довів» існування елемента вогню («вогняної матерії»)? Яка ваша версія, щодо впливу зробленого висновку з даного експерименту на подальший розвиток хімії?

Δ Прочитайте слова Р. Бойля і висуньте свою версію: чи існує зв'язок між оцінкою себе, як вченого, і вченим ступенем «доктор філософії», що присвоюють ученим за наукові відкриття?

«Хіміки дотепер керувалися занадто вузькими принципами, що не вимагали дуже широкого розумового кругозору; вони вбачали свою задачу у виготовленні ліків, у добуванні і перетворенні металів. Я дивлюся на хімію зовсім з іншої точки зору; я дивлюся на неї не як лікар, не як алхімік, а як повинен дивитись на неї філософ. Я накреслив тут план хімічної філософії, який сподіваюсь виконати і вдосконалити своїми дослідженнями і спостереженнями». [Цит. по кн. Джуга М. История химии. – М.: Мир, 1975. – С. 87].

■ Заповніть таблицю, проставивши у хронологічному порядку дати відкриття, прізвища авторів і формулювання газових законів

Таблиця

№ п/п	Дата	Автор	Формулювання закону





## РОЗДІЛ 5

Після вивчення розділу ви будете знати:

- причини та умови виникнення теорії флогістону;
- авторів і прихильників теорії флогістону;
- суть теорії флогістону;
- причини «живучості» теорії флогістону.

### ? Пригадайте:

- 1) який внесок в розвиток хімічної науки зробили представники пневматичної хімії;
- 2) які атомістичні уявлення хіміків панували у XVII ст..

### Флогістонна теорія.

*Наука – це драма ідей.  
А. Ейнштейн.*

Друга половина XVII століття, коли виник експериментальний метод та почався підйом механіки, була також плідною і для хімії, тому що експериментальний метод впливав на всі природничі науки. Праці Р. Бойля отримали широке розповсюдження і намітили новий напрям в хімічному дослідженні. Проте ні сучасники Р. Бойля, ні їхні послідовники не змогли оцінити важливість проведеного англійським вченим розмежування між «елементом», «сполукою» та «сумішшю».

Винахід парової машини (1698 р. Томас Севері) відзначив собою початок промислової революції: людина отримала машину, яка могла переробити всю важку роботу. Однак, не зовсім звичайне використання вогню в паровій машині відродило в хіміків інтерес до процесу горіння. Чому одні предмети горять, а інші – ні? По уявленням давніх греків усе, що може горіти вміщує в себе елемент вогню, який при певних умовах може звільнитися.

У творах хіміків цього часу велика увага приділялася тлумаченню явищ горіння та кальцинації (окисненню) металів. Така увага цілком зрозуміла бо ці питання пов'язані з металургійною і металообробною промисловістю та іншими галузями техніки, які розвивалися. Як наслідок все це призвело до катастрофічного знищення лісу. Дефіцит деревини як пального, а особливо деревного вугілля – єдиної на той час сировини для відновлення металів з руд, поставив перед вченими задачу знайти шлях більш економічного та раціонального використання відновника і пального. Водночас почалися пошуки заміників деревного вугілля в металургійних процесах. З іншого боку, металургійна промисловість, яка швидко розвивалася, мала потребу в раціоналізації технології виробництва, зокрема питання про великі втрати металу, який перетворювався в окалину при термічній обробці.

Таким чином робилась спроба пояснення процесів горіння, випалювання металів, дихання, але сутність цих процесів залишалась таємною та недосяжною для експериментальних досліджень. Саме ці процеси стали відправним пунктом для утворення першої теорії наукової хімії – теорії флогістона.

### **5.1. Флогістика Георга Ернеста Штала.**

Термін «флогістос» (від грецької *flogistoz* – горючий, що спалахує) вже вживався лікарями для зазначення особливого стану запалення органів дихання.

У 1669 р. німецький хімік Іоганн Бехер (1635-1682 рр.) зробив спробу дати раціоналістичне пояснення явищ горючості. Він припустив, що тверді речовини складаються з трьох видів «землі»: перша – плавка та кам'яниста (*terra lapidea*), друга – жирна та горюча (*terra pinguis*), третя – летюча (*terra fluida*). Один з цих видів, названий «жирною землею», є носієм горючості. Теорія Бехера представляє собою видозмінення уявлень Аристотеля та Парацельса про три алхімічні принципи: сіль, сірку, ртуть. Але ж на відміну від своїх попередників, Бехер вважає сірку тілом складним. Її горючість обумовлена вмістом жирної

землі, але ж, крім того, в сірці присутнє й інше – кислотне начало, завдяки якому вона може служити джерелом добування сульфатної кислоти.

Збільшення маси металів при випалюванні Бехер пояснював приєднанням «вогняної матерії». В цих уявленнях вже спостерігаються основні риси майбутньої теорії флогістону, яка була розвинута у всій своїй повноті послідовником Бехера – Шталем. На протилежність туманним та суперечливим поглядам алхіміків та деякої недовомовленості, яка є у Бехера, теорія Шталя відрізнялась незвичайною для того часу ясністю та послідовністю. Теорія флогістону була запропонована Шталем у 1703 році. І хоча вона мала небагато спільного з поглядами Бехера, все ж таки, Шталь завжди стверджував, що авторство теорії належить Бехеру.

«Горюче начало» Бехера перетворилось у Шталя у «вогняну матерію» або «флогістон», який складав центральну фігуру в намальованій картині хімічних перетворень. Шталь зв'язав типові процеси горіння з явищами випалювання або кальцинації металів. Останні при цьому процесі втрачають не тільки свої типові металеві властивості: блиск, колір, ковкість, але й здатність до подальшої зміни при дії вогню.

Шталь припустив, що загальне горюче начало, яке знаходиться в різних тілах, - причина всіх цих явищ. Коли тіла горять, воно виділяється і може дати початок вогню. Коли речовини позбавляються горючого начала, вони піддаються дії тіл, які багаті на це начало, відбувається зворотній процес. Так, «металічне вапно», тобто оксид металу, при прожарюванні з вугіллям знову набуває всі властивості, які були втрачені металом при кальцинації.

Цьому горючому началу Шталь дав назву флогістон.

Відомо, що сірка горить за таким рівнянням:  $S + O_2 = SO_2$ ;  $SO_2 + O_2 = SO_3$ . Сульфур (VI) оксид, з'єднуючись з водою, утворює сульфатну кислоту:  $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ . З точки зору Шталя все відбувається навпаки. Сірка складніша, ніж сульфатна кислота, метали складніші за відповідні їм оксиди, бо вміщують крім

деякої землі ще флогістон. Вони втрачають його при горінні або випалюванні та знову його отримують при прожарюванні з вугіллям. Горіння – це процес розкладу, воно пов'язано зі спрощенням складу речовини.



**Георг Ернст Шталь  
(1659-1734)**

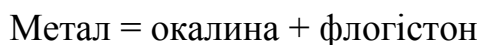
Г.Е. Шталь – німецький лікар і хімік. У 1683 р. закінчив медичний факультет Йенського університету. Після його закінчення став приват-доцентом, а потім професором медицини цього університету. З 1694 р. – професор університету в Галле. З 1716 р. – лейб-медик прусського короля. У Берліні став президентом Медичної колегії – найвищого медичного закладу Пруссії. Завдяки його зусиллям в Берліні було засновано Медично-хірургічну колегію для підготовки військових лікарів.

Розвиваючи погляди І. Бехера, сформулював теорію флогістону, яка отримала широке розповсюдження в XVIII ст.. Вона стала першою теорією наукової хімії та відіграла важливу роль у звільненні хімії від алхімії. Праці А. Лавуазьє знищили теорію флогістону наприкінці XVIII ст..

Суть теорії флогістону можна викласти в наступних основних положеннях:

1. Існує матеріальна субстанція, флогістон, яка міститься у всіх горючих тілах.
2. Горіння – це розклад тіла з виділенням флогістону, який розсіюється у повітрі; все що залишається, флогістону не містить, а тому не може горіти. Засвоїти флогістон з повітря можуть лише рослини.
3. Флогістон завжди знаходиться у поєднанні з іншими речовинами і його не можна вилучити у чистому вигляді; найбільш багаті флогістоном речовини, які горять без залишку.
4. Флогістон має від'ємну масу, тому що маса окалини більша маси випаленого металу (маса іржавого заліза більша за масу неіржавого).

Процес випалювання металу у світлі теорії флогістону можна зобразити наступним хімічним рівнянням:



Для отримання металу з окалини (руди) можна використовувати будь-яке тіло, збагачене флогістоном – деревне або кам'яне вугілля, жир, рослинну олію:

Окалина + Тіло багате флогістоном = метал

Необхідно відмітити, що експеримент може тільки підтвердити справедливість цього припущення; це було хорошим аргументом на користь теорії Штала. Теорія флогістону була розповсюджена на всі процеси горіння. Вугілля однаково відновлює і сульфатну кислоту в сірку, і землі в метали. Дихання та іржавіння заліза, на думку послідовників Штала, є процесом розкладу тіл, які містять флогістон, але цей процес протікає повільніше, ніж горіння.

Зауважемо, що в історичній літературі є серйозні протиріччя щодо оцінки ролі теорії флогістону – від різко негативних до позитивних. Однак не можна не визнати, що теорія флогістону має низку безперечних переваг:

- вона просто та адекватно описує експериментальні факти процесу горіння різних тіл;
- теорія внутрішньо несуперечлива, тобто ні один з наслідків не знаходиться у суперечності з основними положеннями;
- теорія флогістону цілком ґрунтується на експериментальних фактах;
- теорія флогістону мала прогностичну функцію.

Теорія флогістону – перша дійсно наукова теорія хімії – стала міцним стимулом для розвитку кількісного аналізу складних тіл, без якого б неможливо експериментальне підтвердження ідей атомістики XVII століття. Слід зазначити, що положення про негативну масу флогістону фактично зроблено на підставі закону збереження маси, який був відкритий значно пізніше. Це припущення само по собі сприяло подальшому прискоренню кількісних досліджень. Ще одним результатом створення флогістонної теорії є вивчення хіміками газів взагалі та газуватих продуктів горіння зокрема. З'являється напрям пневматичної хімії (розділ 4), засновники якої були Ван Гельмонт,

Джозеф Блек, Даніель Резерфорд, Генрі Кавендіш, Джозеф Пристлі, Карл Вільгельм Шеєле. Їх також вважають авторами цілої системи кількісних методів в хімії, що створювались в межах флогістонної парадигми.

Теорія флогістону стала трампліном для подальшого розвитку хімії; вона фактично перекинула місток між донауковим минулим хімії та її сучасним суто науковим існуванням.

## **5.2. Інші представники теорії флогістону.**

Створена Шталем теорія флогістону по духу та змісту цілком відповідала перехідному періоду, який переживала хімія у другій половині XVII та на початку XVIII ст.. Ця теорія не відкидала старі традиційні уявлення про елементи-якості, про непростий склад металів. Разом з цим вона висунула на перший план роль «флюїдів» в хімічних явищах та процесах. Але при цьому теорія флогістону фіксувала увагу хіміків на проблемах горіння та дихання і стимулювала розвиток досліджень в цій галузі – це дослідження продуктів розкладу складних речовин, в першу чергу газуватих.

Проте, незалежно від теорії флогістону, з початку XVIII ст.. у діяльності хіміків все більше місця стали займати експериментальні дослідження, спочатку присвячені головним чином проблемам практичної та технічної хімії, а в подальшому – хіміко-аналітичним визначенням складу мінеральних речовин і рослин.

Не всі хіміки одразу визнали вчення Шталя. Дехто з них приймав його частково, інші зовсім відмовлялися, надаючи перевагу позиціям іатрохіміків та алхіміків. Виникнення теорії флогістону не викликало революційних змін у теоретичних поглядах з основних питань хімії. Пояснення флогістиками явища горіння та кальцинації металів чудово поєднувалося зі старими алхімічними віруваннями та закріплювали їх. Та й сама теорія флогістону не отримала помітного розвитку, залишаючись протягом десятиліть в такому ж самому

вигляді, в якому була запропонована Шталем. Стан змінився лише у другій половині XVIII ст., коли на підставі нового експериментального матеріалу стали можливими дійсно революційні перетворення.

Колегою Шталя по університету був Фридрих Гоффман (1660-1742 р.р.). Він вивчав медицину та хімію в Йєнському університеті, а з 1681 р. став викладачем хімії. Як лікар Гоффман був послідовником іатрохімічної школи, але ж виступав проти схоластики у методах лікування. Він вважав, що всі хвороби можна лікувати регулюванням вмісту кислот та лугів в організмі. Працюючи разом зі Шталем, Гоффман спочатку повністю розділяв його точку зору про флогістон. Однак пізніше, він розійшовся зі Шталем у питанні тлумачення явища кальцинації металів. Гоффман вважав, що «вапно» метала повинно вміщувати крім металічної речовини, ще й «кислу сіль», яка ліквідується при відновленні вапна в метал. Таким чином Гоффман розкрив протиріччя в самій ідеї теорії флогістону, розглядаючи горіння та кальцинацію металів як явище розкладу «складних» речовин. Він розробив поліпшені рецептури виготовлення «сірчаного» (етилового) та «селітряного» (нітрогенетилового) ефірів. Також ввів у медичну практику суміш сірчаного ефіру зі спиртом, відому під назвою «гоффманські краплі».

Сучасником Шталя був також відомий голландський хімік Герман Бургаве (1668-1738 р.р.) – послідовник філософії Б. Спінози (1632-1677 р.р.). З 1702 р. він був професором медицини в Лейденському університеті, а пізніше і професором хімії та ботаніки. Крім того, він був в пошані в усій Європі як лікар.

Г.Бургаве став широко відомим хіміком після видання ним двохтомного курсу «Елементи хімії». Цей курс представляє собою систематичне викладення хімії того часу. Перший том надає кратку історію хімії, її теорію, вчення про вогонь, повітря, воду, землю, про розчинники, а також опис лабораторного посуду та іншого обладнання. У другому томі описані хімічні роботи з тілами

рослинного, тваринного та мінерального походження. Книга Бургаве була посібником для декількох поколінь хіміків і була переведена багатьма мовами.

Бургаве намагався в своєму курсі подати хімію як самостійну галузь знань та вивести її з-під опіки медицини. Поглядами Шталя на процеси горіння та кальцинації металів Бургаве знехтував. Однак він вважав, що сірка представляє собою складне тіло та складається з сульфатної кислоти і деякої горючої речовини, яку він називав як і інші хіміки того часу, «їжею вогню» (*rabulum ignis*). Одночасно він заперечував думку, що металічні речовини складаються із землі, указуючи, що вапняки вміщують метал.

Сучасником Шталя у Франції був Етьєн Франсуа Жоффруа (1672-1731 р.р.). Професор медицини та хімії в Королівському ботанічному саду він прославився як засновник вчення про хімічну спорідненість. У 1718 р. Жоффруа представив до Парижської академії наук свої «таблиці спорідненості». В основу цих таблиць покладено результати власних дослідів Жоффруа взаємодії кислот з лугами та іншими речовинами. Наприклад, нейтралізувавши луг кислотою та отримавши сіль, він діяв на цю сіль іншою кислотою. В тому випадку, якщо остання кислота мала більшу спорідненість до лугу порівняно з першою, вона витискувала з солі першу кислоту. З декількох списків речовин, розташованих за ступенем зменшення їх спорідненості до лугів та кислот, Жоффруа склав зведену таблицю.

Жоффруа не був прихильником теорії флогістону, але його погляди доволі близькі флогістичним. Він вважав, наприклад, що метали складаються із земель та сірчаного начала. Жоффруа виступав проти алхімічних помилкових думок та виявляв шахрайство завзятих прибічників трансмутації.

Із найближчих учеників та послідовників Шталя в Німеччині були: професор медицини Іоганн Юнкер (1683-1759 р.р.) і Каспар Нейман (1683-1737 р.р.).



Період виникнення теорії флогістону оцінюється як перехідний у розвитку хімії. У другій половині XVII та на початку XVIII ст. окремі факти, які відкривалися та узагальнювалися, такі наприклад, як нове вчення Р.Бойля про елементи, нові уявлення про горіння та дихання Ж. Рея, не отримали визнання хіміків. Навпаки, уявлення, які, по суті, були розвитком алхімічних поглядів, виявилися пануючими та майже на ціле століття були визнані хіміками у ролі головної теоретичної основи. Тому розвиток хімії на цей час проходив болісно та повільно. Для створення нової наукової експериментальної та теоретичної основи хімії знадобилося ще декілька десятиліть напруженої роботи багатьох видатних хіміків.

### **5.3. Праці М.В. Ломоносова.**

Першого професора хімії в Росії М.В. Ломоносова важко віднести до палких прихильників теорії флогістону. Проте не має і науково-теоретичних підстав стверджувати, що він протистояв їй, а тим більше є співавтором закону збереження маси реагуючих речовин. Основним критерієм, за яким можна віднести ученого до adeptів теорії флогістону – це пояснення процесу випалювання металів.

У 1744 р., за чотири роки до відкриття хімічної лабораторії, Ломоносов так міркував щодо явища окиснення металів «...оскільки окалини, видалені з вогню, зберігають набуту вагу навіть на самому лютому морозі і, проте, не виявляють у собі будь-якого надлишку теплоти, то, отже, у процесі випалювання до тіл приєднується деяка матерія, тільки не та, що приписується власне вогню, бо я не бачу, чому остання в окалинах могла б забути про свою природу...А так як відновлення проводиться тим самим, що і випалювання, навіть сильнішим вогнем, то неможливо ніяк обґрунтувати, чому один і той

самий вогонь то проникає в тіла, то з них виходить»<sup>7</sup>. Гіпотезу проникнення вогняної матерії крізь скло реторти під час прожарювання свинцю (досліди Р.Бойля), а не флогістонну теорію, Ломоносов експериментально перевірів тільки у 1756 р. Він помістив метал у реторту, відкачав повітря, заплавів реторту та зважив її на терезах. Після цього випалив метал у реторті на полум'ї, а потім, не відкриваючи її, знову зважив і зробив такий запис у лабораторному журналі: «Славного Роберта Бойля думка хибна, бо без надходження зовнішнього повітря вага спаленого металу залишається в одній мірі»<sup>8</sup>.



**М.В. Ломоносов (1711-1765)**

М.В. Ломоносов – перший російський учений світового значення, хімік, фізик, засновник фізичної хімії, астроном, географ, металург, геолог, поет, художник, історик. Розробив проект Московського державного університету, який зараз носить його ім'я.

У 1740-х роках Ломоносов дав абрис майбутнього курсу нової науки у своїх працях. Ним були закладені основи фізичної хімії, коли була зроблена спроба пояснення хімічних явищ на підставі законів фізики.

У своїй хімічній лабораторії вперше в світі читав курс фізичної хімії, проводив експериментальні дослідження з хімії, технології силікатів, з прожарювання металів, а також розробив технологію отримання кольорового прозорого та непрозорого скла.

Далі цього твердження М. Ломоносов не пішов. Цими дослідями він не ставив за мету експериментально підтвердити висловлену думку в листі до Л. Ейлера від 5 липня 1748 р. про те, що «...скільки матерії додається якому-

---

<sup>7</sup> Ломоносов М.В. Полн. собр. соч. – В 10-ти т. – Т.ІІ. – 726 с. – М.-Л.: АН СССР, 1950. – с. 47-49.

<sup>8</sup> Ломоносов М.В. Полн. собр. соч. – В 10-ти т. – Т.Х. – 934 с. – М.-Л.: АН СССР, 1950. – с. 392.

небудь тілу, стільки само втрачається в іншого...».<sup>9</sup> Лист було опубліковано лише в 1904 р., а відомості про експеримент 1756 р. надруковано тільки в 1827 р. і то в суспільно-політичному журналі «Московський телеграф».

На підставі цього можна зробити припущення, що своєчасно надрукована методика дослідів, проведених Ломоносовим у цей час, могла б суттєво вплинути на теоретичні уявлення хіміків другої половини XVIII ст.. Проте уявлення Р.Бойля про корпускули і «вогняну матерію» були настільки авторитетні, що одними лише міркуваннями, як це зробив Ломоносов у 1744 р., похитнути їх в умах учених Європи було неможливо. По-друге, треба було доводити фізико-хімічним експериментом, яким М. Ломоносов займався лише шість років, і близько чотирьох з них було присвячено дослідженням скла, фініфті та порцеляни. У західних колах учених іноді про нього говорили більш як про поета або ритора, ніж як про хіміка.

Історик Ю. Соловйов справедливо вважав, що твердження про «загальний закон природи» М. Ломоносов приймає як аксіому.<sup>10</sup> Думки про те, що нічого з нічого не виникає і ніщо безслідно не зникає, висловлювали філософи Ф. Бекон, Р. Декарт, фізик І. Ньютон та інші. На лист М. Ломоносова до Л. Ейлера, як на першоджерело відкриття закону збереження маси речовини, посилається багато істориків хімії та авторів підручників. Але ми можемо стверджувати тільки те, що є. М. Ломоносов у своїх дослідях перший застосував кількісні методи та обґрунтував плани дій у цьому напрямі. Історія хімії справедливо вважає, що завдяки працям А. Лавуазьє стехіометрія розпочала істинно науковий етап свого існування.

#### △ До скарбнички:

---

<sup>9</sup> Ломоносов М.В. Полн. собр. соч. – В 10-ти т. – Т.ІІ. – 726 с. – М.-Л.: АН СССР, 1950. – с. 185.

<sup>10</sup> Соловьев Ю.И. История химии в России: Научные центры и основные направления исследований. – М.: Наука, 1985. – 416 с. – С.29.

\*В XIX ст.. завдяки працям Пруста, Дальтона і Берцеліуса починає зароджуватись класична хімія. Однак, перш ніж почала розвиватися класична хімія, вченим треба було розв'язати проблему – з'ясувати сутність процесів горіння (окиснення). До розв'язання цієї проблеми було зроблено два основних кроки: перший – сформувані уявлення Парацельса про три принципи, а на їх підставі, уявлення І. Бехера про три «землі»; другий – теорія флогістону Г. Шталя. За Бехером «жирна земля» є «хімічною субстанцією», що міститься в усіх тілах, які горять або взагалі окислюються. На відміну від реальної сірки жирна земля є гіпотетична речовина, яку нема потреби виявляти експериментально, проте поняттям про неї можна користуватися для будь-яких теоретичних пояснень хімічних перетворень. Ця ідея у рафінованому вигляді, ясною і вдосконаленою представлена Г. Шталем.

Подумайте і дайте відповідь на питання: чому теоретичні положення І. Бехера і Г. Шталя вважають базовими класичної хімії?

? Питання до самоперевірки:

1. Чому процеси горіння речовин стали головною причиною виникнення теорії флогістону?

2. За якими ознаками можна вважати досягнення пневматичної хімії основою для флогістонної теорії?

3. В чому сутність теорії флогістону?

4. Які особливості поглядів на хімічні явища у послідовників теорії Г.Е. Шталя?

5. Як пояснити слова М.В. Ломоносова: «Славного Роберта Бойля думка хибна, бо без знаходження зовнішнього повітря вага спаленого металу залишається в одній мірі».

Δ Проаналізуйте сутність теорії флогістону і назвіть не менше трьох причин, за яких вчені сприймали теорію флогістону як наукову.

■ Заповніть графу таблиці:

№ п/п	Представники теорії флогістону	Роки життя	Науковий внесок (анотація)

## РОЗДІЛ 6

Після вивчення розділу ви будете знати:

- про експеримент, що сприяв створенню теорії горіння і краху теорії флогістону;
- про авторство закону вічності матерії;
- який внесок зробив Лавуазьє в атомістику XVIII ст.;
- історію розробки хімічної номенклатури;
- про досягнення експериментальної хімії XVIII ст..

### ? Пригадайте:

- 1) сутність теорії флогістону;
- 2) мету дослідів М. Ломоносова з обпалюванням металу у запаяній реторті;
- 3) який вплив на вчених XVII ст.. мали теоретичні положення Парацельса і Аристотеля.

### Революція в хімії XVIII століття.

*Якщо ж, крім цього, не була б матерія вічною,  
То цілковито в ніщо перетворились давно б усі речі,  
З нічого б тоді відроджувалось і все, що ми бачимо.  
Але, якщо я довів, що ніщо утворюватись не може  
З нічого, і все те, що народилось, в ніщо перетворитися,  
Первоначалам повинно бути притаманне, безсмертне тіло,  
Щоб усі речі могли при загині на них розкладатися.  
Лукрецій (95-55р.р. до н.е.)<sup>11</sup>*

Результати наукової діяльності А.Л. Лавуазьє стимулювали застосування експериментального методу у хімічних дослідженнях, результати яких весь час підтверджували основний закон природи, теорію горіння і стали необхідною базою для реформування атомістичних уявлень в хімії XVIII і наступних століть. Наукові погляди Лавуазьє на процеси випалювання металів, горіння речовин і дихання людини і тварин завдали нещадного удару по теорії

---

<sup>11</sup> Лукрецій. О природе вещей. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С.40.

флогістону і за своїм характером були революційними. На підставі результатів власних і узагальнених експериментальних даних створена Лавуазьє класифікація елементів дала поштовх до кардинальних змін у стилі мислення учених ХІХ ст.. Його праці позитивно вплинули на інтенсивність формування природничо-наукової картини світу тих, хто навчався в світських освітніх навчальних закладах.

### **6.1. Народження науки хімії.**

Наука хімія своїм народженням зобов'язана геніальному французькому досліднику А.Л. Лавуазьє. Однак його ідеї та експериментальні відкриття не змогли б порадувати вчений світ, як би ж не було тих попередників, про яких ви дізналися з прочитаних параграфів. Щоб відчувати атмосферу створення кисневої теорії, яка стала трампліном для бурхливого розвитку хімії, треба пригадати ключові моменти історії.

А. Лавуазьє як дослідник став відомий з 1768 р. своєю працею «Про природу води», в якій він описав експерименти з різними зразками води і показав, що дистильована вода не змінює свої властивості після багаторазової перегонки. У 1771 р. він зробив важливе відкриття – показав неможливість перетворення води на тверду речовину, тобто «землю». До цього часу прихильники Аристотелевого вчення про чотири елементи (вогнь, воду, повітря і землю) вважали їх взаємо перехідними. Навіть Р. Бойль стверджував про незмінність властивостей води, що експериментально довів Лавуазьє. Він показав, що під час довготривалого нагрівання дистильованої води майже при  $100^{\circ}\text{C}$  у посудині зі зворотним холодильником відбувається руйнування скляних стінок, а маса і об'єм води не змінюється.

Досліди, які ставив А. Лавуазьє, виконувалися планово за програмою, ним накресленою. Так, у 1774 р. у наукових записках «Невеликі фізичні і хімічні дослідження», він представив перспективний аналіз праць учених від

Парацельса і Ван Гельмінта до Прістлі і Боме, спробувавши відшукати певну логічну лінію в розвитку хімії газів. Серед імен учених відсутнє ім'я Ломоносова, хоча його твори «Про дію хімічних розчинників» і «Про металевий блиск» були надруковані латиною і вони були відомі в Європі. Це можна пояснити лише тим, що роздуми М. Ломоносова не було підкріплено експериментально. До речі, твори Ломоносова називаються дисертаціями, що перекладається з латинської як «роздуми, розмірковування». Свої праці Лавуазьє називав мемуарами, що в перекладі з французької мови застарілої форми означає «наукові записки». Експерименти, проведені М. Ломоносовим в 1756 р., в яких він зважував реторту з металом до випалювання і після реакції, не розбиваючи реторти, ставилися з метою довести непроникність «вогняної матерії» крізь скло, а не з метою підтвердження закону збереження маси реагуючих речовин.

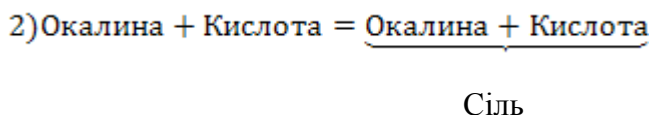
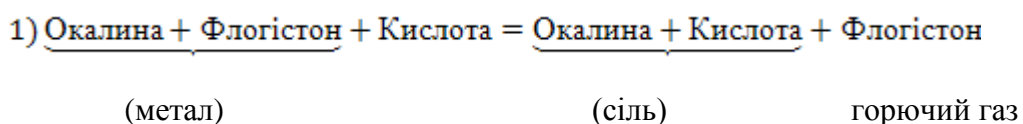
Поступово, в логічній послідовності Лавуазьє відтворював експерименти своїх попередників і сучасників, наближаючись до створення кисневої теорії горіння, перемоги над теорією флогістону й відкриття закону, який тепер називається законом збереження маси речовини. Він спростував твердження Р.Бойля про вбирання «вогняної матерії» металами, що кальцинуються, повторюючи досліди М.Ломоносова 1756 року. У 1774 р. у статті «Про випалювання олова в заплавлених посудинах і про причину збільшення ваги металу під час дії цієї операції» Лавуазьє ретельно описав проведений дослід. Він зробив важливі висновки: «...герметично заплавлені реторти, зважені до і після випалювання, що містять порції олова, не різняться вагою. Це, очевидно, доводить, що збільшення ваги металу не відбувається ні від матерії вогню, ні від будь-якої іншої матерії ззовні реторти»<sup>12</sup>.

---

<sup>12</sup> Дорфман Я.Г. Лавуазьє. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С.101.



Після відкриття кисню П.Байєном (1725-1798 р.р.), Дж.Прістлі, К.Шеєле, значення якого не зрозумів жоден з авторів, Лавуазьє в першій половині 1774 р. поставив досліди з добування кисню розкладом оксидів металів («металічного вапна»), підходячи до цього з позиції теорії флогістону. А наприкінці цього самого року він провів досліди з відновлення ртуті оксиду спочатку вугіллям, а потім сильним нагріванням. В обох випадках було одержано чисту ртуть, але різні газуваті речовини. Досліди з відновлення ртуті з її оксиду стали ключовими для народження гіпотези про роль кисню у процесах горіння і кальцинації, що було доведено серією експериментів у найближчі три роки. В 1785 р. у мемуарах «Роздуми про флогістон, що слугують продовженням теорії горіння і випалу», надрукованих у 1777 р. Лавуазьє наніс чутливий удар по уявленням флогістиків. У процесах горіння і кальцинації була зрозуміла роль кисню, але адепти флогістонної теорії не відступали і наводили інші приклади, які не можна було пояснити без неї. Так, на їхню думку, висунутими положеннями Лавуазьє не можна пояснити розчинення цинку в кислоті, під час якого виділяється горючий газ – водень – і утворюється сіль. Нагрівання солі спричинює її розклад до металічної окалини (оксиду). У той самий час можна було отримати сіль розчиненням металічної окалини в кислоті. Флогістики ці рівняння реакцій записували так:



Хоча на той час А.Лавуазьє неодноразово використовував терези для зважування речовин, що беруть участь у хімічних процесах, але це явище він пояснити фактично не зміг. І тільки після 1780-х років, коли Г.Кавендіш і Дж.Уатт (1736-1819р.р.) відкрили водень і спалюванням його в кисні добули

воду, Лавуазьє, повторивши ці досліді в різних варіаціях, довів, що вода – речовина не проста, а складається з Гідрогену й Оксигену. Лавуазьє кількісно обчислив, що при розкладі води маса речовин до і після реакції не змінюється. Досліді з аналізу та синтезу води стали ще одним кроком до відкриття та обґрунтування закону збереження маси речовин.

Лавуазьє започаткував строгий фізичний метод у хімії і біології. У наукових записках «Роздуми про розклад води рослинними і тваринними



речовинами» в 1786 р. на основі експериментальних даних він висловив думку про розклад води рослинами і виділення ними кисню. У горінні, гнитті та диханні рослин, людини або тварини Лавуазьє побачив єдиний процес окиснення і на підставі кількісних методів експериментально обґрунтував принцип вічності матерії і основні положення кисневої теорії. Історики вважають, що

це відбулося в 1785-1786 р.р. після офіційної підтримки принципів нової хімії спочатку К. Бертолле (1748-1822 р.р.), потім А.Ф.де Фуркруа (1755-1809 р.) і в 1787 р. – Л. Гітоном де Морво (1737-1816 р.р.).

Таким чином, Лавуазьє сформулював принцип незнищеності матерії: «Ніщо не твориться ні у штучних, ні у природних процесах, і можна прийняти за принцип, що в усякій операції кількість матерії однакова до і після операції, що якість і кількість начал залишаються єдиними й тим самим, що відбуваються лише перетворення, відозміни. На цьому принципі засновано все мистецтво робити досліді в хімії; необхідно припускати існування теперішньої рівності або відношення між складовими начал досліджуваних тіл і началами, одержаними з них шляхом аналізу. Таким чином,

Рис. 24. К. Бертолле.

наприклад, виноградний сік дає газ вугільної кислоти й алкоголь, і я можу сказати, що виноградний сік = вугільна кислота + алкоголь»<sup>13</sup>.

У систематизованому вигляді кисневу теорію, що пояснювала горіння речовин, випалу металів, дихання живих організмів та інші явища, Лавуазьє виклав у «Початковому курсі хімії» в 1789 р. Цей рік вважається офіційною датою формулювання науково обґрунтованого закону збереження маси речовин і датою народження науки хімії. Авторство Лавуазьє ще більше закріпилося після заяви у 1836 р. французького хіміка Ж.Дюма (1800-1884 р.р.) про його (Лавуазьє) пріоритет. Цю думку не підтримує відомий історик хімії Я. Дорфман, який пише: «Історична справедливість вимагає визнати, що ні Ломоносову, ні Лавуазьє не належить пріоритет не тільки відкриття закону збереження речовини, а й застосування його в хімії. І ні той, ні інший ніколи і ніде не претендували на це»<sup>14</sup>. Річ у тім, що всі дослідники до Лавуазьє і навіть ще довго після нього закон збереження речовини приймали як дане і не бачили потреби в його експериментальному обґрунтуванні. Лавуазьє дослідним шляхом показав, що речовина може багато разів піддаватися хімічним перетворенням, але за всіх цих обставин кількість речовини, що вступає в реакцію й утворюється після неї, залишається без змін. На підставі своїх експериментів Лавуазьє узагальнив уявлення про вічність матерії і неможливість її зникнення: матерія не зникає і не твориться знову, вона може лише зазнавати будь-яких змін, але її кількість залишається завжди постійною. «Початковий курс хімії» зробив А. Лавуазьє батьком сучасної хімії, яка бере свій початок із закону вічності матерії.

## 6.2. Атомістика XVIII століття.

---

<sup>13</sup> Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии: От древнейших времен до начала XIX в. – М.: Наука, 1969. – 455 с. – С. 360.

<sup>14</sup> Дорфман Я.Г. Лавуазьє. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 222.

Відкриття і погляди Лавуазьє мали великий вплив не тільки на розвиток хімічної теорії взаємодії речовин, а й на всю систему хімічних знань, квінтесенцією яких є атомістика. Атомістика в хімії у XVIII ст. почала розвиватися по шляху наміченому дослідженнями Лавуазьє. Заслуга Лавуазьє полягає в тому, що він не намагався дати метафізичного визначення поняттю «елемент», а застосував методологічний підхід до цього питання. Характер цього підходу окреслено в словах Лавуазьє: «...якщо назвою елементів визначати прості і неподільні молекули, з яких складаються тіла, то певно, що ми їх не знаємо; якщо ж, навпаки, ми зв'яжемо з назвою елементів або начал тіл уявлення про останню межу, що досягається аналізом, то всі речовини, які ми ще не змогли ніяким способом розкласти, є для нас елементами; але не тому, що ми змогли б стверджувати, що ці тіла, які розглядаються нами як прості, не складаються з двох або більшої кількості начал, але так як ці начала ніяк один від іншого не відокремлюються, або вірніше, тому, що ми не маємо ніяких засобів їх розділити, ці тіла поводять себе, з нашої точки зору, як прості, і ми не повинні вважати їх складними до тих пір, поки дослід або спостереження не доведуть нам цього»<sup>15</sup>. Досягнення в галузі експериментальної хімії у XVIII ст. дозволили відмовитись від гіпотетичних елементів Аристотеля та алхіміків.

Якщо до визначення елемента і класифікації речовин, зроблених Лавуазьє з урахуванням його обережного ставлення до цього питання, підійти не з позицій досягнень квантової хімії XXI ст., а відмітити їх прогресивне значення для того часу, то по-перше, стане зрозумілим, що елемент – це така речовина, яку не можна далі розкласти ніякими хімічними способами. Це стало певним критерієм, хоча суворо не обмежувало хіміків-практиків у виборі методів дослідження елементів. Це давало змогу проводити аналіз речовин усіма відомими методами і здійснювати пошук нових. По-друге, Лавуазьє у

---

<sup>15</sup> Лавуазьє // Успіхи хімії. – 1943. - № 12 (362).

«Початковому курсі хімії» представив таблицю простих тіл, об'єднаних у чотири класи:

1) прості речовини, які можна розглядати як елемент (світло, теплорід, кисень (Оксиген), азот (Нітроген), водень (Гідроген));

288 *Combinais. de l'Acide pyro-tartareux.*

*TABLEAU des combinaisons du Radical pyro-tartareux oxygéné, ou Acide pyro-tartareux, avec les différentes bases salifiables dans l'ordre de leur affinité avec cet acide \**

	<i>Noms des bases.</i>	<i>Noms des sels neutres.</i>
<i>Combinaisons de l'acide pyro-tartareux avec</i>	La potasse.....	Pyro-tartrite de potasse.
	La soude.....	Pyro-tartrite de soude.
	La baryte.....	Pyro-tartrite de baryte.
	La chaux.....	Pyro-tartrite de chaux.
	La magnésie.....	Pyro-tartrite de magnésie.
	L'ammoniaque.....	Pyro-tartrite d'ammoniaque.
	L'alumine.....	Pyro-tartrite d'alumine.
	L'oxide de zine.....	Pyro-tartrite de zine.
	L'oxide de manganèse.	Pyro-tartrite de manganèse.
	L'oxide e fer.....	Pyro-tartrite de fer.
	L'oxide de plomb....	Pyro-tartrite de plomb.
	L'oxide d'étain.....	Pyro-tartrite d'étain.
	L'oxide de cobalt....	Pyro-tartrite de cobalt.
	L'oxide de cuivre....	Pyro-tartrite de cuivre.
	L'oxide de nickel....	Pyro-tartrite de nickel.
L'oxide d'arsenic....	Pyro-tartrite d'arsenic.	
L'oxide de bismuth..	Pyro-tartrite de bismuth.	
L'oxide de mercure..	Pyro-tartrite de mercure.	
L'oxide d'antimoine..	Pyro-tartrite d'antimoine.	
L'oxide d'argent.....	Pyro-tartrite d'argent.	

*Nota. Toutes ces combinaisons étoient inconnues aux anciens chimistes.*

*\* On ne connoit pas encore les affinités de cet acide : mais comme il a beaucoup de rapport avec l'acide pyro-muqueux, on les a supposés les mêmes.*

2) прості неметалічні речовини, які можуть окиснюватись і утворювати кислоти (оксиди) (сірка (Сульфур), фосфор (Фосфорум), вуглець (Карбон), мурієвий радикал (Хлор), плавіковий радикал (Флуор), борний радикал (Бор));

3) прості металічні речовини, здатні окиснюватись та утворювати кислоти (оксиди) (стибій (Стибій), арсен (Арсен), срібло (Аргентум), вісмут (Бісмут), кобальт (Кобальт), мідь (Купрум), олово (Станум), залізо (Феррум), марганець (Манган), ртуть (Меркурій), молібден (Молібден), нікель (Нікель), золото (Аурум), платина (Платина), свинець

(Плюмбум), вольфрам (Вольфрам), цинк (Цинк));

4) прості землісті речовини, здатні утворювати солі (вапно, магнезія (магній оксид), барит (барій сульфат), глинозем (алюміній сульфат), кремнезем (силіцій оксид).

Головне, що класифікуючи більш ніж тридцять елементів, Лавуазьє не стверджував, що всі тіла дійсно прості. Більше того, передбачив, що землісті речовини в недалекому майбутньому будуть досліджені та їх припинять вважати простими речовинами. Він писав про те, що землі єдині речовини цього

класу, які не прагнуть з'єднання з киснем. Це обумовлено, на думку Лавуазьє, тим, що вони вже насичені киснем. Насправді так все й вийшло (рис. 25).

Рис. 25. Таблиця сполук пірвинуградної кислоти з «Елементарного курсу хімії» Лавуазьє (Париж, 1801).

Зміна поняття хімічного елемента привела до принципової зміни хімічної мови. Старі назви різних речовин були настільки складні, важкі для сприймання і такі, що майже не відображали хімічної суті речовин, що протягом кінця XVIII ст.. і початку XIX ст.. вчені легко розсталися з ними.

В 1787 р. А. Лавуазьє зробив звітну доповідь в Паризькій Академії наук про результати роботи очолюваної ним спеціальної комісії з розробки хімічної номенклатури. Відомі хіміки Франції – К.Л. Бертолле, Г. де Морво та А.Ф. Фуркруа, які зразу ж прийняли ідеї Лавуазьє і пристрасно їх відстоювали у боротьбі із логістикомі, були членами комісії. Вони дали нові назви хімічним елементам і запропонували називати складні речовини з урахуванням назв елементів, що в них входять. Сполуками стали вважати усі речовини, які мали два або більше елементів. А елементи, за пропозицією комісії, це тіла, які не можна поділити на менші частинки за допомогою хімічного аналізу.

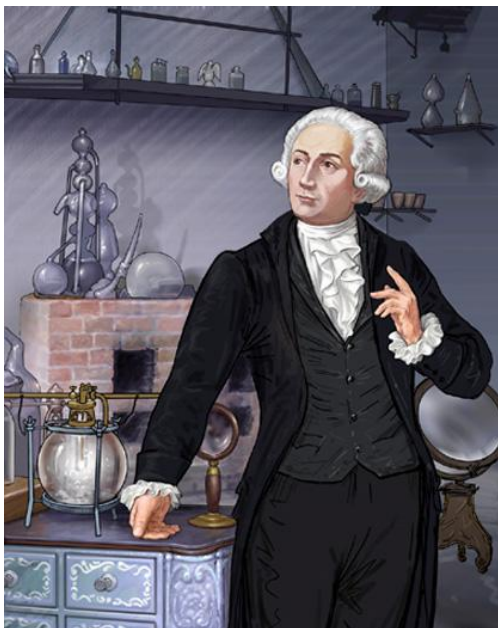
Нова номенклатура намагалася врахувати ще й деякі характерні особливості в назвах елементів. Так, за новою номенклатурою, «дефлогістоване повітря» (за Прістлі), «вогняне повітря» (за Шеєле), «життєве повітря» (за Лавуазьє) стали називати Оксигеном (oxigene), тому що цей газ при взаємодії з деякими речовинами давав «кислоти», як тоді називали оксиди. «Горюче повітря» було названо Гідрогеном (hydrogene), тому що при спалюванні утворювалась вода.

Термін «азот», запропонований Лавуазьє, означав заперечення життя. Проте термін «азот» часто згадували алхіміки, з лексику яких його і запозичив вчений. Це слово мало кабалістичне походження та означало яесь «філософське начало». Слово «азот» алхіміки склали з латинської, грецької й

арамейської мов, які у середньовіччі найчастіше використовувались в науках. Звідси «а» (літери а, альфа, алеф) і останні літери «зет», «омега», «тов» запозичені з алфавітів цих трьох мов. Це таємниче штучно сконструйоване слово, як стверджують історики, розшифровується заключною фразою з Апокаліпсиса: «Я є альфа і омега, початок і кінець, перший і останній...»

Співвітчизник Лавуазьє Ж.А.К. Шапталь (1756-1836 р.р.) запропонував назвати азот латино-грецьким іменем «Нітрогеніум», той, хто породжує селітру. Практично в усіх мовах, крім української, російської та французької, слово «азот» не використовується.

Кислоти отримали назви від тих елементів, з яких вони були утворені. Так «купоросне масло» стало називатися сірчаною кислотою або за сучасною номенклатурою – сульфатною. З'явилися також фосфатна, карбонатна та інші.



**Антуан Лоран Лавуазьє  
(1743-1794)**

А. Лавуазьє народився в Парижі в родині адвоката. У 1764 р. закінчив юридичний факультет Паризького університету. Під час навчання він також займався природничими науками. З 1778 р. Лавуазьє став дійсним членом академії, а з 1785 р. – її директором.

В 1769 р. Лавуазьє вступив до Компанії відкупів – організацію фінансистів, які отримали право на збір податків. Він нажив величезні гроші, частку яких витратив на наукові дослідження; однак це стало однією з причин, за якої Лавуазьє був приречений до страти. Але ж в 1796 р. Лавуазьє реабілітували посмертно. Ним була створена прекрасна хімічна лабораторія, з якої вийшли практично всі його праці, які обезсмертили його ім'я. Ця лабораторія стала одним з головних наукових центрів Парижу того часу.

Нова термінологія значно полегшила систематизацію речовин, дала нові можливості для розуміння хіміками результатів експериментальних досліджень. Нові ідеї Лавуазьє і запропоновану комісією хімічну мову підтримали й інші вчені Франції як, наприклад, П.О. Аде (1763-1832 р.р.), П.Байен (1725-1798

р.р.), Ж.А. Ассенфрац (1755-1827 р.р.), А.О. Пармантьє (1737-1813 р.р.). В Англії – це були В. Хіггінс (1763-1825 р.р.), в Шотландії – Дж.Блек (1728-1799 р.р.), в Голландії – М.Марум (1750-1837 р.р.) та інші, в Італії – Дж.Фаброні (1752-1822 р.р.), Л.В. Бруньятеллі (1761-1818 р.р.), Дж.А.Джоберт (1761-1834 р.р.), В. Дандоло (1758-1819 р.р.), в Німеччині – М.Г. Клапрот (1743-1817 р.р.), С.Ф. Грембштедт (1760-1833 р.р.) в Швеції Й.Я. Берцеліус (1770-1843 р.р.) та багато інших. Такі приклади говорять про те, що протягом приблизно двадцяти років принципово змінилися не тільки зміст лекцій, підручників, а головне – переконання цілого покоління учених, хіміків-технологів і освітян.

Вільям Хіггінс поставив за мету розв'язання проблеми атомістики, заснованої Лавуазьє. Він виклав свою атомістичну концепцію у творі «Порівняльна точка зору на флогістонну і антифлогістонну теорії» (1789 р.), значно розвинувши питання про кінцеві елементи, вказавши, що вони мають певну масу, яка не змінюється при перетворенні. Хіггінс розробив схеми, за якими та чи інша кількість атомів елемента може з'єднуватися тільки з певною кількістю атомів іншого елемента. Провісником законів сталості складу і кратних відношень можна вважати не тільки В. Хіггінса, а й М. Ломоносова, який натякав на них в роботі «Елементи математичної хімії» (1741 р.)<sup>16</sup>. В іншій роботі «Досвід про нечуттєві частинки тіл і взагалі про причини поодиноких якостей» (1743-1744 р.р.) Ломоносов стверджував, що «...нечуттєві фізичні частинки повинні відрізнятися масою, фігурою, рухом, силою інерції або розташуванням»<sup>17</sup>. На жаль, ці праці Ломоносова побачили світ тільки у 1904 р., коли їх надрукував бібліограф Б. Меншуткін.

Багато хто з вчених ХІХ ст.. вважали В. Хіггінса засновником хімічної атомістики. Серед цих вчених були такі авторитети як Й.Я.Берцеліус, М.

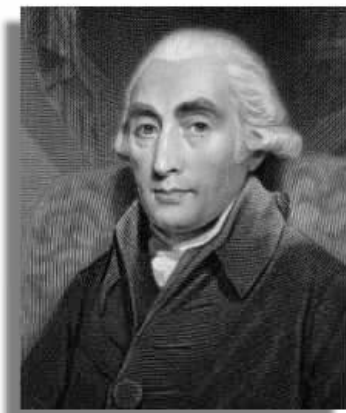
---

<sup>16</sup> Ломоносов М.В. Полн.собр.соч., т.1, Изд. АН СССР, М.-Л., 1950. – С. 80-81.

<sup>17</sup> Там само, с. 216-217.



Фарадей, Г. Деві та інші. Проте його ім'я так і не стало широко відомим в першу чергу тому, що він не підкріпив свої здогадки експериментальними дослідженнями.



Атомістика XVIII ст. ще не мала чітко визначеної теорії в хімії або фізиці, проте вона стала міцним підґрунтям створення атомно-молекулярного вчення в хімії та кінетичної теорії газів у фізиці.

### 6.3. Експериментальна хімія XVIII століття.

Значна кількість експериментальних даних, що була отримана багатьма вченими, серед яких Джозеф Блек (1728-1799 р.р.), Генрі Кавендіш (1731-1810р.р.), Джозеф Прістлі (1733-1804 р.р.), Торнберн Улаф Бергман (1735-1784 р.р.), Карл Вільгельм Шеєле (1742-1786 р.р.) та інші, стала основою для реформи Лавуазьє.

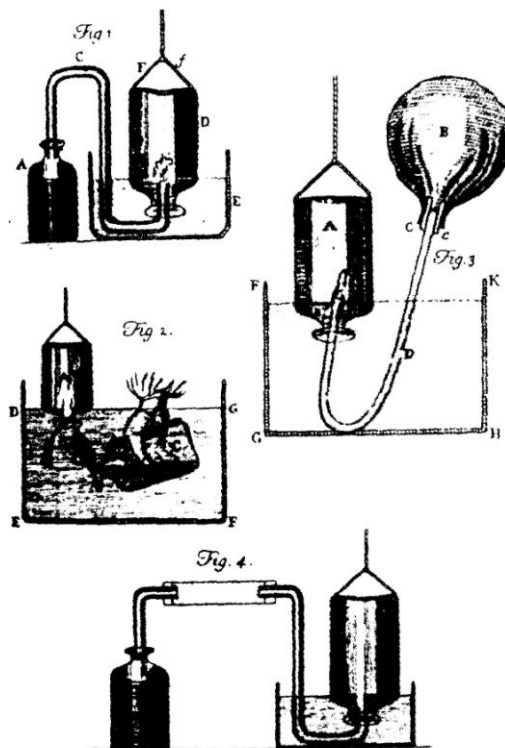
Джозеф Блек був видатним хіміком в галузі досліджень карбонатів та вуглекислого газу, що дозволяє віднести його до експериментаторів пневматичної хімії. Подібні дослідження з вугільним ангідридом проводили Д. Макбрайд (1726-1778 р.р.) з Ірландії та Н. Жакен (1727-1817 р.р.), який був професором хімії Віденського університету. Блеку належить відкриття прихованої теплоти плавлення. Він приділяв значну увагу дослідам із сполуками лужних та лужноземельних металів. Досліджуючи сполуки магнію, Блек довів відміну між магній карбонатом і магній оксидом, вказавши на те, що «повітря, яке зв'язується», тобто  $\text{CO}_2$ , утворюється тільки при дії кислоти на магній карбонат. У наступних експериментах він показав, що вуглекислий газ є складовою часткою поташа, вапняка, мінералу магнезиту. А. Лавуазьє запропонував у 1775 р. називати «повітря, що зв'язується» і є складовою магнезиту, «крейдяною кислотою».

Дж. Блек провів наступний експеримент: прожарив 12 частин магnezиту та отримав 5 частин паленої магnezії (магній оксиду). Палену магnezію Блек обробив сульфатною кислотою, а до розчину додав поташ ( $K_2CO_3$ ). Осад, що утворився, висушив і зважив, отримавши таку саму вагу, яку мала магnezія до досліду. Блек також показав, що негашене вапно ( $CaO$ ) повільно поглинає «повітря, що зв'язується» ( $CO_2$ ).

Результати експериментальних досліджень з карбонатами забезпечили Дж. Блеку авторитет серед європейських хіміків того часу. Його віра в істину експериментів дозволила відмовитись від теорії флогістону і зразу ж прийняти теорію горіння Лавуазьє, яка давала дійсно наукові відповіді на безліч питань накопичених практикою.

Фундаментальний внесок в розробку експериментальної хімії XVIII ст. і особливо дослідів газуватих речовин зробив Генрі Кавендіш. Він ретельно вивчив склад атмосферного повітря і довів, що воно містить кисень та азот. Застосувавши дію розряду електричного струму на вологе повітря, Кавендіш отримав нітратну кислоту.

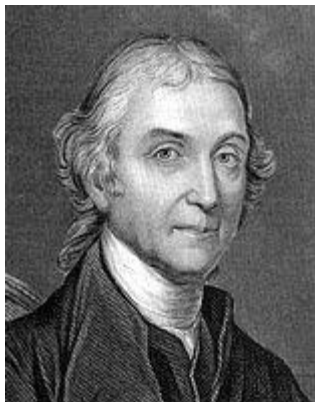
Заслуга Кавендіша ще й в тому, що він досконало вивчив фізичні і хімічні властивості водню. Водень добував в лабораторних умовах дією сульфатної кислоти та деяких інших неорганічних кислот на цинк або інші метали. З'ясував, що газ отриманий в результаті реакції за рівнянням  $H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2\uparrow$ , горить на повітрі. Він назвав його «горючим повітрям», визначив його густину і вперше дослідним шляхом довів легкість водню більш ніж в 10 разів у порівнянні з



повітрям. Підпалюючи суміш «горючого повітря» з атмосферним повітрям, Кавендіш після вибуху в евдіометрі отримував чисту воду:



Як не дивно, ці досліди з воднем і повітрям не похитнули відданості Кавендіша теорії флогістону (рис. 27).



Значним поштовхом для розвитку теорії горіння стала серія експериментів з різними видами повітря проведених у 1772-1777 р.р. Джозефом Прістлі. З усіх хімічних дослідів особливий інтерес мають досліди з добування кисню. За допомогою збільшувального скла Прістлі сконцентрував промені сонця на порошок меркурій оксиду і за реакцією

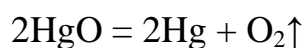
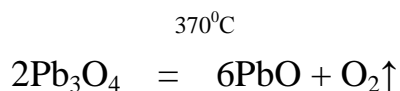


Рис. 27. Апарати Кавендіша.

збирав над водою «дефлогістоване повітря», як він називав кисень. У «дефлогістованому повітрі» миші чудово дихали, а запалена свічка починала горіти ще яскравіше.

За реакцією нагрівання кристалів червоного свинцевого сурику, який використовувався як фарба, Прістлі отримав кисень:



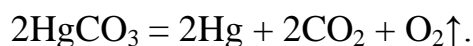
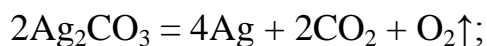
Досліджуючи процеси горіння свічки і речовин у «дефлогістованому повітрі», Прістлі помітив, що під дзвоном після затухання свічки не можуть жити миші та не можна знову підпалити свічку. Але якщо під дзвін покласти лист зеленої рослини, то через деякий час дзвін наповнюється «дефлогістованим повітрям». Це був перший дослід на шляху до вивчення явища фотосинтезу.

Рис. 28. Дж. Прістлі.

Історичний інтерес мають хімічні досліди Карла Вільгельма Шееле, які були виконані незалежно від Прістлі. Результати своїх досліджень Шееле друкував у академічних «Записках». На жаль, широкий загал наукового світу занадто пізно, тільки у 1777 р., побачив узагальнений твір Шееле «Хімічні статті про повітря і вогонь», в якому він дав детальний опис добування «вогняного повітря», як він називав кисень, різними способами:

Рис. 29 Апарати Шееле.

1) Нагріванням карбонатів Аргентуму і Меркурію:



2) Нагріванням нітратів лужних і лужноземельних металів:

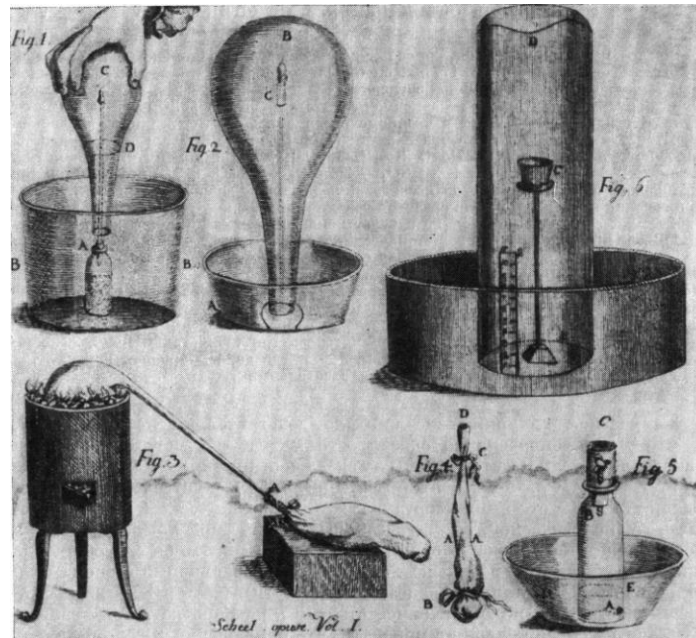
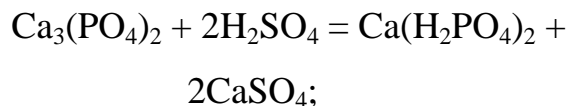


3) Нагріванням піролюзиту з сульфатною кислотою:



Для збирання та утримання газів Шееле застосовував плавальні міхури великих риб. За допомогою такої примітивної техніки він виявив крім кисню, ще й хлор у 1774 р. і сірководень у 1776 р. (рис. 29).

Шееле розробив спосіб добування фосфору, за яким і дотепер його використовують у промисловості:



Він також отримав синильну кислоту (1782 р.) нагріванням калій гексацианоферрату з розбавленою сульфатною кислотою:



В органічній хімії Шеєле зробив низку дослідів з виділення винної, молочної, лимонної, шавлевої, слізевої, сечової та інших кислот, які стали основою для фундаментальних досліджень М.Шевроля. У 1779 р. він добув гліцерин нагріванням оливкової олії із свинцевим галітом і назвав його солодким «началом» жирів.

Крім того, Шеєле провів багато дослідів з вивчення дихання і горіння, застосовуючи при цьому добутий кисень і повітря. Проте слід сказати, що Шеєле і Прістлі залишалися твердими послідовниками теорії флогістону. Можна допустити, що ця відданість теоретичним положенням флогістонної теорії не дала можливості зробити істинно наукові висновки із результатів експерименту.

Рис.30. К. Шеєле.

У XVIII ст.. методів експериментального мистецтва стала така кількість, що потрібно було їх узагальнити і систематизувати. Найбільш вдалою системою виявилась система Т. Бергмана, в якій речовини поєднувались в групи залежно від способів проведення їх аналізу «вологим шляхом».



Перша група речовин досліджувалась методами фракційної кристалізації і випарювання, а друга – діяєю на речовини неорганічними і органічними кислотами, етанолом, вапняковою водою, аргентум нітратом, плюмбум ацетатом, калій карбонатом та різними індикаторами рослинного походження. Галузь хімії, яка займалася аналізом і синтезом речовин, вчені називали спагіричним (з грец. – «витягання» і «збирання») мистецтвом. Бергман дав детальний опис всіх методів аналізу, реакцій та пояснення результатів

проведених дослідів. Він приділив значну увагу аналізу мінералів за допомогою різних розчинів.

Все більшого значення набував кількісний аналіз, в якому головне місце посідало зважування речовин на терезах. Володіння методами аналізу привело багатьох хіміків до відкриття хімічних елементів. У 1742 р. Г. Брандт відкрив Кобальт, А. Кронстедт відкрив Нікол (1760). До Європи платина потрапила з Колумбії. Але про відкриття платини стало відомо завдяки металургу Ч. Вуду у 1741 р. і Антоніо де Ульоа у 1748 р. Телур відкрито у 1782 р. Рейхенштейном, а Титан у 1795 р. – В. Григором. М.Г. Клапрот у 1789 р. зробив відкриття Урану і Циркону, а в 1803 р. – Церію. Хром відкрито Л. Волкеном у 1797 р., а Манган – Ю. Ганом у 1774 р.

#### △ До скарбнички:

\* Відомо, що Велика французька революція осудила до страти як «ворога і грабіжника народу» великого хіміка А.Л. Лавуазьє і привела вирок до дії 8 травня 1794 р. через гільйотину. Однак в історії хімії іноді наводять слова дружини Лавуазьє Марії Анни П'єретте Польз (1758-1836 р.р.) про те, що її чоловік став жертвою не стільки революції, скільки учених, котрі повинні були б його урятувати.

Після арешту Лавуазьє тільки двоє учених, а саме хіміки Л.К. Каде де Гассікур (1731-1799 р.р.) і А. Боме (1728-1804 р.р.), який до речі не поділяв ідей Лавуазьє, звернулись до Комітету громадського порятунку з вимогою звільнення ученого. Проте більшість учених мовчала. Навіть Бертолле, Фуркруа, Гістон де Морво, які пліч о пліч з Лавуазьє працювали над створенням нової хімічної номенклатури і сприяли розповсюдженню кисневої теорії, не вступилися за нього. Хоча за часів Революції Фуркруа був депутатом Конвенту, членом Комітету народної освіти, а Гітон де Морво членом Національних зборів і депутатом Конвенту і вони могли безпосередньо вплинути на відміну рішення про смертну кару. Більше того, Фуркруа – засновник хімічної промисловості

революційної Франції – за рік до страти великого ученого став Головою Якобінського клубу. І ні слова на захист генія!

З будь-яких джерел прочитайте біографію А.Л. Лавуазьє і вискажіть свою точку зору на причини арешту і страти ученого.

? Питання до самоперевірки:

1. Чому Я. Дорфман вважає, що ні Ломоносову, ні Лавуазьє не належить пріоритет відкриття закону збереження речовини?

2. Як флогістики пояснювали розчинення цинку в кислоті і виділення газуватого водню? І чому А. Лавуазьє, автор кисневої теорії, фактично не зміг пояснити природу цієї реакції?

3. В чому сутність методологічного підходу Лавуазьє до визначення поняття «елемент»?

4. Як класифікував прості речовини Лавуазьє?

5. Як ви думаєте, чому слово «азот» використовується тільки в мовах східних слов'ян та французькій? Яке походження слова «азот»?

6. Які досягнення експериментальної хімії XVIII ст.. вам відомі?

Δ Уважно прочитайте епіграф до розділу 6 з поеми Лукреція Кара «Про природу речей» і дайте відповіді на запитання: яким сучасним поняттям можна замінити поняття «безсмертне тіло»? чи можна вважати Лукреція автором принципу незнищуваності матерії? Що подібного і відмінного між твердженням про вічність матерії у Лукреція, Демокрита, Декарта, Ломоносова і Лавуазьє?

Δ У XVIII ст.. було так багато відомих хіміків-експериментаторів. Проте перемогу над теорією флогістону вдалося отримати одному – А.Л. Лавуазьє. яка ваша версія пояснення цього феномену?

■ Підготуйте презентацію доповіді про народження теорії горіння Лавуазьє.





## РОЗДІЛ 7

Після вивчення розділу ви будете знати:

- хронологію відкриття законів стехіометрії;
- народження істини в суперечках між Бертолле і Прустом, Дальтоном і Гей-Люссаком;
- історію формулювання атомістичних поглядів Дж. Дальтона та послідовників його теорії;
- історію народження і підтвердження гіпотези Авогадро;
- роль Й.Я. Берцеліуса у розвитку атомістики ХІХ ст.;
- про історію створення української термінології і хімічної номенклатури;
- про експерименти в галузі електрохімії ХІХ ст.;
- праці Д.І. Менделєєва, Т. Грема з дослідження газуватих речовин;
- реформування хімічної атомістики в ХІХ ст..

### **? Пригадайте:**

- 1) атомістичні уявлення античних натурфілософів, аристотелевську теорію, погляди Парацельса, Р. Бойля на будову матерії;
- 2) історію здійснення експериментів А.Л. Лавуазьє, М.В. Ломоносовим та іншими хіміками ХVІІІ ст.;
- 3) уявлення вчених ХVІІІ ст. про хімічний елемент;
- 4) класифікацію речовин за Лавуазьє і результати роботи комісії зі створення міжнародної хімічної номенклатури.

### **Період кількісних законів.**

*Перша спроба узагальнення рідко приносить успіх; думки вгадують наперед досвід тому, що результати спостережень накопичуються занадто повільно.*

*Й.Я. Берцеліус.*

Досягнення експериментальної хімії ХVІІІ ст. стали підґрунтям для цілої низки відкриттів кількісних законів хімії, які мали прагматичне значення і

розпочали нові напрями різних галузей природничих наук. До кількісних законів слід віднести наступні закони: еквівалентів, постійних відношень, кратних відношень, сполучення газів між собою, закон Авогадро, ізоморфізму, питомих теплоємностей, електролізу, постійності кількості теплоти. Ці закони були експериментально доведені, об'єктивні, а головне, вони стали доказовою базою концепції атомно-молекулярної будови матеріального світу. За цими законами стоять прізвища не тільки їх авторів, а й багатьох дослідників, праці яких спонукали вчених до активізації зусиль у певному напрямі або стали підказкою на великі відкриття.

### 7.1. Закони стехіометрії.

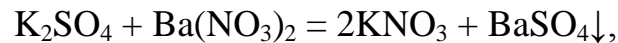
Одним з перших законів хімічної науки відкритих у XIX ст. був закон еквівалентів, автором якого є Ієремія Веніамін Ріхтер (1762-1807 р.р.).



Ріхтер Рис. 31. І.В. Ріхтер. Математичний склад розуму дозволив Ріхтерові реалізувати ідеї стехіометрії в хімічній динаміці. В працях Ріхтера, хоча і відчувається вплив теорії флогістону, все ж таки є багато корисної інформації для науковців. Наприклад відомості про закон еквівалентів, відкритий ним при вивченні вагових відношень кислот і основ, що вступають між собою в реакцію нейтралізації. зробив висновок: *якщо одна й та сама кількість якої-небудь кислоти нейтралізується різною кількістю двох або більшим числом основ, то кількості останніх еквівалентні та нейтралізуються однією і тією ж кількістю іншої кислоти* (1792-1802 р.р.)

Однак цей закон не було сприйнято науковою спільнотою хіміків з деяких причин. По-перше, І. Ріхтер провів багаточисельні досліді, дещо повторюючи роботи Т. Бергмана і Р. Кірвана з хімічно нейтральними калій сульфатом і натрій нітратом, які утворювали між собою нові нейтральні солі – натрій

сульфат і калій нітрат, а також дослідження Г. Кавендіша, який виявив, що кількість нітратної та сульфатної кислот, які нейтралізують однакові кількості калій карбоната, нейтралізують також однакову кількість кальцій карбонату. На відміну від Ріхтера ніхто з них не зміг зробити наукових висновків про кількісні співвідношення взаємодіючих речовин між собою. Він довів, що в реакції, яка відбувається за рівнянням:



розчин калій нітрату також нейтральний і при утворенні цієї солі будуть еквівалентні один з одним наступні кількості: 2K, 2 NO<sub>3</sub>, Ba, SO<sub>4</sub>. Вже в XX ст.. Лайнус Полінг (1901-1994 р.р.) двічі Нобелівський лауреат узагальнив цей закон у такий вигляд: **«Вагові кількості двох елементів, які реагують з однією й тією ж кількістю третього елемента, реагують один з одним у тих самих кількостях».**

По-друге, в працях Ріхтера крім непотрібної термінології флогістиків були поняття про арифметичні відношення і геометричну прогресію стосовно сполучення ваги кислот та основ, які не змогли зрозуміти хіміки академічного кола. Справа в тому, що Ріхтер не був викладачем вищої школи, а займався гірничою справою та виготовленням порцеляни на фабриках Німеччини. Це вплинуло на його стиль мови і певну віддаленість від хімічної термінології науковців Європи.

Хіміки сприйняли закон еквівалентів після того, коли в одній з надрукованих робіт К. Бертолле було представлено таблицю сполучної ваги взаємодіючих між собою кислот і основ, які досліджував Ріхтер.

З 1799 р. по 1807 р. Луї Жозеф Пруст (1755-1826 р.р.) експериментально вивчав вплив маси, пружності, леткості, зчеплення, розчинності речовин та інших фізичних явищ на хід хімічних реакцій, описаних К. Бертолле в статті «Дослідження законів спорідненості» і дійшов висновку, що Бертолле помилився, стверджуючи про непостійність складу утворених хімічних сполук.

Пруст довів, що Бертолле зробив свої висновки про різний склад одних і тих самих сполук, досліджуючи не індивідуальні речовини, а різні суміші і оксиди



речовин без врахування з'єднаної з ними води тощо. Пруст показав, що **чисті хімічні речовини незалежно від способів їх добування, мають однаковий постійний склад**. Цей закон носить назву **закону сталості складу речовин** або закону постійних відношень. Зокрема, він експериментально підтвердив, що природний купрум карбонат і карбонат, отриманий осадженням розчину солі

міді карбонатом

Рис. 32. Л.Ж. Пруст.

лужного металу, мають однаковий

постійний склад. Гіпотеза Пруста висунута стосовно складу оксидів олова, стібаю та феррум сульфідів була також підтверджена шляхом хімічних дослідів. Більше того Л. Пруст спростував припущення К. Бертолле про плавний неперервний перехід, говорячи сучасною мовою хімії, елемента з одним ступенем окиснення в сполуці з іншим елементом до сполуки цих самих елементів з іншим ступенем окиснення. Навпаки, за Прустом цей процес відбувається приривно.

Коли Бертолле стверджував, що перехід від феррум (II) оксиду до феррум (III) оксиду відбувається завдяки поступовому збільшенню кисню, то Пруст дослідями довів, що це не так і був на крок від визначення закону кратних відношень.

Суперечку між Бертолле і Прустом припинив Дж. Дальтон, підтвердивши **закон сталості складу сполук** і відкривши **закон простих кратних відношень** (1802-1808 р.р.). Дальтон перший, хто здогадався визначати маси атомів різних елементів і навіть обчислив їх по відношенню до маси атома Гідрогену, прийнявши його за одиницю. Відомо, що у другій половині ХХ ст.. термін «атомна вага» було замінено терміном «атомна маса». Виходячи з даних отриманих А. Лавуазьє при аналізі води, вона містить 85% Оксигену і 15%

Гідрогену. Звідси, приблизна відносна маса атома Оксигену була розрахована Дальтоном з відношення  $85:15 = 5,6$ . Таке співвідношення через 7 років у 1810 р. Дальтон сам уточнив і знайшов, що значення атомної маси для Оксигену дорівнює 7. За таким способом були обраховані й інші атомні та молекулярні маси (таблиця 2).

Таблиця 2.

Таблиця хімічних формул і молекулярних мас  
( Дж. Дальтон, 1803 р.)

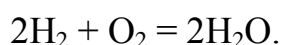
Назва речовини	Формула	Молекулярна маса
Закис азоту	$2N + O$	13,66
Окис азоту	$N + O$	9,66
Двоокис азоту	$N + 2 O$	15,32
Окис вуглецю	$C + O$	10,10
Двоокис вуглецю	$C + 2 O$	15,70
Серніста кислота	$S + O$	20,00
Сірководень	$S + H$	15,40
Вода	$H + O$	6,66
Аміак	$N + H$	5,00
Фосфористий водень	$P + H$	8,20

Заради справедливості треба сказати, що більш точними виявились атомні маси визначені Берцеліусом. Саме обчислені атомні маси дозволили Дж. Дальтону виявити **факти сполучення атомів в кратних відношеннях**. Він прийняв, що два атоми Нітрогену в нітроген (I) оксиді (закис азоту) сполучаються з одним атомом Оксигену, в монооксиді (окис азоту) – на один атом Нітрогену приходиться один атом Оксигену, а в діоксиді (двоокис азоту) один атом Нітрогену з'єднується з двома атомами Оксигену. Дослідження складу метану і етилену, проведені Дальтоном, привели до встановлення таких

формул метану  $\text{CH}_2$  і етилену –  $\text{CH}$ , що підтвердило кількісні відношення елементів, які утворюють декілька сполук і мають вигляд відношення найпростіших цілих чисел.

Дж. Дальтон, на основі принципу найбільшої простоти для вирішення питання про склад речовини, помилявся, вважаючи, що найпростіша формула є найбільш точною. Так, за його обчисленнями, вода є результат сполучення Гідрогену з Оксигеном у співвідношенні за масою «майже як 1:7». Тому формула води, за Дальтоном,  $\text{HO}$ , що є помилкою. За таким принципом Дальтон вивів помилкові формули для аміаку ( $\text{NH}$ ), метану ( $\text{CH}_2$ ) та оксидів металів. Хоча справедливими виявились формули для оксидів Карбону, Нітрогену, Сульфуру. Причиною цього можливо стало те, що формули газуватих речовин обчислені головним чином на підставі величин густини газів.

Дж. Дальтон помітив, що при нагріванні речовин у газуватому стані відбувається їх рівномірне розширення, тобто збільшення об'єму. Це явище незалежно від Дальтона було відмічене Ж.Л. Гей-Люссаком у 1802 р. і увійшло в історію як відкриття закону. Продовжуючи дослідження у цьому напрямі разом з Олександром фон Гумбольдтом (1769-1859 р.р.), Гей-Люссак довів, що з одним об'ємом кисню сполучається два об'єми водню:



За такою реакцією утворюється два об'єми водяної пари. Враховуючи результати й інших експериментаторів, Гей-Люссак у 1808 р. опублікував свої ретельно проведені дослідження з висновком про те, що *гази завжди взаємодіють у простих об'ємних відношеннях*. Він також відмітив, що *густина газів пропорційна прийнятим простим кратним числам сполучених газів* (1805-1808 р.р.).

В історії хімії прийнято вважати, що **закон, який встановлює зв'язок між нагріванням (температурою) і об'ємом газів, є першим законом Гей-Люссака, а закон, що визначає об'ємні відношення газів, які сполучаються між собою у**

*простих кратних співвідношеннях – другим*. Останній закон спричинив активні дії А. Авогадро у дослідженні властивостей газів, що привело до відкриття ним закону і створення молекулярної теорії.

Якщо закон кратних відношень Дальтона стосується відношення мас реагуючих речовин, то закон Гей-Люссака встановлює прості і кратні відношення між об'ємами реагуючих газів. Цікавим є міркування Гей-Люссака з цього приводу викладені ним у 1809 р. в статті «Про сполучення газуватих речовин», в якій він пише: «Виходячи із співвідношення, отриманого Гумбольдтом і мною, склад води дорівнює 100 частинам кисню на 200 частин водню, і припускаючи, що інші гази, можливо, також з'єднуються в простих відношеннях, я виконав наступні експерименти. Я приготував борофтористий ( $\text{BF}_3$  – автори), мурієвий ( $\text{HCl}$  – автори) і вуглекислий газ та примусив їх послідовно з'єднуватись з аміаком. 100 частин мурієвого газу наситили точнісінько 100 частин аміаку, навіть якщо той чи інший газ був у надлишку, причому утворена при цьому сіль була цілковито нейтральною. У протилежність цьому борофтористий газ з'єднувався з аміаком в двох відношеннях»<sup>18</sup>.

Гей-Люссак також встановив, що з 100 об'ємами азоту реагує 300 об'ємів водню й утворюється при цьому 200 об'ємів аміаку. Проте він не зміг довести чому аміаку не утворилося вдвічі більше.

Дж. Дальтон досить скептично прокоментував відкриття Гей-Люссака, зазначивши, що його «гіпотеза універсальна», а «гіпотеза» Гей-Люссака може бути застосована тільки до «пружних флюїдів», як він називав гази. Справа в тому, що Дальтон заперечував, що при постійних температурі і тиску в однакових об'ємах газів не може знаходитись рівна кількість атомів і крім того стверджував, що частини різних газів мають різні розміри, а звідси, їх кількість

---

<sup>18</sup>У кн: Соловьев Ю.И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. – М.: Просвещение, 1976. – С. 146.

в однакових об'ємах різних газів буде різна. Також відомо, що Дальтон неодноразово підкреслював тезу про неподільність атомів, а в дослідях Гей-Люссака під час реакції деякі «прості» атоми ділилися. Справа в тому, що в ті часи вчені чітко не розмежовували поняття «атом» і «молекула» і гази, з якими вони мали справу, реагували між собою на рівні молекул. Цю особливість і не врахував Дж. Дальтон, вважаючи, що водень, кисень, азот, як прості газуваті речовини складаються з окремих атомів, а не молекул, а значить в однакових об'ємах простих газів (за однакових умов) знаходиться однакове число атомів.

Протиріччя поглядів Дальтона і Гей-Люссака виникло від плутанини понять атом і молекула. Як пише історик хімії Ю.І. Соловйов: «Наприкінці XVIII і початку XIX ст.. французькі хіміки межу поділу речовини називали *molecule*, а англійські вчені *atom*. Наприклад, А. Фуркруа і К. Бертолле для позначення неподільних атомів застосували термін «*molecules constituantes*» (молекули, що складають) і «*parties elementaries*» (елементарні частинки), а для складної частинки хімічної сполуки – «*molecules integrantes*» та «*parties integrantes*» (інтегральні – складові – молекули, або частинки)»<sup>19</sup>

Дальтон вважав молекулу складним атомом. Він категорично виступив проти закону об'ємних відношень Гей-Люссака, побачивши в ньому не підтвердження своєї атомістичної теорії, а загрозу.

## **7.2. Атомна теорія Дж. Дальтона.**

Низка експериментів в галузі пневматичної хімії XVIII ст. створила необхідні умови для більш ретельного вивчення газів. Вже в наступному столітті розпочалося інтенсивне дослідження властивостей суміші газів, реакційних здібностей взаємодії газуватих речовин між собою, взаємопроникнення газів крізь пористі перетинки тощо.

---

<sup>19</sup> Соловьев Ю.И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. – М.: Просвещение, 1976. – С. 147-148.



Результати експериментальних досліджень що вилились у відкриття законів стехіометрії, стимулювали думку науковців щодо пояснення будови і структури матеріального світу. Найбільш відомими та науково обґрунтованими наробками з хімічної атомістики стали положення теорії атомної будови речовини, автором якої є Дж. Дальтон.

Історично склалося так, що уявлення І. Ньютона (1643-1727 рр..) про сили між тілами, що змінюються з відстанню, набули оригінального вигляду на рівні атомної і молекулярної форм організації існування речовини. В розвитку цих уявлень прийняли активну участь учені XVIII ст. Р. Бошкович (1711-1787 р.р.), Б. Хіггінс (1737 або 1741-1818 р.р.), В. Хіггінс (1763-1825 р.р.), П.А. Гольбах (1723-1789 р.р.) та інші. У 1758 р. Р. Бошкович, аналізуючи хімічні речовини, висунув гіпотезу, згідно якої начала матерії утримуються між собою завдяки силам притягування і відштовхування, які залежать від відстані між матеріальними частинками. Ці начала або елементи матерії чи матеріальні точки є неподільними, однорідними і компактними.

Атомістичні погляди Б. Хіггінса сформульовані принаймні у чотирьох наступних положеннях: а) атоми елементів мають форму наближену до сфери і є твердими тілами; б) по одному атому кожної речовини входить до складу молекули; в) атоми між собою притягуються силами, що залежать від відстані між атомами, при чому сили притягання зворотно пропорційні квадрату відстані; г) частки газів мають навколишню теплородну атмосферу, завдяки якій відбуваються відштовхування, а при її руйнуванні – утворення сполук. Зруйнування атмосферної оболонки та утворення сполук атомів завдяки силам, що притягують і, які відштовхують, є механістичним поясненням, зробленим під впливом Ньютонівської теорії.

Ідеї Б. Хіггінса продовжив втілювати його племінник і асистент В. Хіггінс, який в своїй книзі, виступаючи проти теорії флогістона, навів приклади про утворення речовини з атомів. Зокрема він писав, що прості атоми можуть

з'єднуватись по двоє чи по троє без утворення проміжних сполук, бо їх утворення свідчило би про властивість атомів до поділу. Таким чином, В. Хіггінс стверджував, що процеси відбуваються тільки за участі певної кількості атомів.

Міркування В. Хіггінса наблизили його до відкриття законів стехіометрії, проте для цього не вистачало експериментів, а головне, сформульованих висновків.

Певний історичний інтерес мають погляди П.А. Гольбаха на будову речовини, викладені в його праці «Система природи» (1770 р.), де він пише, що атоми мають певну масу, форму, розмір і вони непроникні, не змінюються і не діляться.

Головна відміна вчення про будову матерії XVIII ст. від поглядів на склад і структуру минулих століть полягала в тому, що у свідомості вчених-природознавців сформувалась механістична картина будови матерії у вигляді частинок (атомів) з масою і розміром, неподільних і власною зовнішньою атмосферою, яка приймає участь у силах взаємодії. Крім того, атоми не можна знищити, а значить, вони не можуть перетворитися в інші, тобто явище трансмутації осуджувалось як квазінаукове. Правда ці несистематизовані, окремі висновки ставили ряд запитань: яка відносна атомна маса різних хімічних елементів і як її можна обчислити, виходячи з об'ємів рідких, газуватих і навіть твердих тіл; як закон збереження маси речовин може сприяти поясненню гіпотези про будову речовини з атомів і молекул та інші.

Розв'язання цих питань і врешті-решт створення атомної теорії належить Дж. Дальтону. У кінці XVIII ст. Дж. Дальтон почав серію експериментів з вивчення атмосферного повітря, стану газів при змінних температурі і тиску, поглинанні газів рідинами тощо. Спираючись на встановлені експериментальні данні про те, що питома вага кисню більше ніж у азоту, він висунув припущення, що в горах кисню менше, бо він осідає на долині. Теж саме

повинно відбуватись й в замкнутому об'ємі. Але дослідження Прістлі довели, що незалежно від висоти в повітрі 21% кисню та 79% азоту. Дехто пояснював це тим, що повітря є особливий вид хімічної сполуки. Але Дальтон намагався пояснити це явище з позиції атомістичних уявлень І. Ньютона. Дальтон говорив, що атоми різних газів мають неоднакові розміри і при механічному перемішуванні менші за розміром атоми розташовуються між атомами з більшим діаметром.

У 1801 р. Дальтон висунув гіпотезу про те, що між атомами відбувається



взаємодія, коли атоми одного газу відштовхуються один від одного і навпаки не відштовхують атоми іншої газуватої речовини. Гіпотеза вказувала на дифузію одного газу в іншому незалежно від їх ваги.

Однак така гіпотеза не могла стати теорією, бо в неї недоставало поняття про відштовхувальну силу тощо.

Хоча в 1801-1802 р.р. Дальтон довів, що при відсутності хімічної взаємодії один газ поширюється у присутності іншого, як у порожнині, і назвав таке відношення між явищами природи законом парціального тиску, це не давало пояснення чому гази дифундують.

Рис. 33. Дж. Дальтон.

У 1803 р. Дальтон висловлює думку про існування газів з різними фізичними величинами і вагою при однакових тиску і температурі і ставить завдання виміряти їх вагу і кількість атомів у конкретному об'ємі. Він експериментально вичислив атомну масу (вагу) різних елементів по відношенню до маси (ваги) Гідрогену. Ним було визначено відносну «атомну вагу» декількох елементів і сполук. Згодом значення «атомної ваги», що були помилкові, неодноразово виправлялися самим Дж. Дальтоном і Й. Берцеліусом. У 1805 р. Дальтон опублікував **основні положення атомістичної теорії** і першу таблицю атомної ваги елементів в «Мемуарах» літературно-філософської спілки м. Манчестера:

**1. Всі атоми одного роду слід розглядати як однакові за формою, масою та іншими особливостями.**

**2. Різні атоми здатні з'єднуватись між собою у різних співвідношеннях.**

**3. Прості атоми є незмінними і неподільними.**

**4. Атоми різних речовин мають різні атомні маси.**

Головне те, що Дж. Дальтон вважав, що при з'єднанні між собою атомів різних елементів утворюється нова хімічна сполука, маса якої дорівнює сумі мас атомів, з яких вона утворена. Таке твердження науково обґрунтовувало тезу про те, що атоми *в ході реакції не діляться на більш дрібні частинки*, і підтвердження закону збереження маси реагуючих речовин.

Проте, залишилося декілька питань, які, на перший погляд, суперечили атомній теорії Дж. Дальтона. Так, на його думку, якщо в однакових об'ємах міститься однакова кількість атомів, то при взаємодії одного об'єму азоту з одним об'ємом кисню повинен утворюватися один об'єм нітроген (II) оксиду. Але на той час стало відомо, що утворюється близько двох об'ємів, а значить за Дальтоном, нітроген (II) оксид в цьому об'ємі може містити тільки половину атомів. Крім того, за Дальтоном, густина нітроген монооксиду повинна бути більше густини кисню як речовини, що складається з одного атому, але насправді вона менша. Також густина пари води виявилась меншою за густину газуватого кисню. Ці та інші суперечності не змогли усунути ні Дж. Дальтон, ні інші учені, які підтримали його погляди і розвивали їх далі. Все ж таки вдалося це зробити італійському ученому Амедео Авогадро у 1811 році.

### **7.3. Молекулярна гіпотеза Авогадро.**

Історичний аналіз показує, що ні Дальтону, ні Гей-Люссаку не вдалося усунути протиріччя між газовими законами і окремими положеннями атомістичної теорії. Щоб атомістична теорія Дальтона стала імперативом

хімічної науки, необхідно було прийняти, що об'єми газів, які реагують між собою, співвідносяться як невеликі цілі числа (1:1, 1:2, 1:3 тощо), тобто треба визнати існування молекул, що утворюються з двох і більше атомів або в ході реакцій розщеплюються на складові атоми. Цей крок було зроблено А. Авогадро в його класичній праці «Опис способу визначення відносних мас елементарних молекул тіл і пропорцій відповідно до яких вони входять в ці сполуки» (1811 р.). Значно пізніше, у 1838 р. Авогадро узагальнив свої погляди на будову речовини і опублікував науковий аналіз гіпотези в «Трактаті про загальну конституцію тіл».

Авогадро чітко розмежовує поняття «складальних молекул» (les molecules c̄nstituantes) – складних частинок газу і «елементарних молекул» (les molecules elementaires) – атомів простих речовин. Він також визначив частинки сполучення – «інтегральні молекули» (les molecules integrantes). Дві основні тези його гіпотези підтверджували і розвивали атомістику Дж. Дальтона і сприяли інтерпретації об'ємних законів Гей-Люссака:

*1. Прості і складні речовини утворені «інтегральними молекулами», які складаються з двох і більше різних «елементарних молекул».*

*2. Існують прості відношення між об'ємами газоподібних речовин і числом простих або складних молекул, з яких вони складаються. Гіпотеза полягає в тому, що число «складальних молекул» у будь-яких газів є завжди однаковим у різних об'ємах або завжди пропорційно об'ємам.*



В статті «Про відносну масу молекул в простих тілах» (1814 р.) А. Авогадро дає чітку дефініцію закону, який тепер носить його ім'я: *«Рівні об'єми газоподібних речовин за однакових тиску і температури містять одне й те саме число молекул, так що густина різних газів є мірою маси їх молекул і відношення об'ємів при сполученні є не чим іншим, як*

*відношення між числом молекул, що з'єднуються між собою при утворенні складної молекули».*

Рис. 34. А.Авогадро. Свою гіпотезу Авогадро неодноразово підкріплював в ясних і логічних роздумах, виводив нові аргументовані наслідки про поділ молекул, про одноатомність і модернізацію формул неорганічної й органічної хімії тощо. Авогадро розумів, що гіпотезу і закон треба було фізично обґрунтувати і недивно, що він, як і Дальтон, а в 1814 р. і фізик Андре М. Ампер (1775-1836 р.р.), стверджував про утворення теплородних оболонки навколо частинок, які мають сили відштовхування. Ампер пояснював, що за однакою температурою частинки усіх газів простих чи складних речовин знаходяться на однаковій відстані одна від одної і число частинок згідно цього припущення є пропорціональним об'єму газу. На відміну від Дальтона Авогадро вважав, що радіуси оболонки у різних атомів однакові. Звідси, на його думку, центри «інтегральних молекул» знаходяться на однаковій відстані, а значить, в даному об'ємі цих газів міститься одне й те саме число таких молекул. Густина цих молекул може розглядатися як міра мас молекул.

Згідно першої тези прості речовини водень, азот і кисень складаються з двох «елементарних молекул», тобто вони двоатомні. Тоді зрозуміло, що взаємодія одного об'єму кисню з одним об'ємом азоту дає два об'єми нітроген монооксиду. Два атоми Оксигену, з'єднуючись з двома атомами Нітрогену утворюють дві молекули нітроген монооксиду. Відповідно одна молекула води складається з одного атому Оксигену і двох атомів Гідрогену.

Розвиваючи вчення про молекули простих речовин, Авогадро запропонував новий об'ємний спосіб визначення відносних мас атомів і молекул. Він розробив методику обчислення відносної маси молекул твердих речовин, які можна легко перевести у газоподібний стан. Авогадро встановив правильні формули чадного і вуглекислого газів, етилену, метану, карбон дисульфїду, фосгену, гїдроген пероксиду та інших речовин. Крім того, встановлені Авогадро

атомні маси деяких елементів були більш точними ніж встановлені до нього іншими ученими. На жаль, для багатьох металів Авогадро розрахував помилкові атомні маси, які після нього більш точно встановив Й. Берцеліус, хоча теж не завжди правильні. Багато помилок, зроблених Авогадро у визначенні молекулярних мас, напряду залежало від невдалого вибору ним атомної маси Гідрогену: не 1, а 0,5.

Хоча Авогадро протягом більше ніж 20 років перетворював гіпотезу у теорію, вона довгий час залишалась майже непомітною для хіміків. Причини називають різні. Дехто з істориків зауважує, що помилка Авогадро полягає у невикористанні експериментальних методів для доказу своєї теорії.

Така думка, на перший погляд, має сенс, проте вона носить непрямий характер і не є причиною неприйняття теорії. Основними причинами більшість істориків вважають такі:

1. Хіміки початку XIX ст.. щойно позбулися поняття «корпускула» і прийняли атомну теорію Дж. Дальтона, звикаючи до поняття «атом». Розібратися з новими положеннями, термінами та їх інтерпретацією, які пропонував Авогадро, було непросто навіть тим, хто в чомусь був не згоден з Дальтоном.

2. Й. Берцеліус негативно ставився до ключового положення молекулярної теорії А. Авогадро – поділу молекул на атоми. Погляд Берцеліуса мав авторитетний вплив на європейське товариство учених. Й. Берцеліус дотримувався думки про одноатомність молекул простих газів і виступити проти такої позиції треба мати не тільки вагомі докази, а й сміливість.

3. Теорію Авогадро на той час не можна було підтвердити експериментально. Не можна довести дослідним шляхом, що відстань між молекулами газу, рідини або твердої речовини, вкритими оболонкою теплоруду, однакова.

4. Теорія Авогадро пояснювала об'ємні відношення газів, проте не встановлювала інших зв'язків з іншими властивостями речовин, що не давало їй шансів бути застосованою у прогнозуванні поведінки речовин або їх властивостей.

Мабуть, хіміків на початку XIX ст. захопили експериментальні проблеми, висунуті реформою Лавуазьє і повинен був минути певний час, поки в органічній хімії не виникла потреба у вимірюванні молекулярних мас і визначенні понять «атом» і «молекула». Це примусило учений світ повернутися до теорії А. Авогадро і його закону.

#### **7.4. Внесок Й.Я. Берцеліуса у розвиток атомістики XIX століття.**

Найвідомішим і поважним хіміком XIX ст. можна вважати Йенса Якоба Берцеліуса (1770-1843 р.р.) – шведського хіміка, діяльність якого припадає на добу прийняття теорії горіння Лавуазьє, становлення атомістики Дальтона і молекулярної теорії Авогадро.

Приймаючи в цілому атомну теорію Дальтона, Берцеліус ясно усвідомлював, що головним недоліком є недостатність експериментальних даних, які дозволяють точно обчислити атомну масу елементів. Тому першочерговим завданням для Берцеліуса стало визначення атомних мас відомих на той час елементів. До 1814 р. були відомі атомні маси 41 елемента, а згодом ще 4-х елементів і розраховано відсотковий склад 2000 хімічних сполук, майже усіх відомих на той час. Проведення фізичних і хімічних дослідів змусило Берцеліуса удосконалити методику кількісного аналізу і конструкцію терезів. Він перший застосував щойно відкритий (1819 р.) П. Дюлонгом (1785-1838 р.р.) і А. Пті (1791-1820 р.р.) закон для встановлення точних атомних мас елементів. **Закон** говорив, що *атоми всіх простих тіл мають одну й ту саму теплоємність*.



Й. Берцеліус володів усіма новинами хімічної науки того часу і скористався для визначення атомних мас також і правилом ізоморфізму, сформульованого Е. Мітчерліхом (1794-1863 р.р.) у 1819 р., сутність якого зводиться до висновку: однакова кількість атомів, сполучених одним і тим самим способом дає одну й ту саму кристалічну форму, яка не залежить від хімічної природи атомів, залежить тільки від їх числа і положення.

Рис. 35. Й.Я. Берцеліус. З цього закону Й. Берцеліус вивів правило: якщо одна речовина ізоморфна іншій в якій кількість атомів відома, то можна підрахувати число атомів першої речовини. За Берцеліусом ізоморфізм є наслідком однакового атомного складу. Скориставшись цим правилом, він обчислив молекулярні маси багатьох речовин відомих на той час.

Й. Берцеліус встановив **два правила**, які допомогли йому й іншим експериментаторам встановлювати кількісний склад хімічних сполук. Так, він писав, що *в нейтральних солях кількість атомів Оксигену, який містить кислота, є цілим кратним кількості атомів Оксигену основи*. Берцеліус називає це твердження правилом і пояснює, що відношення атомів Оксигену в



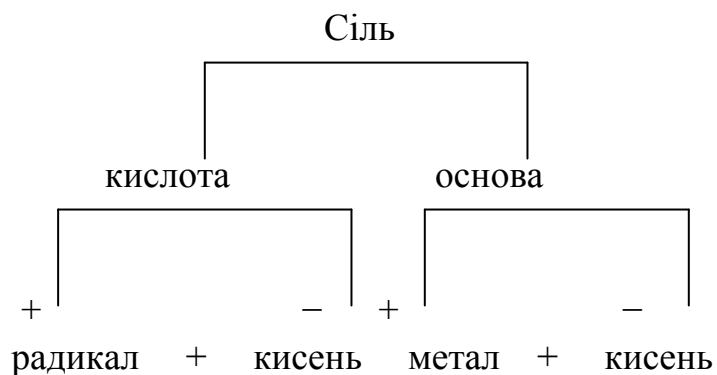
сульфатній кислоті ( $H_2O + SO_3$ ) до атомів Оксигену основи (RO), як 3:1, тобто кислота втричі більше має атомів Оксигену, ніж основа. Цей «кисневий закон» повністю переконав його в атомній будові матерії.

**Інше правило** Берцеліуса говорило, що *сильні основи повинні мати склад  $RO_2$* . Користуючись цим правилом Берцеліус вивів на жаль помилкові формули деяких оксидів металів, як наприклад:  $NaO_2$ ,  $BaO_2$ ,  $MgO_2$ ,  $CaO_2$ ,  $CuO_2$  та інші. Це також привело до неточного визначення атомних мас.

Й. Берцеліус, спираючись на теорію горіння, вважав, що основним елементом, навколо якого знаходяться усі інші хімічні елементи і сполуки, є

Оксиген. Дійсно, у ХХ ст.. на деякий час Оксиген було визнано елементом для порівняння з атомною масою 16. Було введено визначення «кисневої одиниці» атомної маси елемента.

Й. Берцеліус, як і більшість хіміків початку ХІХ ст., знаходився під впливом ідеї Ньютона про те, що атомам притаманні сили протягування і відштовхування. Тому він стверджував, що електрична енергія є діюча сила, яка оточує нас у природі. Цю ідею переніс на хімічні явища і втілив її у дуалістичну теорію. На прикладі розчинів солей, кислот і основ як електролітів, показав, що молекули кожної складної речовини мають електропозитивну (притягується до катоду) і електронегативну (притягується до аноду) частини. За Берцеліусом усі солі складаються з основ і кислот. Наприклад, калій сульфат  $KOSO_3$  має електропозитивну частину  $K^+O$  і електронегативну  $S^-O_3$ . Як бачимо в цьому є певний сенс, хоча це не є істина. Це правило схематично зображалось так<sup>20</sup>:



Виходячи з того, що подібні елементи можуть бути електронегативними або електропозитивними, Й. Берцеліус поділив їх на групи, першу з яких очолював абсолютно електронегативний кисень (Оксиген) і ті елементи, що з ним утворювали сполуки із властивостями основ (електропозитивні), і ті, що утворювали з ним кислотні оксиди (електронегативні). Крім Оксигену до цієї групи увійшли Сульфур, Нітроген, Фосфор та інші металоїди. Гідроген був виділений як перехідний елемент. Карбон Берцеліус відніс до дуже

<sup>20</sup> Соловьев Ю.И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. – М.: Просвещение, 1976. – С. 137.

електронегативних елементів, куди також потрапили Стібій, Телур, Тантал, Силіцій, Осмій. До групи електропозитивних увійшли типові метали: лужні і лужноземельні метали, Ферум, Цинк, Манган та інші.

Хоча Берцеліус вважав межу між групами доволі умовною, все ж таки отримав від Авогадро ряд критичних зауважень стосовно такої класифікації і особливо з приводу місця Оксигену в даній системі. Авогадро не міг погодитись з тим, що Берцеліус вважає Оксиген найнегативнішим елементом. Й. Берцеліус прийняв таке зауваження. Врешті було визначено найбільш електронегативним Флуор. Враховуючи усі зауваження і результати нових експериментальних досягнень електрохімії, Берцеліус у 1818 році запропонував розписувати «прості тіла» у ланцюг з 49 елементів і двох вільних місць між ними, починаючи все ж таки з Оксигену. Флуор у нього виявився на п'ятій позиції. Ланцюг завершувався лужними і лужноземельними металами.

Мабуть всі хіміки, які намагалися розробити уніфіковані позначки, назви простих і складних речовин, упорядкувати їх за певними ознаками, створити зручну для всіх класифікацію хімічних елементів, а це А.Л. Лавуазьє, Л. Гітон де Морво, К.Л. Бертолле, А. Фуркруза, Дж. Дальтон, Й.Я. Берцеліус десь несвідомо розуміли, що хімічна наука може існувати і функціонувати лише за наявності хімічної мови такої же зрозумілої для всіх, як національна мова – душа, стрижень духовної культури, - зрозуміла кожному народу. Тому сучасна хімія вдячна вченим, що розпочали цю справу і особливо низький уклін Й.Я. Берцеліусу за те, що він розвинув і вдосконалив систему хімічних символів Дж. Дальтона, яка не була прийнята хімічною спільнотою. Кінцевий варіант системи хімічних символів Берцеліус представив у найменших деталях в 1814 р. Позначення символів будувалося з однієї або двох літер латинських назв хімічних елементів: O – oxygenium, Os – osmium, Co – cobaltum, C – carbonicum тощо. Щоб не співпадали символи різних елементів, назви яких починаються з однакових літер, він за першою літерою ставив наступну маленьку. Один

символ позначав один атом елемента і йому приписували одну атомну масу. А кількість атомів у сполуці Берцеліус позначав цифрами, які ставились у вигляді алгебраїчного показника ступеня:  $\text{NH}^3$ . Таке позначення проіснувало до ХХ ст., наприклад в «Основах хімії» Д.І. Менделєєва читаємо  $\text{PtCl}^4$ ,  $\text{H}^3\text{PO}^4$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{H}^2\text{Se}$  та інше.

Історичним фактом залишається пропозиція Й. Берцеліуса зображувати наявність атому Оксигену в формулах сполук за допомогою крапок. Одна крапка над символом хімічного елемента відповідала одному атому Оксигену. Наприклад, вода мала таку формулу  $\text{H}^{\cdot}$ , а формула  $\text{C}^{\cdot}$  відповідала сучасній формулі вуглекислого газу  $\text{CO}_2$ . Формули простих газуватих речовин, які складаються з двох атомів, він пропонував записувати так  $\text{N}^{\cdot}$ ,  $\text{H}^{\cdot}$ ,  $\text{O}^{\cdot}$ , перекреслюючи знак поперек і підкреслюючи тим самим існування зв'язку між двома атомами простого тіла. Такі пропозиції невдовзі були відхилені самим Берцеліусом у зв'язку з труднощами, що виникали при наборі типографського кліше. Проте запропоновані Берцеліусом хімічні символи елементів та правила їх створення використовуються і зараз комісією Міжнародної спілки теоретичної і прикладної хімії (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC).

Враховуючи особливості національної мови, українські хіміки П. Куліш, І. Шарловський і М. Шевченко на початку другої половини ХІХ ст.. вперше вводять у науковий і навчальний обіг українські хімічні терміни, як наприклад: вуглець (Карбон), душень (Нітроген), солець (Натрій), гірчець (Магній), вапнець (Кальцій), зеленець (Хлор), глинець або глиняк (Алюміній) тощо. Дотепер з цієї термінології залишилась назва Карбону «вуглець». Вони запропонували також назви фундаментальних понять хімії, похідних і допоміжних: первець (атом), червень або первина (елемент), ковань (метал), галун (квасци), барва (колір), барвник (фарбник) та інше.

Цю славетну місію у ХХ ст.. продовжували І.Я. Горбачевський, К.Дубняк, М. Вікула, О. Курило та інші. У другій половині ХХ ст.. хімічну систематику й термінологію відтворили і довели до логічного завершення А.М. Голуб і А. Вільшенко. Їх номенклатура була взята за основу і приведена у відповідність до вимог, рекомендованих IUPAC, Комісією з наукової термінології при Верховній Раді України на чолі з професором М.Ю. Корніловим. Нові українські раціональні назви хімічних елементів та їх простих речовин затверджені Держстандартом України 1994 р. (ДСТУ 2439-94). Згідно із рішенням IUPAC від 30 серпня 1997р. для трансуранових елементів старі назви замінені на нові: 104 – Резерфордій (Rf), 105 – Дубній (Db), 106 - Сиборгій (Sb), 108 - Гасій (Hs).

На цьому удосконалення хімічної мови не завершується, воно продовжується з розвитком науки і змінами національних мов.

### **7.5. Розвиток електрохімічних уявлень ХІХ століття.**



Як часто буває в науці відкриття в одній галузі стають надбанням для інших. Так сталося і в хімії. Відкриття гальванічного елементу започаткувало еру досліджень в електрохімії. Все розпочалося з того, що у 1780 р. фізіолог Луїджі Гальвані (1737-1798 р.р.) повідомив про скорочення м'язів кінцівки жаби при доторканні до неї двома дротинками з різних металів, з'єднаних між собою. Продовжуючи ці спостереження, його співвітчизник фізик Алессандро Вольта (1745-1827 р.р.) висунув гіпотезу, що джерелом електрики є не тіло тварини, як думав Гальвані, а металічні предмети, виготовлені з різної речовини.

З метою підтвердження своїх припущень Вольта в 1800 р. сконструював «електричний стовп» (вольтів стовп) з декількох пар цинкових та мідних пластин перекладених між собою змоченим сульфатною кислотою шаром щільного вовняного матеріалу і отримав яскраві спалахи між контактами та

скорочування м'язів лапки жаби. Про свій успіх Вольта повідомив листом президента Королівської спільноти учених в Лондоні, який запропонував двом вченим повторити дослід. Вони теж виявили, що електроліз води приводить до утворення газуватих водню та кисню.

На винахід Вольта хімічного джерела електричного струму зразу ж звернули увагу вчені, зокрема Гемфрі Деві (1778-1829 р.р.) і Майкл Фарадей (1791-1867 р.р.). Деві повторив дослід аналізу води електричним струмом. При цьому він хотів з'ясувати, чи дійсно при розкладі води електричним струмом крім водню і кисню утворюються луг і кислота. Він виявив, що склад побічних речовин, утворених при електролізі води, залежить від матеріалу, з якого виготовлено посудину, що містила воду. Тоді він відкачав з посудини повітря, створивши вакуум, і заповнив її водою. Електроліз цієї води дав тільки два продукти – водень і кисень. До цього дослідів він повертався ще раз при створенні електрохімічної теорії, яку він оприлюднив в 1807 році. Основні положення цієї **теорії** коротко можна викласти так: *а) тіла різного роду з'єднуються хімічно і при контакті заряджаються протилежними зарядами; б) процес хімічної взаємодії є вирівнюванням електричних зарядів і його швидкість прямо залежить від величини різниці протилежних зарядів; в) при передачі електрики якій-небудь сполуці її складові відновлюють свою електричну полярність, а після цього позитивно заряджені частинки переміщуються до негативного полюсу, а заряджені негативно – до позитивного; г) чим більше полярність складових частинок, тим більше їх спорідненість; д) хімічні процеси зв'язані з електричними процесами.*

На жаль, в четвертому і п'ятому положеннях Деві спорідненість підпорядковує електриці і впевнено говорить про однозначну залежність між хімічною взаємодією і електричними процесами. Однак не зважаючи на деякі недоречності в теорії, вона стимулювала багатьох вчених до використання

вольтового стовпа у дослідженнях солей різних металів. Сам Деві відкрив лужні метали калій і натрій.

Він провів електроліз вологих твердих калій гідроксиду і натрій гідроксиду і, отримавши метали, довів, що луги – це складні речовини, а не елементи. Деві помітив, що питома вага калію і натрію менша ніж води і ці метали, взаємодіючи з водою, розкладають її з виділенням водню. Крім цих металів, ним були добуті стронцій, барій, кальцій і магній. Незалежно від Гей-Люссака Деві завдяки електролізу борної кислоти і обробки її калієм, отримав бор. Досліджуючи йод на предмет його складності, Деві довів, що він має елементарну будову, тобто є простою речовиною, підтвердивши такий саме висновок, зроблений Гей-Люссаком.

Берцеліус довго поділяв думку Лавуазьє і не вірив, що є кислоти, які не містять Оксиген, навіть після серії дослідів Деві, Гей-Люссака і Тенара. Тільки у 1825 р. він погодився, що є водневі кислоти як, наприклад, хлоридна та йодна кислота. Це було суттєвою перемогою ідей Г. Деві. Підтвердженням існування безкисневих кислот були й експерименти Дж. Даніеля (1790-1845 р.р.), який помітив, що при проходженні електричного струму через кислу воду або розчини солей на електроді з негативним полюсом завжди виділяється кількість водню пропорційна числу еквівалентів основи, що міститься в солі. Виділення еквівалентної кількості водню на негативному полюсі не знаходило пояснення, доки Деві не висловив думку, що, наприклад, в розчині калій сульфату, є дві складові – перша частина метал, а друга негативна група  $\text{SO}_4$ . Така гіпотеза була не на користь дуалістичної теорії Берцеліуса, сутність якої зводилась до того, що наприклад, той самий калій сульфат має формулу  $\text{K}^+\text{O} \text{S}^- \text{O}_3$ . Така речовина, на думку Берцеліуса, складається з калія і сульфатної кислоти і ділиться на електропозитивний і електронегативний елементи. Дуалістичну теорію важко було застосувати для характеристики органічних сполук.

Електрохімічна теорія Г. Деві поступово розвивалась, підтверджуючи постулат про те, що вона є основою фізики і хімії, об'єднаних математичними обчисленнями, і привела до створення електрохімії, засновником якої по праву вважається Майкл Фарадей. Він заклав термінологію в електрохімії, якою користуються і дотепер. Вивчаючи в 1825 р. світильний газ, він відкрив бензен. Хоча його дослідження і винаходи в першу чергу стосуються фізичних явищ – електрики, магнетизму, зрідження газуватих речовин, йому все ж таки вдалося залишити суттєвий слід і в хімії. Крім бензену ним було винайдено золь золота і гексахлоретан дією хлора на хлоретилен. Результатом декількох ретельно проведених експериментів з електролітами, в першу чергу розчинами солей і кислот, Фарадей визначив, що одна й та сама

Рис. 36. М. Фарадей.

кількість току розкладає їх на еквівалентні кількості водню, металів і кисню. Причому водень і метали виділяються на катоді – негативно зарядженому електроді, а кисень на позитивно зарядженому електроді – аноді. Описавши ці явища, Фарадей виявив кількісні **закони електролізу**, які дозволяють визначити масу і електрохімічні еквіваленти утворених іонів. Закони встановлювали, що *кількість речовини, яка розкладається під дією електричного струму на її розчин або розплав, пропорційна кількості електрики.*



Тобто для певного електроліту кількість речовини, що розклалася, пропорційна кількості електрики, і навпаки, кількість речовини, що розкладено однією і тією самою кількістю струму, завжди одна й та ж і для всіх електролітів пропорційна хімічним еквівалентам утворюваних йонів. Математично обидва закони можуть бути записані у вигляді одного рівняння:

$$m = \frac{(A)}{(F)} q = kq,$$



де  $F$  – стала Фарадея,

$k = \frac{A}{F}$  – електрохімічний еквівалент.

Експериментально закони були встановлені в 1833-1834 р.р. Цікаво, що стала Фарадея або число Фарадея є добутком елементарного електричного заряду  $e$  на число Авогадро  $N_A$  і визначає кількість електрики, яка пройшло крізь розчин електроліту, що призвело до виділення на електроді 1 моль одновалентної речовини. Як бачимо, закони пневматохімії та електрохімії мають зв'язки, хоча, на перший погляд, і віддалені.

Електрохімічні уявлення і закони Фарадея створили основу для розвитку способу електролітичного добування металів з їх солей та оксидів.

### **7.6. Науковий внесок Т. Грема і Д.І. Менделєєва в хімію газів.**

Паростки пневматичної хімії проявилися не тільки в законах Бойля-Маріотта, Шарля, Гей-Люссака, Авогадро, парціального тиску Дальтона, а також в законах Грема і об'єднаному газовому законі. У законах Томаса Грема (1805-1869 р.р.) відслідковується зв'язок фізики і хімії з математикою. У 1828 р. в Глазго Т. Грем викладав уроки хімії та математики і продовжував дослідження газів. Його хвилювали питання взаємопроникнення газів крізь пористі перетинки, наприклад глиняні. Перші результати досліджень було опубліковано в кварталному журналі науки в 1829 р. Досліди проводились з надутими свинячими міхурами, які поміщали в посудину з вуглекислим газом. Т. Грем використовував і каучукові мембрани. Заповнював гумові кульки повітрям, які згодом здувалися. Він з'ясував, що після спускання в кульці в основному залишається азот, тобто кисень краще проникає крізь пори гуми, хоча його маса трохи більша за масу азоту. Отже, каучукова мембрана проникна тільки для кисню.

Т. Грем якісну залежність проникнення різних газів крізь пористу перетинку перетворив на математичну і відкрив **закон: швидкість дифузії газу обернено пропорційна кореню квадратному з його густини:**

$$v = \sqrt{\frac{1}{D}},$$

де  $v$  – швидкість дифузії;  $D$  – густина газу.

**Або чим менша відносна молекулярна маса газу, тим більша швидкість його дифузії:**

$$v = \sqrt{\frac{1}{Mr}},$$

де  $Mr$  – відносна молекулярна маса газу.

Отже, за цими формулами можна було обчислювати відносну молекулярну масу або густину газуватої речовини. Закон легко підтверджується банальними прикладами з надутими повітряними кульками. Якщо одну кульку надути гелієм ( $Mr=4$ ), а другу – повітрям ( $Mr=29$ ), то перша здується



Рис. 37. Т. Грем. упродовж 12 годин, а кулька з повітрям протримається наповненою декілька днів. Через півтора століття закон Грема був застосований при конструюванні космічних кораблів, призначених для тривалого перебування людини в космосі. Конструктори врахували, що через деякий час повітря просочуватиметься крізь матеріал, з якого зроблено корпус корабля.

У 1837 р. Т. Грем став професором хімії коледжу Лондонського університету і членом Королівської спілки в Лондоні – об'єднанні науковців Англії, Шотландії та інших. Це дало йому можливість ще плідніше працювати в галузі пневматичної хімії. Свої методи дослідження газів Грем поширив на рідини, зокрема й на розчини. Відокремлені

одна від одної напівпроникною перетинкою, рідини можуть проходити крізь неї. Розчини поведуться так само, якщо їх відокремити від розчинника пористою перетинкою. *«Явище це аналогічне дифузії газів, але воно приховує в собі ще багато незрозумілого. Гази дифундують у двох напрямках, а рідини – тільки в одному»*<sup>21</sup>. Це явище Грем назвав **осмосом**, хоча самі закони осмосу було сформульовано через 20 років фізіологом рослин В. Пфєффером (1840-1920 р.р.).

Т. Грема вважають засновником колоїдної хімії. Досліджуючи розчини, він виявив, що розчини таких речовин як клей, желатин, яєчний білок та інші, мають деякі особливості. Такі речовини в розчиненому стані не можуть проникати крізь тваринну перетинку (наприклад, бичачий міхур) або пергаментний папір. При цьому розчини цукру, кухонної солі легко проникають крізь перетинку. Т. Грем поділив усі речовини на дві групи: **кристалоїди**, які утворюють кристали, та **колоїди**, що не утворюють кристали, і є аморфні. Він установив, що є розчини колоїдної речовини, які при охолодженні згущаються і у 1846 р. запропонував їм назву «гель». «**Золями**» він назвав рідини, які утворюються під час нагрівання гелю. Учений встановив, що колоїдні розчини не дифундують крізь перетинку, а кристалоїдні – дифундують. Для очищення колоїдних розчинів від солей ним було застосовано метод, у якому використовувалось блюдце, дном якого слугувала напівпроникна мембрана. Блюдце плавало у ванні, де постійно поновлювалася вода, поки в блюдці залишався абсолютно чистий колоїдний розчин, з якого можна було виділити речовину. Цей метод очищення вчений назвав **діалізом** (від грецької – виділення, завершення). Таким чином, він одержав оксиди Ферруму, Силіцію, Алюмінію, вольфрамову та молібденову кислоти.

---

<sup>21</sup> Манолов К. Великие Химки: В 2-х т. – Т.1/Пер. С болг. – 3-е изд.испр.доп. – М.: Мир, 1986. – 465 с.- С. 391.

Пізніше було доведено, що Грем помилився, поділивши речовини на колоїди та кристалоїди. Нині відомо, що будь-яка речовина в певних умовах може бути як колоїдом, так і кристалоїдом. Наприклад, кухонна сіль (кристалоїд) у бензеновому розчині виявляє властивості колоїду. Отже, **колоїди** та **кристалоїди** – це не різні класи речовин, а різний стан тієї самої речовини.

На підставі закону про дифузію газів Т. Грем вивів закон про **ефузію** газів, тобто *протікання газу крізь дуже вузький отвір у посудині*. Вчений розкрив сутність процесів дифузії речовини, поняття діалізу, осмосу, колоїдів – і ще довгий час мав можливість працювати в цьому напрямі, виконуючи унікальні фізико-хімічні дослідження. Так історично відомо, що він працював в лабораторії Монетного двору з 1855 р. і проводив дослідження із золем золота, відкритого М. Фарадеєм. Сам Фарадей вивчав явище розсіювання світла, що проходило крізь золь золота. Т. Грем і М. Фарадей товаришували і не раз обговорювали результати своїх спостережень між собою та на засіданнях Англійського хімічного товариства, в якому Грем голосував з 1842 р.

Славетний Д.І. Менделєєв у першому розділі «Основ хімії», присвяченому воді та її сполукам, згадує результати дослідів Т. Грема з розчинення речовин у воді, в тому числі й газів. Він сам використав дослідження Грема з різними речовинами і довів, що «...швидкість дифузії розчинів у воді неоднакова, тобто рівномірний розподіл речовини у воді досягається для різних речовин за різний час. Грем порівнює цю здатність дифузії з леткістю»<sup>22</sup>.

Д.І. Менделєєв пропонує використовувати явище дифузії газів, щоб довести молекулярну будову речовини. За законом Грема, швидкість дифузії газу обернено пропорційна часу, необхідного для його дифузії:

---

<sup>22</sup> Менделєєв Д.И. Основы химии: В 2-х т. – Т.1. – М. – Л.: ГОНТИ хим. лит-ры, 1947. – С. 62.

$$\frac{v_a}{v_b} = \sqrt{\frac{t_b}{t_a}},$$

де  $v$  – швидкість дифузії,  $t$  – час.

Використовуючи закон дифузії і наслідки з нього, можна виконати нескладні математичні перетворення формул і одержати ще один спосіб визначення молярної маси речовини за формулою:

$$\frac{t_b}{t_a} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}},$$

де  $t$  – час,  $M$  – молярна маса речовини.

У своїх працях Менделєєв стверджує, що вивчення дифузії газів закладає основи для кращого розуміння і засвоєння закону дифузії розчинів та твердих тіл.

У 1872 р. Д.І. Менделєєв почав працювати над пружністю газів. Цього вимагав стрімкий розвиток знань про принципи дії теплових двигунів, дію порохових газів тощо. В основу дослідження пружності газів було покладено **закон Бойля-Маріотта**. Відтоді закон неодноразово піддавали сумніву або, навпаки, так само неодноразово підтверджували. Закон передбачає, що *при нульовому тиску об'єм газу буде дуже великий, а за нескінченно великого тиску – дуже малим; газ наче зникає, зміна густини безмежна*. Ці висновки примушували залишатися над відхиленнями від нього. У своїх дослідженнях про стискуваність газів А.В. Реньо (1810-1878 р.р.) зробив висновок про те, що «жоден газ не відповідає закону Маріотта точно, хоча стискуваність усього газу, особливо при малій густині (що залежить від нагрівання або розрідження) наближається до тієї, якої вимагає закон»<sup>23</sup>.

---

<sup>23</sup> Менделєєв Д.И. Сочинения. – Т.6. – Л. – М. 1939. – С. 236.

За мету своїх дослідів Менделєєв узяв виведення формули, що демонструє залежність зміни густини газів при даному об'ємі або об'ємах при постійній масі різних від тиску, під яким вони перебувають. Він стверджував, що пружність змінюється не тільки зі зміною об'єму, а й від природи газу і від зміни температури. Якщо вважати закони Бойля-Маріотта і Гей-Люссака справедливими, то залежність вище згаданих величин для конкретного газу матиме такий вигляд:

$$KPV = M(C + T),$$

де  $P$  – тиск або пружність пари;  $T$  – температура;  $V$  – об'єм;  $M$  – маса (г);  $K$  – коефіцієнт, який є сталою величиною для даного газу і залежить від його природи;  $C$  – температура абсолютного нуля, постійна величина.

Д.І. Менделєєв, зваживши на закон Авогадро-Жерара, за яким густини газів пропорційні їх частинкам, вивів формулу:

$$APV = RM(C + T),$$

де  $A$  – часткова маса газу (відносна молекулярна маса);  $M$  – маса (г);  $R$  – стала Менделєєва;  $C$  – температура абсолютного нуля, постійна величина.

Ця формула показує властивості ідеального газу, яким можна вважати газ, що стискається точно за законом Бойля-Маріотта, а при нагріванні розширюється за законом Гей-Люссака. Гіпотетично вважається, що усі гази при нагріванні і під меншим тиском намагаються перейти до ідеального стану.

Це рівняння тотожне формулі механічної теорії теплоти Клапейрона ( $PV = R(C + T)$ ), яка показує закони Бойля-Маріотта і Гей-Люссака. Формула Клапейрона (1834 р.) спрощує усі наближені підрахунки щодо газів і пари, коли застосування трьох законів (Бойля-Маріотта, Гей-Люссака та Авогадро-Жерара) припускає велику точність. Рівняння Менделєєва більш повне і не містить експериментальної змінної  $K$ , яка залежить від природи газу та його маси. У ньому зі зміною природи газу змінюватимуться й часткова маса, величини  $P$ ,  $M$ ,  $V$ ,  $T$ , а коефіцієнти  $R$  та  $C$  будуть сталими. Від одиниць вимірювання величин

$A$ ,  $P$ ,  $M$ ,  $V$  і  $T$  залежатиме числове значення коефіцієнта  $R$ . Стала Менделєєва  $R$  має розмірність енергія/град·моль і входить до визначень фізики, хімії, термодинаміки.

Таким чином, у науці стало відомим рівняння ідеального газу, або об'єднаний газовий закон Клапейрона-Менделєєва. За цим рівнянням можна визначити молекулярну масу газу за будь-яких умов. Це рівняння відіграло значну роль у розвитку фізичної хімії не тільки газів, а й розчинів. На жаль, у багатьох джерелах рівняння ідеального газу називають рівнянням Клапейрона, або Бойля-Маріотта, Гей-Люссака й Авогадро. Науковий факт виведення формули об'єданого газового закону Клапейрона-Менделєєва історично зафіксований. Однак, як навчальний факт ця подія описана в підручниках і програмах хімії або фізики тільки окремих авторів країн пострадянського простору. У цьому разі науковий внесок Д.І. Менделєєва залишається поза історією, хоча своїм існуванням рівняння ідеального газу в такому вигляді зобов'язане саме йому.

У своїй праці про пружність газів Менделєєв значну увагу приділяв відхиленням від рівняння ідеального газу, щоб точніше вивести закони залежності пружності від температури, природи газу, об'єму. З цього приводу він писав: «Відхилення від цих властивостей нам стали відомими, треба визначити їх міру в різних умовах, щоб знати, наскільки далекі наші сучасні поняття про природу газуватих тіл від дійсності, щоб іти твердо шляхом вивчення речовин, тому що газуватий стан матерії є її простішою формою, найбільш доступна для вивчення, як показують усі дані фізики і хімії про тіла тверді, рідкі й газуваті»<sup>24</sup>.

---

<sup>24</sup> Менделєєв Д.И. Сочинения. – Т.6. – Л. – М. 1939. – С. 239.

Пружність газів, виведення рівняння ідеального газу, експериментальне підтвердження закону Авогадро-Жерара і визначення його в алгебраїчній формі, а також інші праці Д.І. Менделєєва наочно демонструють його видатну роль у розвитку молекулярно-кінетичної теорії газів.

### **7.7. Від теплороду до закону сталості кількості теплоти реакції.**

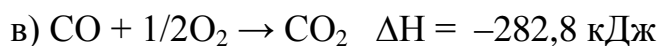
Сила теоретичних уявлень аристотелівського вчення про будову матеріального світу з елементів-стихій утримувала в полоні довгий час багатьох натурфілософів теоретичного напрямку і шанувальників експерименту. Серед них не тільки Р. Бойль, який «довів» на досліді, що «вогняна матерія проникає крізь скло», а й засновник сучасної хімічної науки – А.Л. Лавуазьє. Для Лавуазьє, так як і для Бойля уявлення про елементи не було таким наївним, як для філософів давнини. Але треба пригадати, що в своєму «Елементарному курсі хімії» (1789 р.) Лавуазьє в списку хімічних елементів вказує на «світло» і «теплород» як елементи. Тим самим він продемонстрував свою прихильність до ідеї про існування теплоти як флюїда, тобто теплорода. Під флюїдами розуміли прості елементи, які вже не можна поділити на менші частинки хімічними способами. Інша гіпотетична думка, яку не прийняв Лавуазьє, була думка про теплоту у формі руху. Підтвердження першої гіпотези, Лавуазьє розпочав разом з П.С. Лапласом (1749-1827 р.р.) – французьким астрономом, математиком і фізиком. Фактично ці дослідження поклали початок науковим розробкам проблем термохімії, предметом дослідження якої є вивчення теплових явищ, що мають місце при хімічних реакціях. Достатньо сказати, що експерименти Лавуазьє і Лапласа із спалювання речовин в калориметрі дали можливість закласти фундамент **закону збереження або вічності енергії**, відкритий і сформульований фізиком Ю.Р. Майором (1814-1878 р.р.) у 1847 р. і потім розвинутий фізиками Дж.П. Джоулем (1818-1889 р.р.) і Г.Л. Гельмгольцем (1821-1894 р.р.). Лавуазьє і Лаплас дійшли **висновку, що кількість теплоти, яка необхідна для розкладання сполуки на її складові, абсолютно точно**



*дорівнює кількості теплоти, яка виділяється при утворенні тієї ж самої сполуки із складових частин.*

Цей висновок має безпосередній зв'язок із принципом, який називають законом Г. Гесса (1802-1850 р.р.), відкритим у 1840 р. на підставі узагальнення багаточисельних експериментальних спостережень. **Закон Гесса** звучить так: *кількість теплоти, яка виділяється при будь-якому хімічному процесі, завжди одна й та сама, перебіг цього хімічного перетворення відбувається в одну або в декілька стадій. Сумарний тепловий ефект хімічної реакції не залежить від проміжних стадій, а залежить лише від початкового і кінцевого стану системи.*

Цей закон є **законом сталості кількості теплоти реакції**, який можна пояснити за допомогою таких рівнянь:



Сумарна кількість теплоти в рівняннях «б» і «в» при згорянні одного моль вуглецю дорівнює  $\Delta H = -393,3 \text{ кДж}$ .

Д.І. Менделєєв вважав одним із засновників термохімії Г. Гесса – російського хіміка. В той же час він з повагою називає М. Бертло (1827-1907 р.р.), який у 1881 р. сконструював за власними кресленнями калориметричну бомбу і ввів поняття про екзотермічні та ендотермічні реакції, і своїх співвітчизників М.М. Бекетова (1827-1911 р.р.) і В.Ф. Лугініна (1834-1911 р.р.) – організаторів перших в Росії термохімічних лабораторій та інших. В 1894 р. В.Ф. Лугінін опублікував «Опис різних методів визначення теплоти горіння органічних сполук», в якому виклав важливі прийоми термохімії і описав об'єктивні результати дослідних даних отриманих за весь час до 1895 р.

Період розвитку термохімії в кінці XIX ст.. Д.І. Менделєєв називає добою накопичення фактів, які потребують пояснення і узагальнення з урахуванням

вже зроблених перших висновків попередніми дослідниками. Він говорив про те, що фізичні і механічні зміни відбуваються поруч з хімічними і майже неможливо відокремити термохімічні ефекти тих чи інших явищ. «Тому, - пише Менделєєв, - мені здається, що термохімічні данні тільки тоді приймуть свій істинний сенс, коли зв'язок явищ обох родів (з одного боку, з атомами, з іншого ж з частинками і цілими їх масами) стане ясным у більшій мірі, ніж сьогодні»<sup>25</sup>.

Закон постійності кількості теплоти реакції міг би значно сприяти розвитку нового напрямку у вивченні механізмів хімічних реакцій і непрямому встановленню справжніх формул сполук, що в значній мірі було пріоритетом хімічної науки. Проте так не сталося з двох причин: перша – рівень техніки не мав потреби в теоретичних поясненнях теплових ефектів хімічних реакцій; друга полягала в тому, що авторитетна оцінка статей Берцеліусом для багатьох європейських хіміків іноді означала певне табу на дослідження термохімічних явищ.

### **7.8. Реформа хімічної атомістики С. Канніццаро.**

Дискусії про дискретність матерії, її єдність та вічність періодично спалахували в колах науковців, як тільки з'являлися нові експериментальні дані, які не можна було пояснити з позицій існуючих парадигм про будову речовини та її властивості. Так сталося і в першій половині XIX ст., коли В. Праут (1786-1850 р.р.) висловив гіпотезу про те, що атомна вага елементів може відповідати цілим числам, якщо прийняти за одиницю атомну вагу Гідрогену, як пропонував Дальтон. Продовжуючи далі, Праут робить висновок, якщо вага будь-якого елемента є кратною атомній вазі Гідрогена, то атом Гідрогену є найлегший і з нього можуть утворитися інші. Ця смілива думка була

---

<sup>25</sup> Менделеев Д.И. Основы химии: В 2-х т. – Т.1. – М. – Л.: ГОНТИ хим. лит-ры, 1947. – С. 447.

опублікована Праутом анонімно і зразу ж отримала своїх прихильників. Анонімність такого вчинку можна пояснити двома причинами: по-перше, Праут був лікарем і його експерименти з хімії були націлені на пошук лікарських засобів, більшість з яких відносились до органічних сполук, як наприклад сечовина, 5-амінобарбітурова кислота та інші. Тому як хімік, Праут не мав серйозної практики, а звідси й слави. По-друге, майже всі хіміки перш ніж надрукувати свої статті надсилали їх Берцеліусу для отримання відгуку. Праут цього не міг зробити бо його гіпотеза про цілі числа для атомної ваги не співпадала з висловлюваннями Берцеліуса, який в своїх дослідженнях часто отримував дробну атомну вагу і був категорично проти пропозиції Дальтона щодо атомної ваги Гідрогена.

Після того, як Праут висловив свою думку в «Аналах філософії», проти неї виступив Берцеліус. Проте більшість хіміків прийняли гіпотезу Праута і намагалися підтвердити її дослідами. Так, Л. Гмелін (1788-1853 р.р.) обчислив атомні маси відомих на той час елементів згідно з методикою Праута, за якою атомна вага для газів може бути обчислена за густиною пари окремих речовин, найменші частинки яких є одноатомними. Система запропонована Гмеліним дістала назву «системи еквівалентів» і головна її неподібність з системою Берцеліуса, розробленої разом з А.В. Реньо, була в тому, що за одиницю атомної ваги прийнято вдвічі більшу вагу Гідрогену. Звідси атомна вага всіх елементів, віднесена до подвійної ваги Гідрогену, має значення ваги вдвічі меншої, ніж запропонованих Берцеліусом, крім ваги Хлору, Броду, Йоду, Флуору, Нітрогену, Фосфору, Арсену, Аргентуму, Калію, Натрію, Літію. Зрозуміло, що перераховані елементи хоча і мають такі самі значення атомної ваги в обох системах, все ж таки в системі Гмеліна її значення подвоєне, бо була подвоєна одиниця атомної ваги, з якою вони співвідносились.

Систему Берцеліуса неодноразово аналізували вчені Франції, Німеччини та інших країн. Значення експериментально отриманої атомної ваги окремих

елементів не співпадало із значеннями представленими Берцеліусом, що було приводом до прийняття гіпотези Праута. Одним з прихильників цієї гіпотези був Ж.С. Стас (1813-1891 р.р.), відомий класичними дослідженнями визначення аналітичними методами атомної ваги, про що відображено у двохтомному творі «Дослідження відносин атомної ваги» (1860 р.). Зокрема Ж.С. Стас разом з Ж.Б. Дюма (1800-1884 р.р.) встановив, що значення атомної ваги Карбону повинно дорівнювати 12,00, а не 12,26 як у Берцеліуса. Крім того, у 1834 р. Дюма експериментально підтвердив, що атоми Гідрогену можуть бути заміщені атомами Хлору, Броду, Йоду. Через деякий час він виявив, що два атоми Гідрогену заміщується на один атом Оксигену і назвав це явище законом заміщення. Цей закон став аргументом проти дуалістичної теорії Берцеліуса, бо закон доводив, що електропозитивний атом (за визначенням Берцеліуса) міг заміщуватися на електронегативний.



**Жан Батист Дюма**  
**(1800-1884)**

Французький хімік. У юності навчався аптекарській справі. Закінчивши Женевський університет, в 1823 році перебрався до Парижу, де до 1840 року працював в Політехнічній школі; у 1835 р. став професором. Одночасно Дюма викладав в Сорбонні (1832—1868р.р.), Центральній школі мистецтв і ремесел (1829—1852), одним із засновників якої він був, і у Вищій медичній школі (з 1839 р.).

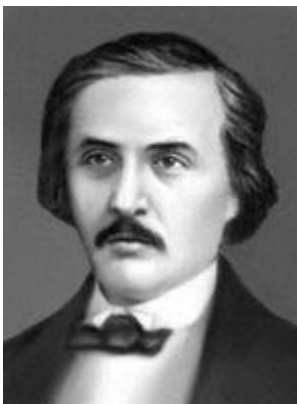
Наукові роботи Дюма відносяться в основному до галузі органічної хімії. У 1826 р. він запропонував спосіб визначення густини пари, за допомогою якого визначив атомну масу кількох елементів; у 1830 р. він запропонував об'ємний спосіб кількісного визначення азоту в органічних сполуках (метод Дюма). Ним встановлено склад ацетону і естерів. Разом з французьким хіміком П. Буллеє Дюма прийшов до висновку, що етилен (етиловий спирт) і його ефіри та естери є похідними однієї речовини, яку Й. Берцеліус назвав етерином. Дюма також визначив емпіричну формулу індиго (1841р.), встановив існування першого гомологічного ряду в органічній хімії — ряду мурашиної кислоти (1843р.).

Добре знайомий з останніми науковими досягненнями в хімічній науці Берцеліус намагався адекватно до них корегувати положення дуалістичної теорії, але це ніяк не збільшувало чисельність її прибічників. Визначена атомна

вага Карбона не тільки надихнула Стаса і Дюма, авторів цього визначення, а й для інших дослідників у справі продовження експериментів, метою яких було підтвердження гіпотези Праута. Однак в ході експериментів і особливо у визначенні атомної ваги Хлору ця гіпотеза спростовувалась і стрімко втрачала своїх прихильників.

Зрозуміло, що рівень розвитку як теоретичної, так і прикладної науки на той час, не давав можливості довести справедливості думки Праута, бо всі дослідні данні і ретельно підраховані величини атомної ваги не завжди відповідали цілим числам. Тому в середині XIX ст. гостро встало питання щодо реформування вчення про атомну вагу.

Суттєвий внесок у розробку питання про атомну вагу було зроблено французькими хіміками Ш. Жераром (1816-1856 р.р.) і О. Лораном (1806-1853 р.р.). Спочатку Жерар виступив з критикою проти системи еквівалентів Гмеліна, в якій еквіваленти відповідали подвійному об'єму деяких газуватих речовин. Він проаналізував низку реакцій органічних сполук і зробив висновок, що треба зменшити кількість атомів в формулах, запропонованих Берцеліусом, вдвічі. Так за Жераром слід писати не  $N_2H_6$ ,  $H_2Cl_2$ ,  $H_4O_2$ ,  $C_2O_4$ , а так, як прийнято зараз, тобто  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  тощо. Особливо Жерар підкреслював



наявність помилки при написанні формул органічних сполук. Він вказує, що кількість атомів в формулах органічних речовин і металів, крім Літія, Натрія, Калія і Аргентума, слід також зменшити вдвічі. На такий висновок Жерара наштовхнула думка про подібність молекулярної будови оксидів металів до будови молекули води.

Співпрацюючи з Жераром, Лоран намагається довести, що не можна вважати поняття еквівалент, атом і питомий об'єм рівноцінними. Він розмежовує ці поняття, що значно полегшує визначення декількох правил встановлення формул речовин. Так Жерар сформулював правило, яке ще

називають законом парних чисел, відповідно до якого сума атомів Гідрогену і Нітрогену в органічних сполуках завжди складає парне число. Лоран в статті «Дослідження нітрогеновмісних сполук», Рис.38. Ш. Жерар. вдосконалюючи це правило пише, що в кожній нітрогеновмісній сполуці в чотири об'єми, сума атомів Гідрогену і Нітрогену кратна числу 4.

Метою Лорана і Жерара був пошук способу обчислення відносної маси атомів, яка б дорівнювала певному пропорційному числу, що співвідноситься з об'ємом, питомим об'ємом, питомою теплоємністю або формою кристалів тощо. У наукових колах того часу жваво обговорювалась така властивість елементів, як питомий об'єм, під яким розуміли об'єм, який займає атом елемента в простій речовині або сполуці. Вчені також хотіли знайти таке співвідношення цілих чисел атомів в молекулах, щоб було зручно записувати



формули речовин, які приймають участь в хімічних реакціях. На жаль, ще в молодому віці пішли з життя обидва вчених і не встигли зв'язати свою гіпотезу про розмежування понять атом і молекула і співвідношення хімічних символів елементів і одного об'єму газу з геніальними ідеями Авогадро. Цю справу вдалося завершити італійцю Станіслао Канніццаро (1826-1910 р.р.).

Проаналізувавши експериментальні данні майже за півстоліття, Канніццаро відслідкував еволюцію «закону атомів» від Дальтона, Авогадро до Берцеліуса, Жерара і Лорана. Він вважав, що для остаточного формулювання закону, думка вченого повинна пройти усі ті стадії, які пройшла наука в своєму історичному розвитку. Хімічна наука його часу не могла скористатися законами стехіометрії, теорією еквівалентів або типів для пояснення Рис.39. С. Канніццаро існування речовини та хімічної організації атомів певного типу з характерною для них масою.

У своїй роботі «Стислий нарис курсу хімічної філософії в Королівському університеті в Генуї», який було написано у формі листів до професора С. Де Лука (1820-1880 р.р.), С. Канніццаро згадує атомну теорію і науковий внесок Авогадро. За словами С. Канніццаро теорія логічно пояснює основні ідеї про молекули і атоми і про існування останніх. Канніццаро вдалося на історичному матеріалі довести, що хіміки і фізики підтвердили гіпотезу Авогадро про аналогічну будову різних речовин у газуватому стані. Він критично поставився до ідеї Жерара про те, що усі молекули простих тіл під час реакції сполучення діляться навпіл. Саме ця думка стала домінантною у твердженнях Жерара про те, що навіть молекули металів складаються з двох атомів, подібно до молекул водню. Дехто з хіміків довгий час ще дотримувався теорії Жерара, хоча вже всім були відомі фундаментальні принципи атомної реформи Канніццаро, яку він через два роки після публікації «Стислого нариса...» детально виклав у своїй доповіді на Міжнародному конгресі 1860 р. в Карлсруе (Німеччина). Він заявив, якщо густина пари є виразом ваги молекул, то вагу молекул всіх газів можна віднести до густини простого газу, прийнятого за одиницю. Таким газом було обрано водень і вага його молекули серед інших 33 простих і складних речовин прийнята рівною 2. Далі Канніццаро після порівняння кількості одного й того ж елемента як в молекулі простої речовини, так і в молекулах сполук, дійшов висновку, що різні кількості одного й того ж елемента, які містяться в різних молекулах, є цілими кратними однієї й тієї ж кількості, яка є завжди неподільною, повинна називатися атомом.

На прикладі галогенідів Канніццаро показав, що вагу їх молекул можна визначити за їх густиною в газуватому стані, а звідти і кількість галогену, який вони містять. Аналіз сполук Меркурію з Хлором на підставі закону питомих теплоємностей простих і складних речовин дозволив Канніццаро визначити атомну вагу Меркурію у 200 одиниць і спростувати гіпотетичну заяву Жерара про двоатомність його молекули. Канніццаро не мав можливості

експериментально підтвердити одноатомність простих металічних речовин, проте він справедливо визначив для їх галогенідів загальну формулу. Відповідно валентності формула галогенідів металів була визначена  $MX$  та  $MX_2$ , де  $M$  – це метал, а  $X$  – галоген. У двовалентних металів за Канніццаро атомна вага вдвічі більша ніж прийнята Жераром.

Виступ Канніццаро на Конгресі в Карлсруе в 1860 р. з пропозицією про реформування хімічної атомістики з ентузіазмом був прийнятий вченими нової формації, серед яких варто назвати Л. Мейера (1830-1895 р.р.), Д.І. Менделєєва (1834-1907 р.р.) та інших. Проте дехто, як наприклад Дюма, запропонували для загального використання залишити таблицю атомної маси речовин, складену Берцеліусом. Інші не хотіли відмовлятися від уявлень Жерара або закону еквівалентів Гмеліна, бо не змогли побачити в теоретичних положеннях атомістики Канніццаро засобу для пояснення густини пари, наприклад, хлоридів амонію або фосфору. З цього приводу Канніццаро висловив думку, що, наприклад, амоній хлорид при певній температурі дисоціює на дві різні речовини і тоді вимірюється густина пари не однієї речовини, а двох, тобто амоніаку і гідрогенхлориду, а то й трьох. За таких умов не можна ототожнювати об'ємну вагу суміші складових частин ( $NH_3$ ,  $HCl$ ) амоній хлориду з густиною пари самого амоній хлориду. Щоб впевнено говорити про густина пари конкретної речовини, треба знати, яка це речовина на момент, коли зафіксована певна температура. Подібне пояснення Канніццаро дав і для хлоридів фосфору.

Такі самі пояснення зробив і Г. Копп, але експериментальне підтвердження було зроблене пізніше хіміками А.К. Таном (1834-1908 р.р.), Дж.А. Уакліном (1834-1906 р.р.), А. В'юнцем (1817-1884 р.р.) та іншими.

Таким чином, Канніццаро підвів підсумок теоретичним поглядам на будову речовини і вказав на такі основні форми хімічної організації речовини, як атом і молекула, визначивши їх масу головною характеристикою. Атомна теорія Канніццаро ще удосконалювалась з позицій стехіометрії, проте його система



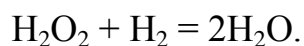
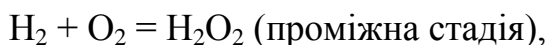
атомної ваги і числове значення кількості елементів, що забезпечують ваговий склад рівних об'ємів різних речовин мали наукове обґрунтування, підкріплене результатами емпіричних даних досліджень С. Канніццаро. Він провів чітке розмежування понять «атом» і «молекула». Тепер поняття «атом» і «молекула» в однаковому сенсі використовувались як для неорганічних речовин, так і для речовин органічної хімії і стали фундаментальними поняттями хімічної науки в цілому.

Атомна теорія заклала фундамент для вивчення нових хімічних елементів, відношень між ними та їх спорідненості при утворенні різних сполук. Реформа хімічної атомістики створила стартові умови для вчення про періодичність хімічних елементів та їх сполук, яке є системоутворюючим знанням неорганічної хімії, фізичної хімії, ядерної хімії та органічної хімії.

#### △ До скарбнички:

\*В «Основах хімії» (Т. 1) Д.І. Менделєєв відверто демонструє важливість закону Авогадро-Жерара для розуміння явищ природи, який стверджує, що «в рівних об'ємах пари і газів міститься однакова кількість частинок». Цей закон Д.І. Менделєєв розглядає з двох боків. З фізичного – закон виглядає так: в однакових об'ємах газів (і пари), при однакових температурі і тиску міститься однакове число частинок, які ні механічно, ні фізично неподільні – до початку хімічних змін. З хімічного боку – кількість речовин, які вступають у хімічну взаємодію, у газуватому стані займають рівні об'єми.

Д.І. Менделєєв намагається довести, що під час реакції між різними об'ємами газів (наприклад, при утворенні води) у проміжних стадіях відбувається взаємодія рівних об'ємів:



Сутність закону Авогадро-Жерара Менделєєв виразив алгебраїчною формулою:

$$\frac{M}{D} = C,$$

де  $M$  – маса частинки, або молекулярна маса;  $D$  – відносна густина, або маса об'єму газу і пари за певних умов (температури і тиску);  $C$  – деяка константа. Її вчений приймає як умовний об'єм, що відповідає молекулярній масі. За цією формулою:  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ .

Густина водяної пари Менделєєв пропонує обчислювати як відносну густина за воднем, тобто:  $D_{\text{H}_2} = \frac{M}{2} = \frac{18}{2} = 9 \Rightarrow C = \frac{18}{9} = 2$ . Константа  $C=2$  не тільки для води, а й для усіх частинок. «Отже, маса частинки дорівнює (точніше, наближена або майже дорівнює) подвійній густині пари, яка виражена відносно водню. І навпаки: густина пари або газу (майже) дорівнює половині часткової маси, якщо взяти за воднем» [с.224]. Тож є всі підстави для існування формули Менделєєва  $M/D = 2$ . Більшість спостережень виправдовують наслідок із закону. Проте Менделєєв виявив низку відхилень у той чи інший бік від числа 2. Якщо частка  $M/D > 2$ , то це свідчить про дисоціацію речовини, тобто її розклад при температурі, застосовану у досліді. Якщо  $M/D < 2$ , то це вказує на полімеризацію. Учений довів, що є й третій випадок відхилення, якщо досліджувані речовини мають домішки. «Таким чином, усі випадки, будь-коли досліджені, виправдовують закон Авогадро-Жерара і тому, що за ним з визначення густини пари (суто фізичної властивості) робиться висновок про розмір частинки або про кількість речовини, що вступила в хімічну реакцію, то цим законом поєднуються дві галузі знань – фізика і хімія – міцнішим способом. Окрім цього, за законом Авогадро-Жерара, утворюються для понять про частинки (молекули) й атоми непорушні засади, яких до нього не існувало», – пише в «Основах хімії» Д.І. Менделєєв [с.231].

Прочитайте розділ 7 стосовно гіпотези А. Авогадро і досліджень Ш. Жерара і дайте пояснення, чому в сучасних підручниках йдеться про закон Авогадро, а в «Основах хімії» Д.І. Менделєєва – про закон Авогадро-Жерара.

? Питання до самоперевірки:

1. З яких причин, на думку істориків, науковці не прийняли закон еквівалентів І. Ріхтера? Що вплинуло на розуміння і сприйняття цього закону з часом?

2. В чому сутність суперечки між Бертолле і Прустом? Хто і яким чином встановив істину в цій суперечці?

3. Який закон незалежно один від одного відкрили Дальтон і Гей-Люссак? Чому на вашу думку відкриття Гей-Люссака викликало скептицизм у Дальтона?

4. В чому протиріччя поглядів у Дальтона і Гей-Люссака на сполучення газуватих речовин? Як це можна пояснити, використавши коментар Ю.І. Соловйова?

5. Як вплинули уявлення Ньютона про сили взаємодії між тілами на погляди хіміків про атомно-молекулярні форми організації існування речовини?

6. На які питання не зміг дати відповіді Дальтон, за допомогою своєї атомної теорії? Хто розв'язав ці питання?

7. Чому Авогадро про своє відкриття 1814 р. говорив як про гіпотезу? Чому довгий час гіпотеза Авогадро залишалась непомітною серед хіміків? Чому тепер у підручниках це є законом?

8. Яка кількість речовин була відома у 1814 р. і яка тепер?

9. Який внесок зробив Й. Берцеліус у розвиток атомістики ХІХ ст..? Як продовжували розробку номенклатури і термінології українські хіміки після Дж. Дальтона і Й. Берцеліуса?

10. В чому сутність електрохімічної теорії Г. Деві? Чому М. Фарадея вважають засновником електрохімії, а його закони вивчають в шкільному курсі фізики?

11. Який внесок в хімію газів зробив Т. Грем?

12. Як Д.І. Менделєєв вивів рівняння ідеального газу?

13. Який зв'язок існує між законом незнищуваності енергії і законом Гесса? Чому закон Гесса не став основою у вивченні механізмів хімічних реакцій і непрямому встановленні справжніх формул сполук?

14. В чому сутність реформи С. Канніццаро?

■ Заповніть таблицю в хронологічному порядку, пригадавши усі згадані закони природи з розділу 7:

№ п/п	Назва закону	Формулювання закону	Автор(и) закону	Рік відкриття

## РОЗДІЛ 8

Після вивчення розділу ви будете знати:

- хронологію відкриття законів стехіометрії;
- народження істини в суперечках між Бертолле і Прустом, Дальтоном і Гей-Люссаком;
- еволюцію класифікації хімічних елементів і створення Періодичної системи;
- історію розвитку вчення про періодичність, розробленого Л. Мейером і Д.І. Менделєєвим;
- про геніальні передбачення Д.І. Менделєєва відкриттів хімічних елементів.

### **? Пригадайте:**

- 1) класифікацію елементів за Лавуазьє;
- 2) пояснення Лавуазьє щодо існування таких елементів, як світло і теплород;
- 3) систему хімічних символів Дж. Дальтона, Й.Я. Берцеліуса.

### **Вчення про періодичність хімічних елементів.**

*Для атома існує фундаментальна величина, яка може бути тільки зарядом центрального позитивного ядра.*

*Г. Мозлі.*

В 1800 р. число відомих елементів становило 34 і до 1869 р. – кульмінації розвитку вчення про періодичність хімічних елементів, воно збільшилось до 63. За цей період хіміки намагались привести елементи до певної системи не тільки об'єднуючи їх у групи за хімічними властивостями, а й здійснюючи пошук фундаментальної фізичної величини, яка б була загальною характеристикою для всіх елементів. Такою характеристикою на Конгресі в Карлсруе в 1860 р. було визначено «атомну вагу». Період до 1860 р. можна умовно назвати періодом

реформування хімічної атомістики і збільшенням версій класифікацій хімічних елементів. Другий умовний період продовжувався з 1860 р. до 1869 р. і характеризувався цілеспрямованим дослідженням проблеми класифікації хімічних елементів, що завершилось відкриттям періодичного закону.

Після 1869 р. наступив період у розвитку вчення про періодичність, протягом якого було зроблено низку відкриттів, що підтвердили теоретичне і практичне значення періодичної системи і виявили глибинні причини явища періодичності елементів. Періодичний закон Д.І. Менделєєва став кульмінаційним моментом на шляху розвитку уявлень про неперервність і дискретність матерії.

### **8.1. Передісторія відкриття періодичного закону хімічних елементів.**

Якщо не вважати перші спроби систематизації хімічних елементів А. Лавуазьє в другій половині XVIII ст., то за визначенням академіка П. Вальдена (1863-1957 р.р.) першою ідеєю знайти суттєву залежність між елементами з аналогічними властивостями слід назвати розташування лужних і лужноземельних металів в рядах відповідно до збільшення їх атомної маси, яке запропонував І.В. Ріхтер. Хоча заради справедливості замість поняття «атомна маса» необхідно використовувати поняття, яке дав Ріхтер, «еквівалентна маса». Він хотів визначити кількісні співвідношення, в яких між собою з'єднуються хімічні елементи. Введений ним термін «стехіометрія» саме й був системоутворюючим поняттям теоретичних висновків, що стали основою для відкриття закону еквівалентів.

Все таки більшість дослідників історії хімії піонером вчення про періодичність хімічних елементів вважають І.В. Деберейнера (1780-1849 р.р.) – професора хімії, фармації і технології Йєнського університету (Німеччина). І. Деберейнер запропонував ідею об'єднання елементів за їх подібними властивостями у три групи. В практичній діяльності Деберейнер не раз стикався

з хімічними речовинами, які мали схожі властивості і він зацікавився причиною такої подібності елементів, що входили до складу цих, в першу чергу простих речовин. Він розташував елементи в ряд, зробивши ранжування згідно збільшенню їх атомної маси. При цьому він помітив, що атомна маса середнього з трьох подібних за властивостями між собою елементів приблизно дорівнює середньозваженій сумі атомних мас двох інших елементів. Наприклад, атомна маса Натрію (23) є середньозваженою сумою атомних мас Літію (7) і Калію (39,1). Спираючись на обчислення середньозваженої атомних мас і відомі властивості, Деберейнер склав таблицю, яка дістала назву тріад.

Кальцій 40,1	Сульфур 32,1	Хлор 35,5
Стронцій 87,7	Селен 79,2	Бром 80
Барій 137,4	Телур 127,5	Йод 126,8

Наведені значення атомних мас були такими у 1817 р., на момент запропонованих тріад хімічних елементів. Якщо прослідкувати зміну властивостей хімічних елементів в послідовності збільшення їх атомних мас, то можна побачити деяку їх періодичну повторюваність. Окремі хімічні елементи не мали свого постійного місця, послідовність тріад також була умовною, що не давало підстав для твердження про існування будь-якої системи.

Інші хіміки намагалися здійснити класифікацію елементів, взявши за основу різні ознаки. У 1850 р. М. Петтенкофер (1818-1901 р.р.), відомий в галузі фізіології дослідженнями хімізму процесів дихання та обміну речовин, запропонував збільшити кількість елементів в рядах тріад Деберейнера, наприклад за рахунок Нітрогену, Фосфору, Арсену тощо. Подібний підхід в 1851-1852 р.р. оприлюднив Ж.Б. Дюма, який наголошував на тому, що властивості кожного з елементів групи типові для цієї групи. Це особливо чітко видно на тріаді галогенів або халькогенів. Певні відношення між хімічною будовою і атомною рефракцією були покладені в основу класифікації хімічних елементів англійським хіміком Дж.Х. Гледстоном (1827-1902 р.р.). В напрямі

класифікації були зроблені кроки Дж.П. Куком (1827-1894 р.р.) в 1854 р., В. Одлінгом (1829-1921 р.р.) в 1858 р., А. Штреккером (1822-1871 р.р.) в 1859 р. та іншими.

Наприклад, в 1858 р. С. Канніццаро, враховуючи густину пари простих і складних сполук, використовуючи значення питомої теплоємності і зважаючи на ізоморфізм, що розкриває аномалії «молекулярної конституції» речовин, представив нову систему атомних мас відомих тоді елементів так:

Атомні маси хімічних елементів (за Канніццаро).

H = 1	O = 16	S = 32	Se = 80	Te = 128	Cl = 35,5	
N(Az) = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	F = 19	Br = 80	I = 127
C = 12	Si = 28	W = 134	Mo = 96	Li = 7	Na = 23	
Ca = 40	Fe = 56	Cd = 112	Sn = 118	Mg = 25	Mn = 55	
Ba = 137	Ni = 59	Co = 59	Pb = 207	Al = 37,5	Zn = 65,6	
Sr = 87,5						

Нова система атомних мас хімічних елементів хоча й була неповною, проте, за виключенням атомної маси алюмінію та вольфраму, мала точні значення мас для інших елементів, що стало міцним підґрунтям для пошуку «періодичної законності», яку, за словами А. Штреккера, «можна було розглядіти між вказаними числами».

Однак найбільш відомий слід в історії хімії залишив по собі О.Є.Б. де Шанкуртуа (1819-1886 р.р.) – професор Паризької вищої гірничої школи, який після ознайомлення з доповіддю С. Канніццаро в 1860 р. в Карлсруе, представив варіант моделі періодичної залежності властивостей елементів від їх атомної маси у вигляді «гвинтової лінії». Ця модель майже завжди згадувалась в наступних дослідженнях істориків під різними назвами і «зелений гвинт», і «телуричний гвинт», і «зелена спіраль» тощо, все ж таки вона не стала засобом пізнання хімії для учених-практиків.



У 1863-1865 р.р. аналогічні спроби зробив Дж.О.Р. Ньюлендс (1838-1898 р.р.), який розташував хімічні елементи відповідно до зростання їх атомних мас. Він помітив, що можна скласти 8 груп по сім елементів в кожній. Всього налічувалось 56 хімічних елементів. Восьмий елемент за своїми властивостями подібний до першого, що, на думку Ньюлендса, нагадує музичні октави. Так в історію хімії таблиця хімічних елементів Ньюлендса увійшла під назвою «октави Ньюлендса». Однак до октав можна було висунути не менше трьох претензій, які не дозволяли говорити про класифікацію Ньюлендса, як про періодичну систему хімічних елементів. По-перше, в класифікації не було місця «новим», ще не відкритим елементам. По-друге, невдале розташування Титану, Мангану, Ферруму в рядах з іншими елементами, вносило плутанину у визначенні властивостей хімічних елементів та їх сполук. По-третє, дотримання правила октав відбувалося тільки тоді, коли не враховувалися елементи інертних газів, які були відкриті пізніше.

У 1864 р. в першому виданні книги «Сучасні теорії хімії та їх значення для хімічної статистики» німецький вчений Лотар Мейер (1830-1895 р.р.), враховуючи положення атомістичної теорії Канніццаро, навів таблицю, в якій хімічні елементи розташував по групах відповідно до зростання їх атомних мас. Причому в групи було зібрано елементи, які мали дуже подібні хімічні властивості. На жаль, в 1864 р. до таблиці Л. Мейер включив всього 27 хімічних елементів, що становило менше половини відомих на той час. Крім того елементи були поєднані в групи відповідно їх валентності і нічого не було сказано про періодичність властивостей елементів, а тим паче їх сполук. Конструюючи систему періодичної залежності властивостей хімічних елементів як функції їх атомної маси, Л. Мейер, як пише Ю.І. Соловйов, - «...намагався

знайти лише способи перевірки однієї властивості іншою або визначити взаємозв'язок між цими властивостями»<sup>26</sup>.

Л. Мейер в грудні 1869р. надрукував статтю «Природа елементів як функція їх атомної ваги», в якій розмістив таблицю (таблиця 3), яка, на його думку, «в суттєвих рисах тотожна тій, яку дає Менделєєв». Справа в тому, що Л. Мейер прочитав реферат статті Д.І. Менделєєва «Співвідношення властивостей з атомною вагою елементів», в якій був перший варіант таблиці періодичної системи хімічних елементів, надрукований в німецькому науковому бюлетені «Zeit – schrift für Chemie».

Однак Л. Мейер не сприйняв сутність періодичного закону, вважаючи таблицю гарною ілюстрацією до змісту його лекцій. Він залишив нерозкритим питання про передбачення властивостей ще невідкритих елементів, про склад оксидів та зміну атомної ваги деяких хімічних елементів. Особливо вдалою ілюстрацією, на яку звернули увагу вчені, був додаток до статті 1869 р. Л. Мейера у вигляді таблиці-діаграми. На ній зображена графічна залежність атомних об'ємів простих речовин від атомної маси елементів (таблиця 4).

Таблиця 3.

Природа елементів як функція їх атомної ваги  
(Л. Мейер, грудень 1869 р.)

	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
--	----	-----	----	---	----	-----	------	----

---

1. <sup>26</sup> Соловьев Ю.И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. – М.: Просвещение, 1976. – С. 277.

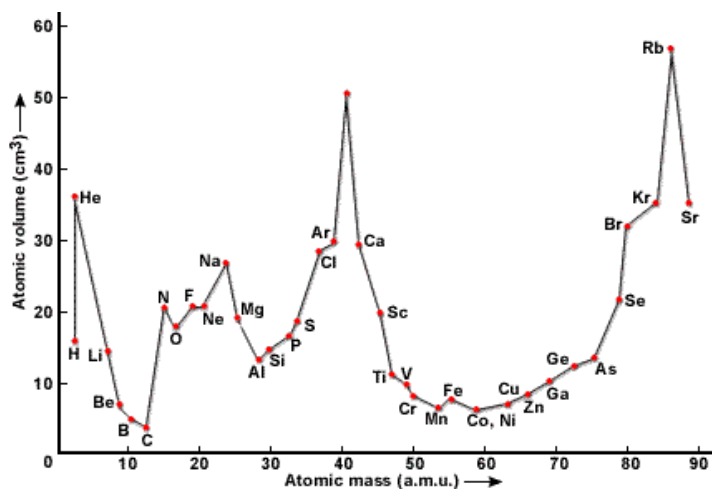
	B=11,0 C=11,97	Al=27,3 Si=28				In=113,4 Sn=117,8		Tl=202,7 Pb=206,4
	N=14,01	P=30,9	Ti=48		Zr=89,7		-	Bi=207,5
	O=15,96	S=31,98	V=51,2	As=74,9	Nb=93,7	Sb=122,1	Ta=182,2	
	F=19,1	Cl=35,38	Cr=52,4	Se=78	Mo=95,6	Te=128	W=183,5	-
			Mn=54,8	Br=79,75	Ru=103,5	I=126,5	Os=198,8	-
Li=7,01	Na=22,99		Fe=55,9		Rh=104,1		Ir=196,7	
		K=39,04	Co=Ni=58,6	Rb=85,2	Pd=106,2		Pt=196,7	
			Cu=63,3			Cs=132,7	Au=196,2	-
Be=9,3	Mg=23,9	Ca=39,9	Zn=64,9	Sr=87,0	Ag=107,6			-
					Cd=111,6	Ba=136,7	Hg=199,8	

Л. Мейер був проти зміни атомних мас на підставі експериментальних даних, вважаючи їх не такими надійними як теплоємність або густина пари. Хоча Л.

Таблиця 4.

Таблиця-діаграма Л. Мейера (1869 р.)

Мейер і Д.І. Менделєєв до відкриття періодичного закону йшли паралельно,



особливо з моменту їх присутності на Конгресі хіміків в 1860 р., першим досяг мети Д.І. Менделєєв. Крапку в суперечці вчених про пріоритет у відкритті періодичного закону поставив сам Д.І. Менделєєв, написавши у передмові до «Основ хімії» 1906р.

таке: «Ні де Шанкуртуа, якому французи приписують право на відкриття періодичного закону, ні Ньюлендс, якого виставляють англійці, ні Л. Мейер, якого цитують інші як засновника періодичного закону, не ризикували передбачувати властивості невідкритих елементів, змінювати «прийнятну вагу атомів» і взагалі вважати періодичний закон новим, суворо ustalеним законом природи, який здатний охоплювати ще дотепер не узагальнені факти, як це зроблено мною з самого початку (1869)»<sup>27</sup>. Як це відбувалося, представлено у наступному параграфі.

## 8.2. Періодична система хімічних елементів Д.І. Менделєєва.

Чому здійснити відкриття періодичного закону вдалося саме Д.І. Менделєєву? Дати відповідь на це запитання – це значить зробити ретроспективний аналіз історії наукової діяльності Д.І. Менделєєва в 50-60-х роках XIX ст..

<sup>27</sup> Менделеев Д.И. Периодический закон: [редакция, статья и прим. Б.М. Кедров] / Менделеев Д.И. – М.: Изд-во АН СССР. – 1958. – 830 с. [1]. С. 323.

На початку другої половини XIX ст.. в науці було накопичено багато нових відомостей про рідкісні елементи та їх взаємовідношення між собою. Також слід звернути увагу на чотири основні напрями досліджень в галузі хімії, визначені істориком Ю.І. Соловйовим, які, створивши необхідні умови, привели до наукового факту – відкриття періодичного закону хімічних елементів. До цих напрямів відносять визначення атомних мас хімічних елементів, теоретичні обґрунтування форм організації існування хімічної речовини на рівні атомів або молекул, дослідження подібностей кристалічних форм сполук різних елементів і систематизація хімічних елементів<sup>28</sup>. В більшій чи меншій мірі до них долучився і Д.І. Менделєєв.

Перші кроки до відкриття періодичного закону Менделєєв зробив ще в студентські роки, виконуючи хімічний аналіз мінералів ортіта та піроксена в лабораторії О.А. Воскресенського (1809-1880 р.р.). Потім серйозно почав вивчення ізоморфізму, як характеристики речовин з аналогічним складом, що кристалізуються в однакових формах з утворенням твердих розчинів – сполук змінного складу. До таких речовин, наприклад відносяться галоїди з загальною формулою  $RX$ , кристали яких мають форму октаедра або куба. Такі наприклад солі, як  $KCl$ ,  $KI$ ,  $RbCl$ ,  $NaCl$  та інші. Ізоморфізм цих сполук підтверджував подібність елементів, що їх утворювали. Так це дослідження переросло в тему дипломної роботи «Ізоморфізм зв'язку з іншими відношеннями кристалічної форми до складу», захищеної Д.І. Менделєєвим у 1855 р. і оціненої золотою медаллю. Вона стала початком вивчення хімічних відношень між елементами та їх сполуками.

Наступний етап наукової діяльності Менделєєва пов'язаний з вивченням питомих об'ємів газів – предметом дослідження магістерської дисертації. На

---

<sup>28</sup> Соловьев Ю.И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. – М.: Просвещение, 1976. – С. 264.

той час під питомим об'ємом розуміли об'єм, який займає атом елемента в простій чи складній сполуці. Менделєєв в дисертації розглядає місця окремих елементів в групах подібних елементів через співставлення величини питомих об'ємів і атомної маси, що говорить про намагання вченого поставити вивчення взаємозв'язку між елементами на кількісну основу. Якщо дослідження ізоморфізму доводило подібності елементів, то поняття про питомий об'єм визначало групи подібних елементів і вказувало на певні відмінності в їх властивостях і мало кількісну ознаку. Після захисту в 1856 р. магістерської дисертації протягом десяти років Д.І. Менделєєв активно вивчає зв'язок різних властивостей речовин з атомною або молекулярною масою, з густиною, формою і таке інше.

Д.І. Менделєєв був впевнений в тому, що для правильного судження потрібні ознаки не тільки якісного характеру, а й кількісного, які можна вимірювати. «До числа таких вимірюваних властивостей елементів та їх відповідних сполук, - напише він пізніше в «Основах хімії», - належать: а) ізоморфізм, або подібність кристалічних форм і зв'язана з ним здатність утворювати ізоморфні суміші; б) відношення об'ємів газоподібних сполук елементів; с) склад солеподібних їх сполук і d) відношення ваги атомів елементів»<sup>29</sup>. При написанні підручника «Основи хімії» Д.І. Менделєєв складає систему використовуючи не віртуальні уявлення, а на науково обґрунтовані засади та ще й з алгебраїчною підтримкою. Достатньо пригадати **дефініцію періодичного закону**, щоб переконатися в цьому: **«властивості простих тіл, також форми і властивості сполук елементів, знаходяться в періодичній залежності (або, висловлюючись алгебраїчно, утворюють періодичну функцію) від величини атомної ваги елементів»**<sup>30</sup>. Д.І. Менделєєв інформацію

---

<sup>29</sup> Менделеев Д.И. Основы химии: В 2-х т. – Т.2. – М. – Л.: ГОНТИ хим. лит-ры, 1947. – С. 69.

<sup>30</sup> Там само, с. 80-81.

про відомі на той час 63 елементи заносить на картки, де вказує основні властивості і атомну вагу. Роботу з картками учений розпочав 17 лютого 1869 р. Розклавши «пасьянс» з інформаційних карток він доходить висновку, що саме в атомній вазі без сумніву прихована властивість, яку можна виміряти, що «...маса речовини є саме така її властивість, від якої повинні знаходитися в залежності всі інші властивості, тому що вони визначаються подібними ж умовами або такими ж силами, які діють, визначаючи вагу тіла; вона ж прямо пропорційна масі речовини»<sup>31</sup>. Історики хімії О.О. Макареня<sup>32</sup>, Ю.І. Соловйов<sup>33</sup> та інші вказують на обраний Менделєєвим порівняльний метод, за яким учений співставив дві природні родини елементів з протилежними властивостями. Такими родинами (групами) були лужні метали (Na, K, Rb, Cs) і галогени (F, Cl, Br, I).

Днем відкриття періодичного закону вважається 1 березня 1869 р., коли Д.І. Менделєєв надіслав листа російським та іноземним ученим, в якому було викладено перший варіант системи хімічних елементів «Досвід системи елементів, заснованої на їх атомній вазі та хімічній подібності».

Повідомлення про відкриття періодичного закону від імені Д.І. Менделєєва на засіданні Російського хімічного товариства зробив редактор «Журналу Російської хімічної спілки» професор М.О. Меншуткін (1842-1907 р.р.), який, до речі, в 1888 р. опублікував «Нарис розвитку хімічних поглядів» - перша в Росії

---

<sup>31</sup> Менделеев Д.И. Основы химии: В 2-х т. – Т.2. – М. – Л.: ГОНТИ хим. лит-ры, 1947. – 629 с.- С. 80.

<sup>32</sup> Макареня А.А., Обухов В.Л. Методология химии: Пособие для учителя. – М.: Просвещение, 1985. – 160 с. – С. 133.

<sup>33</sup> Соловьев Ю.И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. – М.: Просвещение, 1976. – 367 с. – С. 265.

праця з історії розвитку хімічної науки. Зміст повідомлення або періодична «законність», як говорив Д.І. Менделєєв, була представлена в наступних тезах:

**1. Елементи, розташовані за величиною їх атомної ваги, показують виразну періодичність властивостей.**

**2. Подібні за хімічними властивостями елементи мають або близьку атомну вагу (Pt, Ir, Os), або вагу, яка послідовно і одноманітно збільшується (K, Rb, Cs).**

**3. Співставлення елементів або їх груп за величиною атомної ваги відповідає їх валентності.**

**4. Поширені в природі елементи мають малу атомну вагу, а всі елементи з малою атомною вагою характеризуються чітко вираженими властивостями, тому, вони є типовими елементами.**

**5. Величина атомної ваги визначає характер елемента.**

**6. Слід очікувати відкриття ще багатьох невідомих елементів, наприклад, подібних до Al та Si, з атомною вагою 65-75.**

**7. Величина атомної ваги елемента іноді може бути виправлена, якщо знати аналоги даного елемента.**

**8. Деякі аналоги елемента відкриваються за величиною ваги їх атома.**

Влітку 1869 р. Д.І. Менделєєв зробив доповідь на Другому з'їзді російських природознавців і лікарів у Москві, в якій всі елементи періодичної системи були розташовані у восьми групах, як це у сучасній короткій формі таблиці хімічних елементів. Окрім атомної ваги, важливою ознакою для занесення елемента до певної групи слугувала форма оксиду, в якому елемент виявляв вищу валентність за киснем. Завдяки чому у кожній з груп було виділено по дві колонки, головну і додаткову, як її назвав Л. Мейер, або за Д.І. Менделєєвим – парну і непарну. У XIX ст.. не могли дати пояснення чому, наприклад, Cl і Mn знаходяться в одній VII групі відповідно в головній і побічній підгрупах. В наступному сторіччі з'ясували з позицій теорії будови



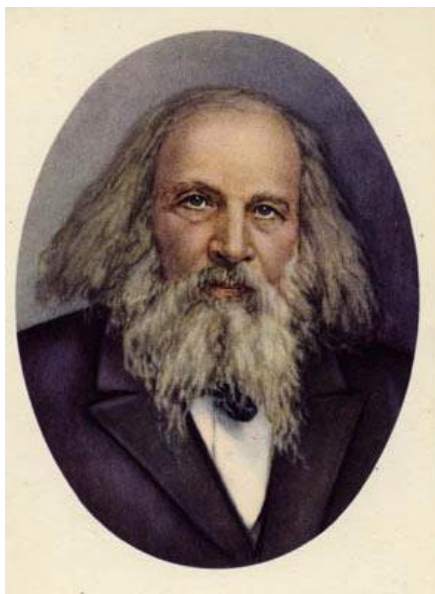
атома і хімічного зв'язку, що Хлор і Манган містяться в VII групі вже тому, що вищу ступінь окиснення виявляють в таких солях, як  $\text{KClO}_4$  і  $\text{KMnO}_4$ . У 1871 р. до таблиці Менделєєвим було внесено виправлену атомну вагу кількох елементів. Підраховано, що з 63 елементів атомну вагу виправлено у 28 елементів, що було підтверджено низкою експериментальних досліджень учених багатьох країн. Наприклад, атомну вагу Берилію Менделєєв переправив з 13,5 на 9,4. Для цього було доведено, що формулу берилій оксиду слід записувати  $\text{BeO}$ , а не  $\text{Be}_2\text{O}_3$ . Також Менделєєв виправив помилку, яка стосувалась послідовності у розташуванні Телуру з атомною вагою 128 та Йоду з вагою 127. Задовго до проникнення фізиків в глибину ядра атома, яке складається з протонів і нейтронів, котрі обумовлюють масу атома, Менделєєв ставить в таблицю Те під номером 52, а І під номером 53. Як цей вчинок не назвати геніальним? Більше того, Менделєєв залишає місце для чотирьох ще невідомих елементів з гіпотетичними атомними масами 45, 68, 70, 180. Для трьох елементів в 1871 р. він обчислив атомну масу, описав їх властивості і висунув версії їх добування в лабораторних умовах. Скориставшись санскритською мовою, Менделєєв дає їм назву екаалюміній, екабор і екасиліцій. В даному випадку приставка «ека» тобто «один», означає «наступний аналог», наступний елемент за цим.

Тріумфальні відкриття цих елементів підтвердили прогнози Менделєєва і тим самим укріпили віру науковців в періодичний закон і систему хімічних елементів, графічним виразом якої стала таблиця. П.Е. Лекок де Буабодран (1838-1912 р.р.) в 1875 р. добуває екаалюміній, який було названо на честь Франції Галієм, з атомною масою 70. Дійсна атомна маса Галія 69,723. В 1879 р. шведський хімік Л.Ф. Нільсон (1840-1899 р.р.) відкриває екабор і дає йому назву Скандій на знак північної частини Європи Скандинавії. Визначена атомна маса Скандія дорівнювала 44.1, хоча на сьогодні вона виправлена до значення 44,956. Екасиліцій вдалося відкрити німецькому вченому К.А. Вінклеру (1838-

1904 р.р.) в 1886 р. і присвоїти назву Германій на честь своєї країни. Він встановив атомну масу для Германія 72, що майже відповідає сучасному значенню 72,59.

Періодична система, як «компас» у світі хімічних елементів дозволила обрати наукові напрями у її подовженні і дотепер відкрити ще 45 елементів.

Д.І. Менделєєв теоретично передбачає існування елемента з атомною масою 180, описує його, як аналог Титану і Цирконію, і дає назву Двіцирконій. Цей елемент було відкрито в 1923 р., встановлена його атомна маса 178,49 і дана назва Гафній. Менделєєв передбачав існування елемента Ренію, визначивши його масу 187. Він був дійсно відкритий у 1927 р. і встановлена атомна маса 186,21. У 1871 р. Менделєєвим висунута гіпотеза про існування елементів з атомною масою із значенням 210-230, які за властивостями будуть подібні Цезію і Барію.



**Д.І. Менделєєв  
(1834-1907)**

Д.І. Менделєєв – російський вчений-енциклопедист. Закінчив педагогічний інститут в Петербурзі. У 1856 р. захистив магістерську дисертацію в петербурзькому університеті і був затверджений приват-доцентом цього університету. Через два роки був відряджений у Німеччину. У 1861 р. він повернувся до Росії, де продовжував читання лекцій в університеті та опублікував перший посібник з органічної хімії. У 1865 р. захистив докторську дисертацію з теми «Розміркування про сполучення спирту з водою», в якій виклав гідратну теорію розчинів. У цьому ж році Д.І. Менделєєв став професором університету, а через два роки очолив кафедру неорганічної хімії.

У 1868 р. почав роботу над фундаментальним посібником з хімії («Основи хімії»). У березні 1869 р. на засіданні Російської хімічної спілки М.А. Меншуткин виклав від імені Менделєєва періодичну систему елементів. У 1871 р. ним було зроблено припущення про існування невідомих до тих пір елементів.

У 1898 р. П. Кюрі (1859-1906 р.р.) і М. Складовська-Кюрі (1867-1934 р.р.) відкрили Радій з атомною масою 226,03 і за властивостями подібний до Барію, а

в 1939 р. учениця М. Складовської-Кюрі М. Пере заявила про добутий нею екацевій – хімічний елемент Франції з атомною масою 223.

У кінці XIX ст.. В. Рамзай (1852-1916 р.р.) разом з учнями відкрив Аргон, Криптон, Ксенон, Неон, Гелій, що змінило порядок розташування елементів в таблиці: між лужними металами і галогенами з'явилась група інертних газів.

У 2003 р. синтезовано Дармштадтій (Ds) з порядковим номером 110 і атомною масою 271, який заповнив до кінця перший ряд сьомого періоду таблиці періодичної системи. Другий ряд сьомого періоду розпочинає елемент Рентгеній (Rg) з атомною масою 272. Це повністю підтвердило впевненість науковця-провісника Менделєєва, що періодичному закону в майбутньому руйнування не загрожує, а навпаки, будуть створюватися умови для його розвитку.

Після того, як у 1860 р. були розмежовані поняття «атом» і «молекула», залишалося нечітке уявлення про просту речовину. Вперше пояснив поняття «проста речовина» Д.І. Менделєєв. Він у 1871 р. вказав, що поняття «просте тіло» і «елемент» часто плутають між собою, а їх між іншим треба відрізняти. Учений дає чітке пояснення поняттю «просте тіло» і вказує на його відміну від поняття «елемент», наголошуючи на тому, що простому тілу відповідає поняття про молекулу, а елементу відповідає поняття про атом. Кожний елемент має своє і тільки одне місце в періодичній системі. Елементи поєднуються у групи, яка вказує на найвищу валентність. Звідси валентність треба розглядати в зовсім іншій площині, не тільки як результат експериментальних досліджень, в яких встановили співвідношення числа атомів в молекулі, а й як функцію приналежності даного елемента до тієї чи іншої групи. Д.І. Менделєєв показав, що валентність конкретного неметала у гідридних сполуках відрізняється від валентності в оксидах, що стало вагомим аргументом проти твердження А. Кекуле (1829-1896 р.р.) про постійну валентність. Закон періодичності властивостей хімічних елементів та їх простих і складних сполук вказував на

вищу здатність елемента до приєднання Оксигену або Гідрогену, що чітко записувалось у вигляді загальних формул в нижній частині таблиці періодичної системи:  $E_2O$ ,  $EO$ ,  $E_2O_3$ ,  $EO_2$ ,  $E_2O_5$ ,  $E_2O_7$ ,  $EO_4$ , а для Гідрогена відповідно  $EH_4$ ,  $EH_3$ ,  $EH_2$ ,  $EH$ .

#### △ До скарбнички:

\* На момент відкриття періодичного закону відомо було 63 хімічних елементи, а через 100 років їх вже налічувалось 105. Починаючи з 104 елемента, їх назви декілька разів змінювались. Так елементи №104 (Курчатовій), №105 (Жоліотій), №108 (Ганій) за рішенням Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії не включати в періодичну систему назви елементів по іменах вчених, які працювали над створенням атомної бомби (І.В. Курчатов, Ф. Жоліо-Кюрі, О. Ган), було перейменовано 104 спочатку на Дубній, а потім – Резерфордій (Rf). Хімічний елемент № 105 (Нільсборій) назвали Жоліотієм, а потім і йому дали назву Дубній (Db). Замість Ганія (Hn) елемент № 108 названо Гасій (Hs).

106-ий елемент дістав назву на честь американського вченого Г. Сіборга (Сіборгій Sg), 107-ий – на честь данського фізика Н. Бора (Борій Bh), 108-ий – від давньої назви німецької землі Гессен, 109-ий – на честь асистента у О. Гана Елізи Мейтнер (Майтнерій Mt), 110-ий тепер іменують Дармштатієм (Ds) за назвою м. Дармштадт (Німеччина), в лабораторії якого синтезовано цей елемент. Останній 111-ий елемент, що уміщує таблиця періодичної системи, отримав назву Рентгеній (Rg) на честь німецького вченого В.К. Рентгена (форзац IV).

Елементи №№112-118, 126 ще не мають затверджених назв, їх називають за латинською назвою цифр, з яких складається їх номер: 112 – Унунбій («один-один-два») (Uub), 113 – Унунтрій (Uut), 114 – Унунквадій (Uuq), 115 – Унунпентій (Uup), 116 – Унунгексій (Uuh), 117 – Унунсептій (Uus), 118 – Унуноктій (Uuo). До речі, 118-ий елемент, одержаний в Об'єднаному інституті

ядерних досліджень (м. Дубна, Росія), запропоновано назвати Московієм (Ms) на честь столиці Росії. 126-ий елемент називають Унбійгексій (Ubh), який ще тільки планується синтезувати.

Скориставшись джерелом сайту [www.iupac.org/reports/periodic\\_table/](http://www.iupac.org/reports/periodic_table/), книгою: «Популярная библиотека химических элементов»/Отв.редактор И.В. Петрянов-Соколов. В 2-х кН., М.: Наука, 1983 г., знайдіть пояснення походження назв хімічних елементів №№ 102, 105.

? Питання до самоперевірки:

1. Які дати визначають історичні етапи класифікації хімічних елементів?
2. Як ім'я І.В. Ріхтера, академік П. Вальден пов'язував з класифікацією хімічних елементів?
3. У чому сутність таблиці хімічних елементів І. Деберейнера? Хто і як намагався удосконалити тріади Деберейнера?
4. Чим відомі С. Канніццаро і О. де Шанкуртуа у спробах створення системи хімічних елементів?
5. Який внесок у розробку системи хімічних елементів зробив Дж. Ньюлендс?
6. Яка різниця у системах хімічних елементів, запропонованих Л. Мейером і Д.І. Менделєєвим?
7. Чому слід вважати автором періодичного закону Д.І. Менделєєва, а не Л. Мейера?
8. Які наукові етапи у діяльності Д.І. Менделєєва спрямували його до відкриття періодичного закону?
9. Які тези періодичної «законності» повідомив М.О. Меншуткін на засіданні Російського хімічного товариства?
10. Як підтвердилась передбачуваність Д.І. Менделєєва щодо розвитку періодичного закону?

11. Який сучасний стан періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва?

Δ Із запропонованих джерел інформації поясніть, які спільні інтереси були у співвітчизників поета І. Гете і хіміка І. Деберейнера?

Δ Д.І. Менделєєв поставив Сl і Mn в VII групу, але в різні підгрупи періодичної системи хімічних елементів. Як цього дійшов учений в XIX ст., якщо на той час ще не була сформульована теорія будови атому і хімічного зв'язку?

■ Підготуйте презентацію наукової діяльності Д.І. Менделєєва і його біографії.

■ З рубрики «Лауреати Нобелівської премії» (с. 251) вибрати будь-яких трьох лауреатів та підготувати інформацію про них в обсязі не менше 1 сторінки про одного вченого.

## РОЗДІЛ 9

Після вивчення розділу ви будете знати:

- хронологію лабораторного синтезу перших органічних речовин;
- про кількісний елементний аналіз органічних сполук;
- історію перших промислових синтезів органічних сполук;
- історію створення теорії будови органічних речовин.

### ? Пригадайте:

- 1) предмет дослідження іатрохімії;
- 2) експериментальні досягнення хімії XVIII ст.;
- 3) історію відкриття кількісних законів;
- 4) хімічну атомістику Й.Я. Берцеліуса і С. Канніццаро.

### Історія органічної хімії.

*Нова наука, невичерпна як саме життя, розвинулась на здоровому і міцному корінні неорганічної хімії.  
Ю.фон Лібіх.*

Одна з перших хімічних наук, що відокремилась від фізики і перетворилась в самостійну науку із власними предметом і методами дослідження, була органічна хімія. Органічна хімія відносно молода наука, але з моменту її «хрещення» Й.Я. Берцеліусом як органічної хімії, вона своїми вражаючими досягненнями суттєво змінила навколишній світ. Тому не дивно, що історія хімії з особливою повагою виділяє власні періоди розвитку органічної хімії.

Перший період можна умовно назвати етапом розквіту фармацевтичної та аптекарської справи, що розпочався в XVII ст.. В окремих країнах робота хіміків-органіків над аптекарськими товарами, як наприклад, в Німеччині, була провідною до середини XIX ст..

Наступний період продовжувався приблизно з кінця XVIII ст. і до другої половини XIX ст. Потреба населення в одязі, продуктах харчування та їх

замінниках стимулювала наукові дослідження бензену, ізомерії, реакцій заміщення, виробництво барвників, сахаристих речовин та інше.

Третій період розвитку органічної хімії є результатом швидкого підйому економіки країн Західної Європи і Північної Америки. Питання виробництва, штучних фарб, синтезу ліків знову були поставлені в центр уваги. Органіки досліджували нафту, вибухові речовини, жири рослинного походження. З початком цього етапу в кінці XIX ст.. ревізія положень віталістичної теорії досягла апогею.

Четвертий період – це все XX століття, коли світ органічних речовин збільшувався в геометричній прогресії завдяки фундаментальним дослідженням, що проводились в усіх розвинених країнах. Це напрацювання в галузі каучуків, пластичних мас, ліків, високомолекулярних сполук тощо.

З кінця XX ст.. починається сучасний етап розвитку органічної хімії, яка навчилася виготовляти матеріали на основі хімічних сполук відсутніх у природному середовищі, тим самим наближуючи загальну кількість органічних речовин до 25 млн. За обсягом виробництв та напрямами досліджень органічна хімія сьогодення не має собі рівних серед природничих наук.

### **9.1. Період екстракції органічних речовин.**

У попередніх розділах (1,2,3,6,7) вже не раз говорилося про такі органічні сполуки, як оцтова, оксалатна кислоти, етиловий спирт, естери, нафту і прилади, що використовували для їх отримання у різні часи історії. Особливо у цій справі досягли успіхів іатрохіміки. Однак так сталося, що галузь знань про органічні сполуки збагачувалася значно повільніше, ніж галузь мінеральних речовин, більш доступніших хімічному спостереженню і дослідженню. На той час органічні речовини ще були «приховані» в рослинах і тваринах від хіміків-органіків. Але чому ж так сталося, що людина почала мати справу спочатку з органічними кислотами, а не мінеральними?



Сильні кислоти мінерального походження не зустрічаються в природі у вільному стані. Перше знайомство людини з органічними речовинами здійснювалось за допомогою механічної дії (механоліз) на рослинні та тваринні організми. Людина вичавлювала соки з плодів, стебел, равликів, дрібних комах тощо. В південних районах Європи винороби побачили особливі властивості продукту скисання виноградного вина – оцту. Вони відмічали його агресивний характер по відношенню до крейди, перлин, металів. На латині від слова «оцет» (acetum) було утворене похідне «кислий» (acidum). До речі, англійське «acid» (кислота, кислий) і українське «оцет», на відміну від російського «уксус», також походять з латинської мови.

Однак оцтову кислоту високої концентрації можна було добути тільки перегонкою, про що в своїх манускриптах писав Гебер. Також алхімікам першого тисячоліття були відомі солі оцтової кислоти. В першу чергу це солі свинцю: свинцевий цукор (плюмбум етанат); і міді: медянка (купрум етанат), які утворювались при взаємодії оцтової кислоти з металами, з яких виготовлявся побутовий посуд. Довгий час, особливо в добу флогістонної теорії, оцтову кислоту уявляли сумішшю з винним спиртом. Це зрозуміло, якщо пригадати їх походження.

Наступною органічною речовиною з якою познайомилась людина був етанол – результат бродіння продуктів багатих на вуглеводи: сахарозу, глюкозу, фруктозу. На півдні – це виноградний сік, в північних районах Європи – мед. Однак в чистому вигляді етанол (винний спирт, spiritus vini, spiritus ardens, aqua vitae) почали отримувати перегонкою в XIII ст.. Слово «алкоголь» по відношенню до винного спирту було вперше застосовано Парацельсом. Хоча слово «алкоголь» запозичене з арабської, воно у арабів значило будь-який тонкорозтертий порошок. Винний спирт завдяки алхімікам і монахам монастирів швидко поширився в Європі. За допомогою винного спирту здійснювалось екстрагування корисних сполук з організмів рослин або тварин.

Його стали часто вписувати до рецептів, за якими алхіміки здійснювали досліди з трансмутації, а аптекарі робили ліки. Аптекарі часто застосовували винний камінь (tartarus) для виготовлення нудотного каменю.

Як в добіблейні часи, так і протягом наступних 16 століть та й дотепер, люди використовували речовини тваринного і рослинного походження: цукор, крохмаль, жири, смолу та сік хвойних дерев і каучуконосів, віск та інше. Але чому ж органічні речовини не стали основним предметом дослідження алхіміків? Відповідь може бути така. Головною метою алхіміків була трансмутація металів, до чого додавали ще й неметали, а незначна кількість органічних речовин застосовувалась вкрай рідко і ніяк не сприяла отриманню срібла або золота. І тільки з наступом періода іаторохімії (дивись розділ 3), увага і зацікавленість до сполук рослинного і тваринного походження зросли. Хоча більшість іатрохіміків продовжували лікарську справу з використанням речовин мінерального походження, все ж таки в цей період методом дистиляції отримали з «росного ладана» бензойну кислоту, а з бурштину – бурштинову. Виноградний цукор видобували методом екстракції з рослин, родзинок та меду. Ефективними лікувальним засобом вважали молочний цукор, який вперше добули на початку XVII ст..

Одним із способів добування речовин був їх термічний розклад без доступу повітря. Такому нагріванню піддавали різні речовини, але особливо хіміків цікавили результати сухої перегонки деревини. Можна припустити думку, що використання деревного вугілля для відновлення металів з їх копалин вимагало від металургів удосконалення методу сухої перегонки, що й досліджували хіміки. У XVII ст.. рівень аналітичної хімії не дозволив ідентифікувати отримані органічні речовини. Проте сухою перегонкою деревини була виділена оцтова кислота та інертна рідина, в якій у 1661 р. Р. Бойль виявив спиртову фракцію. Головною складовою цієї фракції значно пізніше визначено деревний спирт метанол.

Ацетон, який довгий час ототожнювали з спиртоподібною рідиною, добули в XVII ст.. дистиляцією розчину свинцевого цукру.

Результати методів перегонки рідин і особливо сухих речовин та природних матеріалів не могли сприяти науковому поясненню будови органічних сполук. А метод спалювання продуктів рослинного або тваринного походження тільки посилював віру експериментаторів в Аристотелевську теорію будови і взаємоперетворення матерії. В цей час панувала думка про те, що природа органічних тіл утворена п'ятьма стихіями (принципами): водяною або флегмоною, спиртовою або ртутною, олійною або сірчаною, соляною та земляною. Дехто з вчених вважав, що не всі органічні тіла побудовані з цих начал, є і такі, наприклад, винний спирт, олія розмарина, які складаються переважно зі спиртової частини та сірки. Р. Бойль, мабуть, перший звернув увагу на різницю в продуктах, отриманих сухою перегонкою речовини та її спалюванням, і виступив проти твердження, що саме п'ять фактично аристотелевських стихій є складовими тіл органічного походження.

XVIII ст.. виявилось особливо насиченим на експерименти з вилучення та ідентифікацію нових органічних речовин «прихованих» в рослинах і тваринах. У 1749 р. Маргграф довів, що відома кисла речовина вичавлена з мурашок є не що інше, як кислота, що дістала назву мурашиної (метанової). Науковий хімічний світ був приємно вражений успіхами експериментальних досліджень К. Шеєле у вивченні органічних кислот. За його відкриття окремі історики пропонували вважати К. Шеєле засновником органічної хімії. За відносно короткий проміжок часу йому вдалося окисненням цукру отримати цукрову кислоту  $(\text{CHOH})_4(\text{COOH})_2$ , виділити чисту галову кислоту  $(\text{HO})_3\text{C}_8\text{H}_2\text{COOH}$ , від різних компонентів молока відокремити молочну кислоту  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ , окисненням молочного цукру нітратною кислотою добути слизову (галактарову) кислоту  $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$ . З рослинних організмів

перегонкою Шеєле отримує лимонну  $C_3H_4OH(COOH)_2$  і яблучну  $HOOCCH_2CH(OH)COOH$  кислоти.

К.В. Шеєле не менш ніж інші хіміки дивувався такій кількості різних кислот, багато в чому подібних за своїми властивостями, якісним складом і рослинним походженням. Він говорив, що треба ще багато попрацювати, щоб виявити причину такої різноманітності кислот. До початку XIX ст.. багато, хто з хіміків вважав оцтову кислоту основою всіх інших, яка перетворюється, модифікується, іноді є складовою цих кислот.

Таке саме значення як і оцтова кислота, серед органічних сполук класу спиртів, деяких естерів та етерів, фенолів і кетонів, мав винний спирт. В добу флогістонної теорії Шталь вважав його сполукою кислоти з рослинним жиром у воді. Іноді винний спирт називали простою речовиною, а іноді відносили навіть до самого флогістону, що «підтверджувалось» при його спалюванні без залишку або з утворенням невеликою кількістю води. Вода і флогістон, говорили інші, є елементарні частки винного спирту. У XVIII ст.. естер, що отримували дією сульфатної кислоти (купоросною олією) на етанол (винний спирт), вважали модифікованим винним спиртом. Також були відомі й інші естери, які добували взаємодією нітратної або хлоридної кислот із спиртом. В кінці XVIII ст.. хіміки навчилися отримувати естери мурашиної, оцтової, оксалатної та бензойної кислот. Хоча вони і відрізнялися за властивостями від спирту та один від одного, все ж таки, на думку хіміків, вони добуті за одним методом – сполученням різних кислот із винним спиртом.

Виробничі процеси виготовлення мила змусили хіміків звернутися до вивчення жирів та їх складових. Сухою перегонкою була виявлена рідина з кислим смаком. К.В. Шеєле показав, що з жирів можна виділити солодку речовину (гліцерин), але не цукор. Проте ці важливі відкриття не вплинули на впевненість сучасників про роль оцтової кислоти і винного спирту в будові відомих на той час органічних сполук.

Навіть флогістонна теорія заснована на реальних спостереженнях хімічних явищ, яка легко пояснювала процеси мінеральної природи, не здійснила безпосереднього впливу на дослідження органічних сполук. В теоретичних роздумах послідовників флогістонної теорії можна побачити, хоча і невизначену, здогадку про існування єдиного начала (принципа) елемента Карбона. Фактично елементний склад органічних сполук став більш менш зрозумілим лише після розробки теорії горіння Лавуазьє. Він експериментально довів, що вуглекислий газ і вода є продуктами окиснення атомів Карбону і Гідрогену, які входять до складу органічних сполук. Ці висновки стимулювали систематичні дослідження складу органічних сполук іншими хіміками.

## **9.2. Роль елементного аналізу органічних речовин в розвитку хімії.**

Історія розвитку хімічної науки аргументовано вказує на випробування речовин вогнем та їхньої розчинності у воді як на перші методи аналізу. За часів алхімії вчені не раз спостерігали виділення води, тепла і газів (різних видів повітря) при згорянні органічних речовин. З настанням пневматичної хімії ці процеси вивчали І. Ван Гельмонт, Р. Бойль, Р. Гук, Дж. Мейов, а пізніше Дж. Пристлі та К.В. Шеєле. Останні двоє, спалюючи парафін, експериментально встановили виділення не тільки води, а й вуглекислого газу. Таким чином, спалювання органічних речовин, а значить їхня взаємодія з вогнем (стихією), перетворювало їх у воду та повітря. Таке пояснення будови органічних тіл легко здійснювалось з позицій аристотелевської теорії будови матерії. Це певною мірою давало пояснення різноманітності органічних сполук, проте залишало багато запитань як на той рівень розвитку хімії. Особливо гострими такі питання виникли, коли А. Лавуазьє показав, що до складу органічних сполук крім елементів Карбону, Гідрогену й Оксигену входить Нітроген. Й.Я. Берцеліус зміцнив цю позицію, впевнено довівши наявність Нітрогену в органічних сполуках тваринного походження. Він один з перших хіміків зробив

спробу пояснити відмінність між явищами в мінеральній і живій природі наявністю в останній «життєвої сили». Більше того, спостерігаючи перетворення одних органічних речовин, екстрагованих з рослин або тварин, в інші, дозволило Берцеліусу говорити про супроводження «життєвою силою» продуктів життєдіяльності ще й після їхнього відокремлення від живого тіла, в якому вони утворились.

Віра в існування «життєвої сили» в тілах живої природи, здатної з неорганічних елементів невідомим способом утворювати безліч органічних сполук, багатьох хіміків кінця XVIII ст.. початку XIX ст.. зробила прихильниками віталістичної теорії. Пізніше «життєву силу», а її ще називали «ентелехією», стали вважати надприродною силою, яка спрямовує й регулює всі біологічні процеси в організмах.

Похитнути віру в існування «життєвої сили» міг тільки лабораторний синтез органічних сполук. Але, щоб його здійснити, треба було зробити суттєвий крок в бік удосконалення елементного аналізу.

Розробка методики і техніки експериментального елементного аналізу цілком здійснена завдяки ідеї хіміків про присутність елементів в органічних речовинах в різних кількостях. Так, Лавуазьє, спалював швидкозаймисті речовини в кисні під дзвоном і визначав кількість утвореного вуглекислого газу та залишків кисню, що давало змогу за цими даними обчислити кількість Оксигену, Гідрогену і Карбону досліджуваної сполуки.

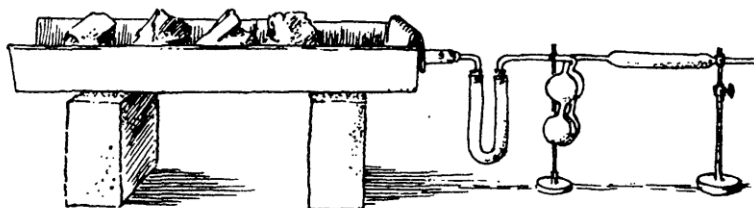
Органічні сполуки, для спалювання яких потрібно було багато кисню, Лавуазьє змішував з меркурій оксидом  $\text{HgO}$ . При нагріванні оксид легко розкладався і виділяв кисень для окиснення органічної речовини. Знаючи кількість вихідних речовин, Лавуазьє обрахував кількість елементів, які містилися в органічній сполуці. Фактично ця методика була першою в органічному аналізі. На жаль, Лавуазьє не встиг її опублікувати за життя.

Приблизно таким шляхом пішли й інші хіміки. Дж. Дальтон спалював суміш пари досліджуваної речовини з киснем. А Ж.Л. Гей-Люссак і Л. Тенар спалювали органічну речовину разом з калій хроматом. Пізніше, як окисник, замість калій хромата Гей-Люссак застосував купрум оксид. Вміст Карбону, Оксигену і Гідрогену він розраховував, виходячи з кількості отриманого вуглекислого газу і витраченого об'єму кисню.

Берцеліус удосконалив як методику аналізу додаванням до органічної речовини суміші калій хромата з чистою кухонною сіллю, так і техніку експерименту. За допомогою кальцій хлориду в приладі здійснювалось поглинання утвореної води, а трубка, в якій спалювали речовину, розміщувалась горизонтально, що давало можливість рівномірно нагрівати речовину по всій трубці.

Однак найбільш вдосконаленим апаратом для елементного аналізу став сконструйований Ю. Лібіхом калі-апарат (1831 р.). Цей прилад майже без змін застосовувався до середини ХХ ст.

Апарат Лібіха мав трубку з відтягнутим кінцем, який відламували, щоб крізь трубку повітрям продуті залишки продуктів спалювання.



Коліноподібну трубку заповнювали пропаленим кальцій хлоридом для поглинання води, а в кулькоподібну

колбу наливали розчин калій гідроксиду для вловлювання вуглекислого газу (рис. 40).

Калі-апарат Лібіха постійно вдосконалювали, змінювали реагенти, що використовувались в реакціях. Рис. 40. Калі-апарат Лібіха. Сполучення з водою, вуглекислим газом, аміаком. Більш ефективним способом визначення Нітрогену став запропонований Ж. Дюма (1830 р.) об'ємний метод. В калі-апараті Дюма застосував евдіометр, заповнений розчином калій

гідроксиду для вловлювання вуглекислого газу, а аміак збирали методом «над ртуттю». Через кількість аміаку визначали кількість Нітрогену в органічній речовині. Найбільш вдалим для визначення Карбону, Гідрогену, Оксигену і Нітрогену був апарат з колбами Кьельдаля (1883 р.), які заповнювались розчином хлоридної кислоти, що пропускав аміак. Аміак поступав у приймач з сумішшю платинових солей хлоридної кислоти.

Результати експериментів з елементного аналізу органічних речовин все ж таки не змогли похитнути впевненості Берцеліуса, Дюма, Лібіха та інших в існування «життєвої сили». Дещо відмінну від загальноприйнятої думки висловив Ш. Жерар. Крім «життєвої сили» в живих організмах він назвав ще й хімічні, які врівноважують одна одну. «Життєва сила» створює, синтезує, а хімічна – розкладає, руйнує. Кількість прихильників цієї думки зростала відповідно не тільки описаним процесам перетворення крохмальної муки в цукор, потім спирт, далі в етилен і врешті-решт у воду і вуглекислий газ, а й спочатку нечастим синтезом органічних речовин.

### **9.3. Лабораторний синтез органічних речовин до 60-х років XIX ст..**

Успіхи кількісного елементного аналізу низки органічних сполук поклали кінець препаративному і описовому етапам органічної хімії і стали фундаментом для лабораторного синтезу. Кількісний елементний аналіз наблизив відповіді на питання: чи поширюються кількісні закони, відкриті у неорганічній хімії і фізиці на органічні речовини? Від чого залежить подібність властивостей у речовин певної групи? Тому не дивно, що на ці питання шукали відповіді хіміки, яких ми традиційно вважаємо представниками неорганічної хімії. Це К. Шеєле, І. Деберейнер, А. Лавуазьє, Ж.Л. Гей-Люссак та інші.

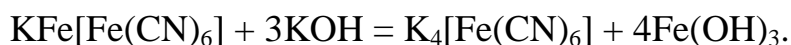
У 1814-1815 р.р. Л. Гей-Люссак і Н.Г. Соссюр (1767-1845 р.р.) підтвердили правило за яким перетворення однієї речовини в іншу повинні відповідати якісним характеристикам і кількісному складу, встановленим для цих речовин



формулам. Так вони встановили атомний склад етанолу та естеру етилетаноату, що отримували синтезом етилового спирту з оцтовою кислотою. Соссюр визначив склад спирту і запропонував його формулу  $C_2H_6O$  або  $C_4H_{12}O_2$ . Правильність складу і формул етанолу і етанової кислоти були підтвержені Деберейнером в 1822 р. Він також провів реакцію прямого окиснення етанолу в етанову кислоту з використанням каталізатора губчастої платини або платинової черні (тонко подрібнений порошок). Протягом 1816-1822 років Деберейнер вивчав реакції перетворення оксалатної кислоти в мурашину за допомогою сульфатної кислоти, цим самим підтвердивши правильність формул цих органічних кислот.

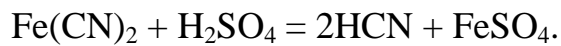
Аналіз і синтез є дві протилежні за напрямом хімічні операції, які завжди здійснювались в хімічних лабораторіях світу.

К. Шеєле мав рідкісну інтуїцію вдалого експериментатора, якому пощастило отримати синильну кислоту та її солі Феруму, Амонію, Меркурію, Калію. У 1782 р., намагаючись з'ясувати в чому причина властивості забарвлення берлінської блакиті (гексаціаноферат(II) феруму(III) калію)  $KFe[Fe(CN)_6]$ , він провів серію хімічних дослідів. З берлінської блакиті дією калій гідроксиду добув жовту кров'яну сіль:

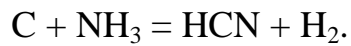


Сплавлення берлінської лазурі з очищеним вугіллям, амоній хлоридом і калій карбонатом (поташем) привело до утворення ціанідів, серед яких був і калій ціанід.

Довготривалим кип'ятінням суміші берлінської лазурі з меркурій(II) оксидом у воді Шеєле одержав меркурій(II) ціанід. Дією залізних ошурок на розчин меркурій(II) ціанід він відновив ртуть, після чого її легко відокремив від інших продуктів реакції. До залишеного осаду феррум(II) ціаніду долив сульфатної кислоти і нагріванням утвореної суміші зібрав у приймачі пари синильної кислоти (гідроген ціаніду):



Шеєле також передбачав можливість отримання синильної кислоти прямим синтезом вугілля з аміаком:



Для Шеєле синильна кислота стала принципом забарвлення берлінської лазурі.

Історію отримання синильної кислоти іноді вважають початком лабораторного синтезу органічних речовин (В. Штрубе). Деякою мірою цьому посприяв авторитет А. Лавуазьє, який зарахував синильну кислоту до сполук рослинного походження, хоча до нього її вважали кислотою, утвореною тваринними тілами. Лавуазьє не відкидав версію про генетичний зв'язок синильної кислоти з тваринним принципом (началом) її утворення. Взагалі він не виділяв в окремий розділ органічні речовини, відомі на той час, але і не ототожнював рослинні і тваринні сполуки з тілами мінерального походження.

Насправді першим науковим фактом отримання органічної сполуки без участі живого організму слід вважати добуту Ф. Велером в 1824 р. оксалатну кислоту з ціану NC-CN. Цей факт пройшов майже непомітно, бо Велер не акцентував на ньому увагу як на аргументі проти віталістичної теорії. Але наступна робота з перегрупуванням (ізомеризацією) амоній ціанату в сполуку подібну до сечовини зробила сенсацію у штучному синтезі як альтернативі живій природи. Резонансним цей факт став тому, що у 1827 р. в перекладі Ф. Велера вийшов посібник Й.Я. Берцеліуса, в якому автор стверджував про неможливість утворення природних речовин будь-яким способом з мінеральних в умовах лабораторії. Через рік Ф. Велер заявив, що він може штучно зробити сечовину без нирок і тварин взагалі. Однак свою категоричну заяву він все ж таки пом'якшив, вказавши на існування певної органічної субстанції, що криється в вугіллі та ціаністих сполуках. На цей момент Велер ще вірив у наявність певного начала, з якого утворюються органічні сполуки.

Історія зайвий раз показує, що один факт рідко може переконати навіть автора відкриття, якщо авторитетна більшість іншої думки. Залежно від того, як зростав інтерес хіміків до органічного синтезу, еволюціонувала і думка Ф. Велера відносно лабораторного синтезу природних речовин.

У 1831 р. Т. Пелуз із синильної кислоти синтезував мурашину. У 1837 р. Велер та Лібіх впевнено заявили, що настане той день, коли цукор, саліцин (селігенінглюкозид) і морфін будуть виробляти штучним шляхом. У 1842 р. Л. Мельсену (1814-1886 р.р.) вдалося отримати оцтову кислоту з трихлороцтової, з якою Г. Кольбе провів серію експериментів. Але спочатку він сильним нагріванням в трубці карбон(IV) хлориду добув тетрахлоретен. Потім у водному середовищі на тетрахлоретен діяв хлором у присутності сонячного світла і зібрав трихлороцтову кислоту. У наступному 1846 р. Г. Кольбе разом із Е. Франклендом (1825-1899 р.р.) перетворив етилціанід і метилціанід в пропанову, етанову і гексанову кислоти.

В цих та інших синтезах простежується присутність ціанідів або синильної кислоти. І як тут не згадати праці К. Шеєле із синтезу синильної кислоти.

Друга половина XIX ст.. стала врожайною на відкриття і впровадження у виробництво серії органічних синтезів штучних барвників, лікарських засобів вибухових речовин тощо. Перше промислове виробництво штучно виготовленої органічної пікринової кислоти було розпочато у 1849 р. Її синтезував П. Вульф (1727-1803 р.р.) у 1771 р. дією нітратної кислоти на індиго – кристали синього кольору екстраговані з рослини індигофери. Засновником цього виробництва був англійський підприємець і дослідник штучних органічних барвників Д. Далє (1815-1889 р.р.). Пікринову кислоту (тринітрофенол) використовують як вибухову речовину. Але на той час її застосування у військовій справі не стало рентабельним і виготовлення пікринової кислоти у промислових масштабах було припинено.

У 1856 р. хімік В.Г. Перкін (1838-1907 р.р.) став піонером промислового виробництва анілінового барвника – мовеїну, який сам вперше синтезував, працюючи асистентом у Гофмана в Лондоні. Він намагався отримати штучний хінін і для цього окиснював анілін калій дихроматом, що привело до утворення пурпурного барвника мовеїну. Згодом винайшли спосіб добування мовеїну безпосередньо з солей аніліну.

У цьому ж році Я. Натансон (1832-1884 р.р.) відкрив реакцію синтезу анілінового червоного барвника нагріванням аніліну з етенхлоридом. Цей барвник зразу ж почали випускати у Франції під маркою фуксин від назви рослини фуксії з червоними квітками.

Наукові дослідження, що заклали фундамент лабораторного і промислового синтезу жирів, стали праці М. Шевреля (1786-1889 р.р.) і М. Бертло (1827-1907 р.р.). Історично так склалося, що довгий час вважали жири кислотами, а мило, яке виробляли з жирів, як сполуку кислих тіл і лугів. Навіть відкриття гліцерину К. Шееле не вплинуло на погляди учених щодо будови жирів. Цією проблемою в 1813 р. зайнявся Шеврель і протягом десятиріччя зумів довести, що гідроліз рослинних і тваринних жирів приводить до утворення гліцерину і різних карбонових кислот. Методом фракційної кристалізації і вимірюванням температури плавлення Шеврель виділив дві тверді – стеаринову і маргаринову – і одну рідку – олеїнову кислоти. При омиленні жирів він помітив збільшення маси продуктів приблизно на 5% від маси узятих жирів до реакції. Обчислення мас утворених і взятих продуктів омилення жирів дозволили Шеврелю припустити думку, що гідроліз супроводжується приєднанням води до кислот і гліцерину. Проте Шеврель був впевнений у неможливості сполучення між собою вільних від води кислот і гліцерину. Цю проблему в 1854 р. з успіхом вирішив М. Бертло, про що повідомив в праці «Про сполучення гліцерину з кислотами і синтезі основ тваринних жирів».

Вже відомим фахівцем органічного синтезу М. Бертло з 1856 р. провів декілька вдалих експериментів по перетворенню мінеральних сполук Карбону в складні органічні сполуки. Шляхом довгого нагрівання карбон(II) оксиду з вологим калій гідроксидом він добув калій метанат. Суха перегонка кальцій метанату дала йому метан, етен і пропен. З етену окисненням сульфатною кислотою Бертло отримав етанол. За допомогою вольтової дуги між двома вугільними електродами в атмосфері водню була синтезована речовина  $C_2H_2$  ацетилен, назву якій дав сам М. Бертло. Цей синтез «повалив бар'єри», за висловом М. Бертло, між органічною хімією і неорганічною.



**О.М. Бутлеров  
(1828-1886)**

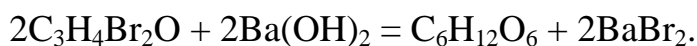
Бутлеров Олександр Михайлович — видатний російський вчений, хімік-органік.

Здобув освіту у Казанському університеті. Там же став професором, пізніше очолив кафедру в Петербурзькому університеті. Був видатним теоретиком і визначним експериментатором. Автор теорії хімічної будови органічних сполук і першого підручника з органічної хімії, де матеріал викладався з позицій цієї теорії. Власними синтезами ізомерів, передбачених ним за допомогою теорії, ствердив її справедливість. Вперше синтезував цукрову речовину.

Інтереси Бутлерова як людини високоосвіченої, окрім хімії, стосувалися також медицини, бджолярства, садівництва. Був видатним педагогом, виховав плеяду вчених-хіміків.

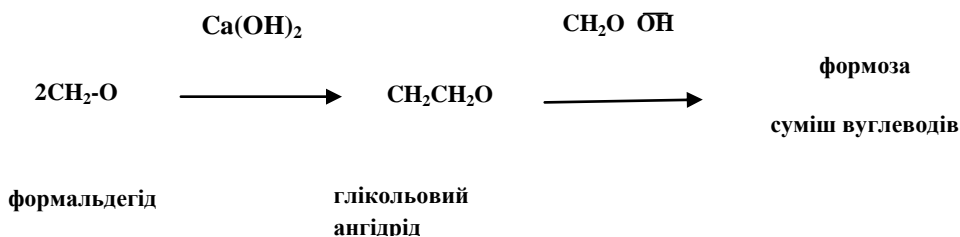
Синтези барвників, жирів окрім чисто хімічних інтересів мали велике практичне значення для розвитку промислового виробництва. До цього слід віднести й синтези інших природних продуктів, що застосовувались в техніці. Для розв'язання проблем фізіологічних процесів в живих організмах хіміки продовжували дослідження з синтезу вуглеводів. Так, в 1861 р. О.М. Бутлеров (1828-1886 р.р.) синтетичним методом відкрив цукристу речовину, яка не піддавалась бродінню як рослинний цукор. Він нагрівав формальдегід з вапняковою водою і через деякий час збирав конденсат густого жовтого сиропу з властивостями характерними для речовин подібних до цукру:

Утворену речовину О.М. Бутлеров назвав «метиленітином». Формозою називають суміш вуглеводів, а назва запозичена від назви вихідного продукту. Брутто-формулу цієї речовини  $C_6H_{12}O_6$  гексози в 1882 р. встановив німецький хімік О. Льов. Е. Фішер (1852-1919 р.р.) довів, що речовина «метиленітин» є сумішшю не менш ніж двох речовин одного класу. УВ 1887 р. Е. Фішер і Ю. Тафель (1862-1919 р.р.) штучним шляхом одержали першу гомогенну гексозу з акролеїну, добутого в свою чергу з гліцерину. Акролеїн обробляли бромом з утворенням диброміду, який потім під дією баритової води перетворювався у речовину подібну до гексози за рівнянням:



Згодом з утвореного сиропу було виділено два види органічної речовини  $\alpha$ - і  $\beta$ -акрози (*d*, *l*-фруктози). Речовина назву «акроза» отримала від слова акролеїн. Виявилось, що  $\alpha$ -акроза за властивостями ідентична отриманому Бутлеровим «метиленітину» (*d*-фруктоза).

До 60-х років XIX ст.. в органічній хімії накопичилась значна кількість фактів синтезу різними способами речовин, що мали подібні, але не однакові властивості. Були і такі речовини, які мали однаковий кількісний склад, але відмінні



температури плавлення або кипіння і деякі хімічні властивості. Це вимагало пояснень і робило незручним користування брутто-формулами, як це було

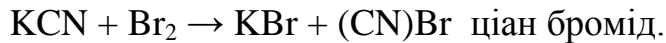
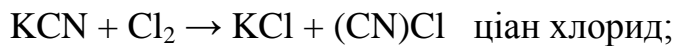
прийнято в неорганічній хімії. Період кількісних законів умовно завершив перші елементарні лабораторні синтети органічних сполук. Кількісні закони поширили і на отримані органічні речовини, проте невідомі принципи їх будови маскували їхню хімічну поведінку. Цю загадку природи з середини ХІХ ст. вчені розв'язували паралельно з ростом в геометричній прогресії органічних синтезів як в лабораторіях, так і в промисловості.

#### **9.4. Розвиток теоретичних уявлень про будову органічних сполук.**

В ХІХ ст. відбувалося накопичення емпіричного матеріалу, що вимагало його наукового обґрунтування і усвідомлення. З іншого боку запропоновані теорії плідно впливали на лабораторні дослідження експериментаторів. Тому за розв'язування теоретичних задач будови і структури органічних сполук взяли різні вчені.

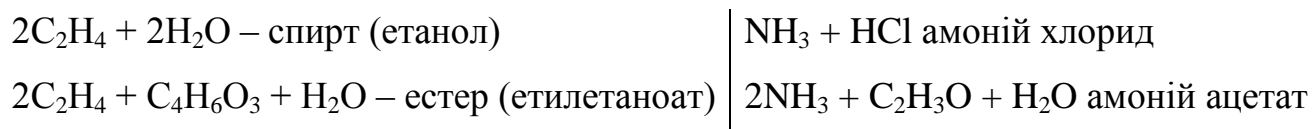
Перша теорія будови органічних речовин розроблялась за подібністю уявлень про склад мінеральних сполук. Так, Сульфур та Фосфорум вважали радикалами – інваріантними частками сульфатної і фосфатної кислот. Лавуазьє будову органічних сполук уявляв як оксиди радикалів, що складаються не менш ніж з двох елементів. Зрозумілою для всіх була думка Берцеліуса про прості та складні радикали, що є основою відповідно неорганічних і органічних речовин. Проте цих думок було замало для пояснення походження такої кількості подібних за властивостями органічних сполук. Перші спроби підтвердити ці думки зробив Гей-Люссак в 1815 р. У своїх дослідженнях із сполуками ціана він показав, що складний радикал CN веде себе начебто окремий атом, бо є інваріантною основою багатьох сполук. Цілий ряд подібних солей HCN і HCl може бути отриманий реакціями обміну: KCN і KCl; AgCN і AgCl; Hg(CN)<sub>2</sub> і HgCl<sub>2</sub>.

В деяких реакціях радикал CN переходить з однієї речовини в іншу без змін:



Основні положення теорії радикалів вказують на те, що *під час хімічних реакцій групи атомів часто у незмінному вигляді входять до складу молекул, які утворюються в результаті цих реакцій.*

Значної поваги серед учених теорія радикалів отримала завдяки працям Ю. Лібіха і Ф. Велера, а також експериментальним дослідженням Ж.Б. Дюма і Р. Булея (1806-1835 р.р.). Дюма, використовуючи ідеї теорії радикалів, отримав етилхлорид взаємодією етилену (маслородного газу) з хлороводнем і етилсульфат реакцією етилену з сульфатною кислотою. Дюма і Булей вважали етилен обов'язковою складовою частиною спиртів, естерів і етерів. Цю частину (радикал) складної органічної речовини за пропозицією Берцеліуса назвали **етерином** з формулою  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Таким чином механічно перенесені уявлення теорії радикалів про будову неорганічних речовин і окремих органічних на всі органічні речовини трансформувались в теорію етерину. Згідно теорії етерину, яку в спільній публікації 1832 р. обґрунтували Лібіх і Велер, формули органічних речовин записувались подібно до формул неорганічних сполук:



Лібіх і Велер досліджували реакції і продукти з бензойним альдегідом  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ . У ряді сполук вони виявили спільну групу атомів – радикал і називали його «бензоїлом»:  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{H}$  – водневий бензоїл;  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{Cl}$  – хлорний бензоїл;  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{OH}$  – гідрат оксиду бензоїла;  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{ONa}$  – бензойнонатрієва сіль (за назвами того часу).

Все це давало підстави думати, що природа органічної речовини розгадана і є хімією складних радикалів. Навіть були пропозиції «бензоїл» назвати «проїном» (грец. – початок дня) або «ортрином» (грец. – світанок).



Однак протягом 1834-1845 р.р. хіміки всього світу жваво обговорювали теорію заміщення представлену Ж.Б. Дюма. У 1834 р. він встановив правильний склад хлороформа  $\text{CHCl}_3$  і хлораля  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , пояснюючи їх утворення з позицій заміщення Гідрогену. Особливо дивовижними були реакції заміщення атому Гідрогену на Хлор в молекулі оцтової кислоти з утворенням хлороцтової, дихлороцтової і три хлороцтової кислот. Це явище заміщення атому Гідрогену на атом Хлору у рівних об'ємах (еквівалентах) Дюма розглядав як емпіричний процес, що ґрунтується на загальному законі, названому ним **металепсією** (грец. – обмін). В інших реакціях заміщення Гідрогену відбувалося не тільки на галогени, а й на Оксиген, а точніше два атоми Гідрогену на один Оксигену.

Таким чином, емпірично доведено, що не тільки змінювався сам радикал, але й електропозитивний атом Гідрогену замінювався на електронегативний атом Хлору і це все мало впливало на хімічні властивості сполуки. Такий феномен Берцеліусу та його прибічникам вважалось неймовірним, що спричинило серйозне протистояння теорії заміщення з боку більшості хіміків, для яких дуалістична теорія вважалась непохитною. Дюма висловив версію, що дегідрогенізація приводить до заміщення Гідрогену еквівалентною кількістю діючої речовини. А це вже було підставою для розмежування понять атом і еквівалент. Дюма говорив, що Хлор в продуктах заміщення не може виконувати функції Гідрогена.

Ідея заміщення атому Гідрогену на атоми інших елементів розвивались учнями Дюма, зокрема О. Лораном (1808-1853 р.р.). Праці Лорана стосувались дії хлору на нафталін, маслородний газ, на похідні етилхлориду, фенол, естери. Сам Дюма на основі експериментів висловив думку про утворення продуктів різного типу залежно від вихідних реагентів. Дюма встановив існування першого ряду монокарбонічних кислот – ряду мурашиної кислоти. Він ввів поняття механічного типу і тип спирту, тип ацетату, тип естеру, тип альдегіду, тип кислоти тощо. Наприклад, в метані відбувається поступове заміщення по

одному атому Гідрогену на атом Хлору утворюється наступний ряд типу метану:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ .

Теорія типів Дюма піддавалась критиці з боку інших хіміків, зокрема Жерара, Лорана, Лібіха і Велера, які виборювали для себе пріоритет створення цієї теорії. Як би там насправді не було, треба зауважити, що ідеї Дюма підштовхнули хіміків до ще більш активних дій у боротьбі з ідеєю Берцеліуса про електропозитивну і електронегативну складові молекул речовин (див. параграф 7.4, 7.5.). Ця ідея сформульована Берцеліусом як дуалістична система будови речовин, відповідно до якої, наприклад спирт розглядається як сполука складного радикала побудованого з атомів Карбону, Оксигену і Гідрогену і сполученого з водою. Зусиллями Лорана і Жерара було доведено, що органічні речовини складаються з Карбона, Оксигена, Гідрогена та атомів інших елементів, тим самим утворюючи молекулу. Молекули всіх речовин органічного і мінерального світу побудовані за єдиним унітарним принципом. Тому їх система здобула назву унітарної. Жерар подібні сполуки, які різняться між собою певною групою, наприклад  $n\text{CH}_2$ , назвав **гомологами**, а несхожі між собою, але які можуть бути утворені одна з одної – **гетерологами**. Для жирних кислот він, наприклад, встановив загальну формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  і ввів ряди гомологів як основу для класифікації органічних речовин.

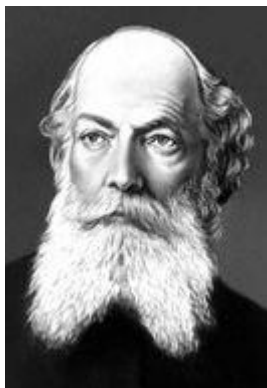
Жерар в підручнику «Курс органічної хімії» (1856 р.) стверджує про існування чотирьох типів речовин, з якими можна порівняти органічні сполуки: тип водню, тип хлоридної кислоти, тип води і тип амоніаку. Наприклад до типу води відносились спирти, карбонові кислоти, етери і естери, ангідриди кислот, альдегіди тощо. До типу амоніаку причисляли аміни, амідни, іміди та інші нітрогеновмісні сполуки.

Закон парних чисел (див.параграф 7.8) сформульований Жераром, став зрозумілим для всіх завдяки розмежуванню в 1846 р. Лораном таких понять як атом, молекула і еквівалент. Результатом наукової співпраці Лорана і Жерара

стала нова система атомної ваги, система позначень, в якій усі формули і всі рівняння хімічних реакцій можна порівняти між собою завдяки визначенню відносної молекулярної маси молекул і розуміння хімічного зв'язку, як зв'язку атомів в молекулах.

Теорія типів виявилась тільки засобом для пояснення деяких аналогій у складі хімічних сполук та їх перетворенні. У наступні роки з 1858 р. до 1865 р. відбувся перехід від унітарної системи Жерара до вчення про структуру органічних сполук Кекуле і Купера.

А.Ф. Кекуле (1829-1896 р.р.) перший, хто не став розглядати утворення молекул через групи атомів або радикали, завдяки яким пишуться формули, а взяв за основу будову самих радикалів та їх сполук. Точкою поліфуркації, тобто вихідним пунктом для пояснення структури органічних сполук, він запропонував природу Карбону. Кекуле скористався введенням Е. Франкландом (1825-1899 р.р.) в 1852р. поняттям «валентності» і вказав на чотирьохвалентність атома Карбону та його кратні зв'язки.



**А.Ф. Кекуле**  
**(1829-1896)**

Німецький хімік-органік. Наукові інтереси були зосереджені в галузі органічного синтезу. Вперше за аналогією з типом води ввів тип сірководню.

Висловив думку про валентність, як ціле число одиниць спорідненості, яким володіє атом. Вказав на «двохосновність» (двовалентність) Сульфуру та Оксигену. Розподілив всі елементи, окрім Карбону, на одно-, дво- та трьохосновні; Карбон відніс до чотирьохосновних елементів.

Запропонував циклічну структурну формулу бензолу, розповсюдивши ти самим теорію хімічної будови Бутлерова на ароматичні сполуки.

Експериментальні роботи Кекуле тісно пов'язані з його теоретичними дослідженнями. З метою перевірки гіпотези про рівноцінність усіх шістьох атомів Гідрогену в бензолі отримав його галоген-, нітро-, аміно- та карбоксипохідні.

Ним було здійснено цикл перетворень кислот: природна яблучна – бромбурштанова – оптично неактивна яблучна. Запропонував методи синтезу тιοфену на основі діетилсульфіду та ангїдриду бурштанової кислоти.

А. Кекуле був президентом Німецького хімічного товариства, одним з організаторів I Міжнародного конгресу хіміків в Карлсруе.

Шотландець А.С. Купер (1831-1892 р.р.), розвиваючи вчення про валентність Карбону, написав, що він не тільки з'єднується з еквівалентною кількістю Гідрогену, Оксигену, Хлору та іншими елементами, а й утворює

ланцюг з двох і більше атомів Карбону. Він прямо вказав на існування в органічних сполуках зв'язку Карбон-Карбон. Для позначення валентності на письмі Купер застосував риски і вказав, що найвища валентність атому Карбона – чотири. Купер пропонував писати формули так:

етиловий спирт

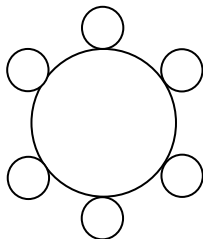
етер

На жаль в цих формулах є зайвим атом Оксигену. Однак, все ж таки можна говорити, що один з варіантів написання графічних структурних формул сучасна органічна хімія вдячна Куперові. Хоча Кекуле ще довгий час користувався теорією типів Жерара, його погляд на природу Карбону і властивість атомів Карбону приєднуватися один до одного багато в чому був подібний до ідей Купера, що й було представлено **теорією зчеплення атомів**. Ця теорія стала основною для розуміння структури органічних сполук.

Суттєвий внесок в розробку теорії зчеплення атомів вніс російський хімік О.М. Бутлеров (1828-1886 р.р.). Він погоджувався з Жераром і Кекуле про неможливість з'ясування положення атомів в середині молекул тому, що поки відсутні відповідні дослідження. однак в  $\text{H}_3\text{-C-C-O-OH}$   $\text{H}_2$   $\text{H}_3\text{-C-C-O-O-C-C-H}_3$   $\text{H}_2$   $\text{H}_2$  фізичні методи своєї праці «Дещо про хімічну структуру тіл» (1861 р.) Бутлеров стверджує, що хімічні властивості тіл обумовлені, головним чином, **хімічним зв'язком** між атомами, який в свою чергу залежить від одиниць їх спорідненості (валентності). Учений називає хімічний зв'язок або взаємозв'язок атомів в складній молекулі **хімічною структурою** як альтернативу назві «механічна структура». Пізніше під хімічною структурою за Бутлеровим розуміли послідовний порядок хімічних зв'язків різних атомів в молекулі.

До хімічної структури Бутлерова Кекуле відносився скептично і говорив, що нічого нового і відмінного від його висловлювань в доповіді Бутлерова на

з'їзді 19 вересня 1861 р. він не почув. Кекуле продовжував дотримуватись думки про те, що запропоновані формули, як наприклад оцтової кислоти, є формулами перетворень, а не їх структури. Тому їх вид сильно нагадував формули органічних речовин з теорії типів Жерара. Дійсно Бутлеров і Кекуле розуміли, що запропоновані графічні формули можуть використовуватись для написання рівнянь процесів, але вони не відбивають внутрішнього впливу атомів, груп атомів один на одного та їх розташування у просторі.



Всі хіміки визнавали ідею Бутлерова про необхідність встановлення хімічної структури органічних сполук. Однак послідовникам теорії типів важко було позбутися старих уявлень і понять про будову речовин. Захоплений ідеєю розробки структурних формул, які повинні внести ясність в будову, І.А. Вюрц (1817-1884 р.р.) запропонував формули дуже схожі з куперівськими. Наприклад, формула етилового спирту  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-H}$ , а етиленгліколю –  $\text{H-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-H}$ .

А. Кекуле вказав на органічні сполуки, в яких кількість зв'язаних одиниць спорідненості (валентності) менше, ніж  $2n+2$ . Е. Ерленмейер (1825-1909 р.р.) назвав такі речовини «ненасиченими» як альтернативу протилежним, насиченим. Хіміків до розуміння подвійного зв'язку між атомами Карбону підштовхнула стаття фізика І. Лошмідта (1821-1895 р.р.), надрукована в 1861 р., в якій він висловив ідею розташування атомів в просторі і подвійного зв'язку між атомами Карбону та представив рисунки графічних формул 131 ароматичної сполуки у вигляді кругів щільно приєднаних один до одного:

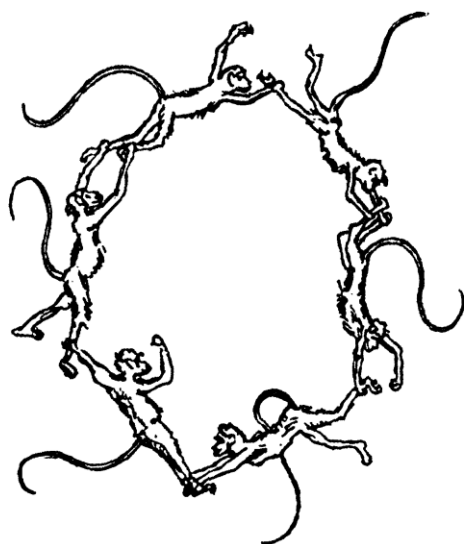
Проте без науково обґрунтованих пояснень з конкретними прикладами речовин з обговоренням їхніх будови і властивостей все це залишалося тільки однією з версій.

У 1862 р. Ерленмейер висунув гіпотезу подвійного зв'язку, яку розвинув Кекуле і поступово перетворив в теорію, підтверджену дослідженнями Бутлерова та його учнями. Зокрема Бутлеров довів, що для пропілену можлива тільки одна формула  $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ , а у ненасичених вуглеводнів не може бути вільних валентностей, там мають місце тільки подвійний або потрійні зв'язки.

До 60-х років XIX ст.. крім речовин з відкритим ланцюгом була відома значна кількість ароматичних сполук – бензена та його похідних. Пояснити їх будову з позицій теорії типів стало неможливим. Внутрішню Рис.43. Жартівливе зображення бензенового кільця. будову ароматичних сполук пояснив Кекуле. В 1865 р. . він опублікував бензенову теорію, яка стала результатом його напружених роздумів протягом тривалого часу.

Цікаво, що історики часто згадують наче б то бензенове кільце виникло

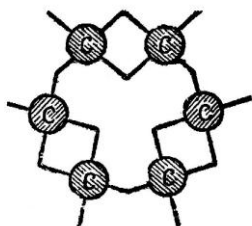
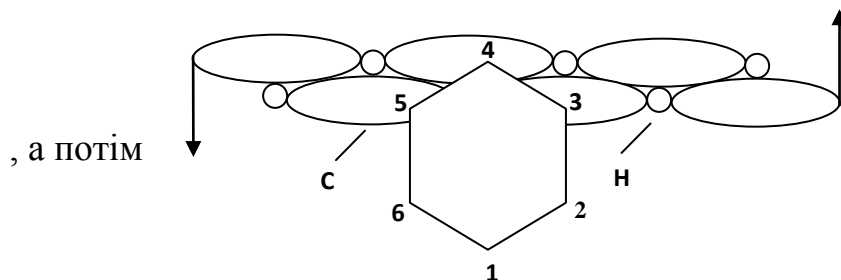
перед очима у Кекуле, коли він дивився на язики полум'я каміну,<sup>34</sup> або з уявлення змії, мавп чи обручки графині Гермиць, яку вбив камердинер<sup>35</sup> та інше. Стаття Кекуле «Про будову ароматичних сполук» була опублікована в бюлетені Паризької Академії з першою структурною формулою бензену:



<sup>34</sup> Штрубе В. Пути развития химии. В 2-х т. – М.: Мир, 1984. Т.2. С. 66.

<sup>35</sup> Манолов К. Великие химики. В 2-х т. – М.: Мир, 1986. Т.2. С.78-103.

Через рік Кекуле запропонував графічну формулу бензену:



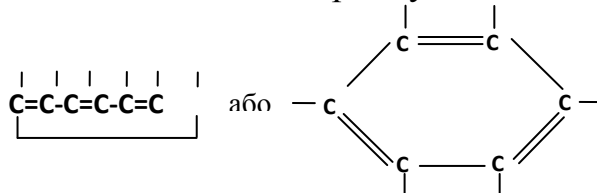
Кекуле пояснює, що валентності атому Карбона можуть насичуватись атомами Гідрогену або групою атомів, які утворюють бічний ланцюг. Тому він пише загальну формулу  $C_6A_6$ , розуміючи під А атоми окремих елементів або групи атомів.

Бензенову теорію А. Кекуле висловив такими трьома положеннями:

1. Усі ароматичні сполуки можуть бути похідними від ядра, що складається з шести атомів Карбону. Простішою сполукою є бензен. Сполуки утворюються шляхом заміщення атомів Гідрогену бензена іншими атомами або їх групами (бічні ланцюги), мають особливий бензеновий характер, і повинні вважатися похідними бензену.

2. Бензен має симетричну конституцію. Кожен атом Карбону зв'язаний з одним атомом Гідрогену в карбонову групу СН.

3. Структура бензенового ядра така, що шість СН-груп з'єднані між собою почерзі однією і двома одиницями валентності, так що утворюється замкнений кільцеподібний ланцюг з 6 атомів Карбону відповідно до схеми



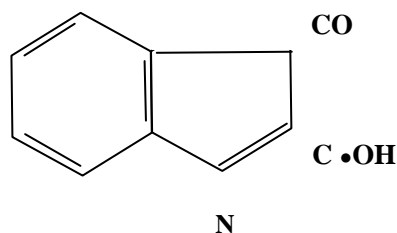
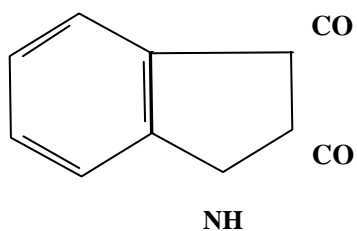
що може виглядати як рівнобічний шестикутник. Четверта валентність атома Карбону в бензені зв'язана з атомом Гідрогену, а у похідних бензена – з іншими групами атомів.

Бензенова теорія позитивно вплинула на дослідження ароматичних речовин і головне, вона дала можливість визначити міцну форму і зміст усього структурно-хімічного напрямку теоретичних уявлень про будову органічних сполук.

З накопиченням фактів про існування органічних речовин з однаковою кількістю атомів і різними властивостями з'явився термін *ізомерії* (грец.: ізос - рівний, мерос - частка). Явище ізомерії пояснювали з точки зору теорії хімічної структури за Бутлеровим і за Кекуле для речовин ароматичного ряду. У 1864 р. О.М. Бутлеров висловив гіпотезу про ізомерію бутану  $C_4H_{10}$ , що підтвердив експериментально в 1866 р. Він довів, що бутан нормальної будови і ізобутан є дві різні речовини з загальною брутто формулою. Таку ізомерію стали називати **скелетною**.

У 1831 р. Й.Я. Берцеліус виділив полімерію і метамерію як види ізомерії. Так триоксиметилен  $(CH_2O)_3$  полімерин формальдегіду  $CH_2O$ , а етиловий спирт мета мерин диметиловому етеру.

У 1885 р. П.К. Лаар (1853-1929 р.р.) висловив думку, що одна й та сама сполука може мати декілька структурних формул, які утворюються завдяки постійному переміщенню атома Гідрогена, завдяки змінам зв'язку у інших атомів. Таке явище він назвав *таутомерією* (грец.: тауто – те саме), як один з видів ізомерії. Це було поясненням поведінки багатьох речовин, що існували наче б то в стані динамічної рівноваги і особливо це стосувалося ізатина, з яким працював А. Байер (1835-1817 р.р.):





лактамна форма

лактимна форма

ізатин

Байер вважав лактамну формулу – псевдоформою, а лактимну – стабільною. Виділити ці форми, як окремі не вдалося ні Байєру, ні Лаару.

Пізніше явище таутомерії досконально досліджувалось багатьма хіміками і є одним з найбільш вивчених.

З 30-х років ХІХ ст.. почали відмічати серед органічних речовин ізомерію, яка не підходила під відомі визначення. Так в 1832 р. Берцеліус вказав на дивну ізомерію виноградної і виннокам'яної кислот, а Л. Пастер (1822-1895 р.р.) в 1848 р. відкрив лівоповоротну винну і мезавинну кислоти, про що пізніше він говорив, як про існування молекулярної асиметрії. Проте засновниками теорії асиметричного атома Карбону є Ж.А. Ле Бель (1847-1930 р.р.) та Я.Г. Вант-Гофф (1852-1911 р.р.). Вант-Гофф вказав на центр тетраедра для асиметричного атома Карбону, коли в його вершинах знаходяться чотири різні атоми або групи. При наявності асиметричного атому Карбону, говорив Вант-Гофф, можливі дві форми стереоізомерів. Якщо асиметричних атомів більше двох, то кількість стереоізомерів зростає ще більше.

**Вальденівське обернення** відкрите в 1891 р. П. Вальденом (1863-1957 р.р.) вказало на існування **оптичних** ізомерів, які утворюються через проміжні продукти під дією певних реагентів. Пізніше було встановлено, що явище оптичної активності може викликатись асиметрією не тільки атома Карбона, а й атомів Сульфуру, Нітрогену, Фосфору, Силіцію та інших.

Й. Вісліценус (1835-1902 р.р.) описав **геометричну** ізомерію на прикладі фумарової та малеїнової, кротонової та ізокротонової, мезаконової та цитраконової кислот. Застосовуючи тлумачення Вант-Гоффа про асиметрію атома Карбону Вісліценус пояснив, чому геометрична ізомерія не викликає оптичної

активності і висловив думку щодо конституції цис- і транс-ізомерів. А. Байер для геометрично ізомерних сполук з подвійним зв'язком або з кільцеподібним сполученням ввів назви цис- і транс-форм.

В цілому вчення про ізомерію, бензенова теорія, поняття про хімічну структуру органічних речовин в кінці XIX ст. створили базис для інтенсифікації експериментальних досліджень в напрямі синтезів штучних речовин – аналогів природи. Синтез органічних речовин почав рости в геометричній прогресії з XIX ст. і до наших днів. У «Довіднику з органічної хімії», запропонованому Ф.Ф. Бейльштейном (1838-1906 р.р.) в 1880-1882 р.р., та який і досі видається у Німеччині, вже зафіксовано понад 20 млн. органічних сполук.

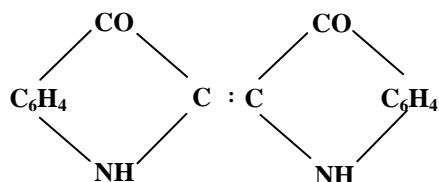
### **9.5. Історія промислових синтезів основних органічних речовин.**

Про перші синтези органічних речовин в хімічних лабораторіях говорилось в параграфі 8. Народжені в лабораторіях функціонуючі хімічні моделі штучних барвників, тканин, пластичних мас, каучуку та іншого особливо інтенсивно почали втілюватися в другій половині XIX і на початку XX століть. Завдяки лабораторним синтезам було налагоджено виробництво барвників мовеїна, фуксина, алізарина. Для синтезу алізарину вихідним продуктом був антрацен. Його окиснювали біхроматом і отримували антрахінон, який реакцією сульфування давав антрахінонсульфоокислоту. Антрахінонсульфоокислоту сплавляли на повітрі з лугом та добували алізарин. Такий синтетичний метод виявився дешевшим за виділення алізарину з коріння краппа. Цей синтез став яскравим успіхом органічної хімії, що спрямувало вчених на дослідження методів добування інших штучних фарбників ідентичних рослинним.

За декілька років до синтезу алізарину дослідженням індиго зайнявся А. Байер. Цей шлях виявився доволі тернистим і тільки в 1883 р. Байеру вдалося проникнути в таємницю будови індиго і представити його формулу:

### Індигодин

Для  
знадобилося 15  
добування  
кислоти, з



промислового випуску індиго  
років. Справа в тому, що  
індиго з ортонітрокоричної  
суміші нітробензальдегіда і

ацетону, з нітрофенілпропіонової кислоти (за Байером) не стали рентабельними у зв'язку із значною ціною на сировину. Увагу промисловців привернув спосіб К. Геймана (1850-1894 р.р.) з Цюриха. Гейман в 1890 р. запропонував добувати індиго шляхом сплавлення фенілглікоколя або фенілглікоколькарбонової кислоти з лугом. Але цей спосіб став рентабельним лише після того, як вдалося дешево з нафталіну виготовляти антранілову кислоту, яка стала сировиною для фенілглікоколя. У 1897-1898 р.р. в Німеччині почали в промислових масштабах виготовляти індиго і продавати пересічному покупцю.

В хімії з'ясували цікавий факт, що похідним індиго був дорогий барвник пурпур, який в давнину добували з равликів Середземного моря (див. параграф 1.1.). У 1909 р. було встановлено, що пурпур є диброміндиго і він ідентичний з синтетичним. Цей барвник є єдиною знайденою в природі органічною сполукою, що містить бром.

На початку ХХ ст.. хіміками винайдені синтетичні барвники нечуттєві до вологи і стійкі до променів яскравого світла, що сприяло їх швидкому розповсюдженню в світі.

Економічна потреба у великій кількості тканин спрямувала експериментальні дослідження хіміків на пошук способів виготовлення штучних матеріалів. В кінці ХІХ ст.. населення країн ще не відчувало дефіцит

вовни, льону, шовку та бавовни. Однак вже велись розробки способу виготовлення штучних волокон. У 1846 р. Х.Ф. Шенбейн (1799-1868 р.р.) відкрив піроксилін (нітроцелюлозу), який добре розчинявся в спиртовоефірній суміші. Через деякий час було показано, що підігрітий розчин піроксиліну в спиртовоефірній суміші утворює в'язку рідину, яку можна пропускати через спеціальні вузькі отвори і витягувати у волокна. Але таке виробництво було небезпечним з причини можливих вибухів розчину нітроцелюлози. У 1883 р. було винайдено спосіб денітрування нітроцелюлозних волокон і це дало можливість з 1891 р. налагодити виробництво нітрошовку.

З 1899 р. в Німеччині розпочався випуск нитчастої целюлози під назвою «блискучий матеріал». Його отримували з целюлози, розчиненій в аміачному розчині купрум(II) гідроксиду, який фільтрували та пропускали через філь'єри і утворені нитки осаджували в розчині сульфатної кислоти або її солей в спеціальних ваннах.

Запропонований в 1865 р. паризьким хіміком П. Шутценбергером (1827-1897 р.р.) спосіб добування ацетилцелюлози став в 1913 р. основним методом промислового виробництва ацетатного шовку, який виявився стійким до вогню.

Хіміки-технологи розробили метод механічної мацерації пластин целюлози на нитчасті шматочки після їх витримання певний час у розчині натрій гідроксиду з масовою долею 0,18. Потім на шматочки целюлози діяли карбон сульфідом і отримували натрієву сіль ксантогената целюлози з торговою назвою віскоза. Отриману сироподібну сіль очищували і пропускали через філь'єри, а утворені волокна осаджували в середовищі солей сульфатної кислоти.

З целюлози виготовляли нитки, плівку, відомі нам під назвою целофан, геліоціль та інші.

В другій половині XIX ст.. з суміші нітроцелюлози етанолу, камфори і касторової олії було добуто ксилоніт, а з суміші динітроцелюлози і камфори отримано целулоїд. З целулоїду виготовляли пластмасові побутові вироби.

Наступною пластмасою був галаліт, який видобували полімеризацією казеїну з формальдегідом. Галаліт використовувався для виготовлення штучного бурштину, коралів, черепахового панциру, слонової кістки тощо.

Виробництво бакелітової смоли для електро- і радіопромисловості зобов'язане А. Байєру, який в 1872 р. добув цю речовину взаємодією альдегідів з фенолом. Свою назву «бакеліт» отримав від автора Лео Хендрика Бекеланда, який науково оцінив реакцію Байєра з синтезу смоли і довів цей процес до виробничої стадії. Сьогодні бакеліт називають резолом.

Ще одним важливим напрямом розвитку хімічної промисловості було виготовлення синтетичного каучуку. Цьому сприяв стрімкий ріст потреб в першу чергу зростаючого випуску автомобілів в Сполучених Штатах і Європі.

Вважають, що вперше аналізувати хімічний склад каучука почав ще в 1761 р. хімік з Парижу П.Ж. Макер (1718-1784 р.р.). Починаючи з 1768 р., в хімічних лабораторіях стали використовувати каучукові пробки, з'єднувальні шланги та інше. З 1823 р. люди познайомились з вологонепроникаючими накидками, плащами, взуттям. А коли в 1839 р. був відкритий спосіб гарячої вулканізації каучука, то з 1846 р. розпочалось виготовлення формованих гумових виробів. З 1888 р. було розпочато виробництво велосипедних, а через два роки і автомобільних пневматичних гумових шин. Авторами цього винаходу стали шотландці Дж.Б. Данлоп і його син.

Однак виготовлення гумових виробів здійснювалось з природного каучуку, якого вже не вистачало для зростаючих потреб фабрик взуття, одягу та авто- і велошин. Тому хіміки згадали перші результати сухої перегонки каучука 30-х років XIX ст.. Тоді була отримана рідина «фарадеїн» з температурою кипіння від 33<sup>0</sup> до 40<sup>0</sup>С. «Фарадеїн» походить від прізвища Фарадея, який вперше добув суміш рідин з каучуку в 1861-1862 р.р.

Г. Вільямс піролізом природного каучука при 32<sup>0</sup>С виділив чистий 2-метил-бута1,3-дієн і назвав його **ізопреном**. В. Тільдену (1842-1926 р.р.) таким же способом вдалося добути ізопрен зі скипидару та інших терпенів.

З диметилаллену дією бромідної кислоти з наступним нагріванням із спиртовим розчином калій гідроксиду В.М. Іпатьєв (1867-1952 р.р.) вперше в 1896 р. здійснив синтез штучного ізопрену.

У 1899 р. І.Л. Кондаков (1857-1931 р.р.), учень О.М. Бутлерова, в лабораторних умовах каталітичною полімеризацією диметилбутадієна добув каучукоподібну речовину. Він встановив здатність дієнів із спряженою системою зв'язку до полімеризації з утворенням каучуків.

Наступні синтези ізопрену з ацетону, кальцій карбиду, ізоамілового та інших спиртів для промисловців мали тільки комерційний інтерес. Здійснювався пошук дешевої вихідної сировини і найбільш технологічного методу промислового виробництва каучуку. Були дві основні пропозиції: видобування з нафтових вуглеводнів або з речовин, отриманих з рослинних продуктів. Ізопрен з вуглеводнів з карбоновим скелетом від C<sub>3</sub> до C<sub>5</sub> почали видобувати для виготовлення бутилкаучуку в США в 1941 р. А до цього в 30-х роках ХХ ст. в промисловості пріоритетними процесами були два: перший – синтез хлоропрена і його полімеризація в **дюпрен**; другий – добування бутадієна з наступною полімеризацією в синтетичний каучук **бун**. Другий спосіб було впроваджено спочатку в Радянському Союзі, а потім Німеччині. В Радянському Союзі перші кілограми синтетичного каучуку добути в 1927 р. С.В. Лебедевим (1874-1934 р.р.) в Ленінграді. Свої перші спроби отримати каучук Лебедев здійснив в 1908-1909 р.р. в Петербурзі термopolімеризацією вуглеводнів з двома подвійними зв'язками. Цей напрям він розробляв із своїми однодумцями протягом двох буремних десятиліть і в 1932 р. в Ярославлі (Росія) було введено в дію перший в світі завод з виробництва синтетичного каучуку, з якого почали виготовляти вітчизняні шини для автомобілів. У Німеччині такий

завод почав працювати в 1936 р., де каучук отримували кополімеризацією бутадієна зі стиролом або з акрилонітрилом. За методом Лебедева етиловий спирт, отриманий з рослин, піддавали водночас каталітичній дегідрогенізації дегідратації з виходом бутадієна до 25% від сировини. За своїми властивостями штучні каучуки стали значно кращими в експлуатації ніж природний і швидко просувалися на ринок, де з них виготовляли гумові вироби різного призначення.

Наступною важливою галуззю, в якій дослідження органічної хімії привели до розвитку багатотонажної промисловості, стало виробництво лікарських препаратів. З часів Парацельса хімія ще так ніколи не стояла близько до фармакології, як в кінці XIX на початку XX ст. Перший крок у синтезі штучних ліків зробив професор фармакології з Берліну О. Лібрейх (1839-1908 р.р.), який в 1896 р. ввів в медичну практику хлоральгідрат – снодійний засіб, у вигляді безбарвних кристалів з характерним гострим запахом. Однак, згадаємо лише ті синтези, які стали предметом технічного виробництва і застосування в медицині.

Значних успіхів досягли хіміки у синтезі групи жарознижувальних хімічних засобів. Довгий час за основу брали хінін, який застосовували проти лихоманки при захворюванні малярією. В результаті досліджень хімічних процесів, що є основою синтезу хініну з хіноліну, були отримані О. Фішером (1852-1932 р.р.) тетрагідрометилортооксихінолін (каїрін) і З.Г. Скраупом (1850-1910 р.р.) тетрагідрохінолінанізол (таллін). Особливо важливим відкриттям став метод добування антипірина Л. Кнорром (1859-1921 р.р.) в 1883 р. Антипірин виявився не тільки засобом проти лихоманки, але й проти невралгії. Разом з антипірином стали виробляти пірамідон (діаметиламіноантипірин), який синтезував в 1896 р. В. Філене. Спостереження хіміків за тим, що анілін, окиснений в параположенні, стає неотруйним для людини, дозволили добути протилихоманковий засіб ацетилпараамінофенетол або фенацетин.

Також відомо, що фенол та його похідні мають сильні антисептичні властивості. Ці властивості треба було застосовувати медикам для того, щоб боротися зі шкідливими мікроорганізмами в середині людського тіла. Але безпосередньо для внутрішнього прийому фенол, як отруту, використовувати було неможливо. І хіміки розпочали досліджувати методи синтезу аспірину, похідної речовини саліцилової кислоти, яку виготовляли з фенолу. З саліцилової кислоти отримують і салол – естер фенола  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOC}_6\text{H}_5$ . Ці відкриття зробив М. Ненцкій (1847-1901 р.р.), що працював в Санкт-Петербурзі.

Серед сечогінних і збуджувальних препаратів почали виготовляти теобромін і теофілін та інші.

Знаючи дію алкалоїда кокаїна на організм людини, хіміки намагалися виготовити подібну речовину для анестезії при хірургічних операціях. В ході цих досліджень були синтезовані речовини для анестезії м'язових тканин новокаїн, ейкаїн, голокаїн, стоваїн, аліпін та інші. Ці відкриття зроблені в кінці XIX ст.. хіміками Е. Таубером, А. Айнгорном (1857-1917 р.р.) та іншими. У 1879 р. К. Фальберг (1850-1909 р.р.) та Іра Ремзен відкрили сахарин, що знайшов використання як в медицині, так і в харчовій промисловості. Він є імідом ортосульфобензойної кислоти і відповідно нічого спільного із звичайними солодкими речовинами не має, хоча в 500 разів солодший за цукор. Сьогодні використання сахарину у харчовій промисловості заборонено.

На початку XX ст.. дослідження препаратів антимікробної дії привели до появи ліків з арсенових сполук бензенового ряду проти сонної хвороби сальварсана в 1910 р. і неосальварсана в 1911 р. від сифілісу.

Всіх органічних речовин, які зберігали здоров'я людині і тваринам, і збільшували та покращували добробут людства, не перелічити.

Минуло одне століття, як дослідження органічних сполук почали здійснюватись у форматі промислових проектів, а хімікам на початку XX



століття вдалося відкрити більше 150000 органічних сполук, кількість яких і далі збільшувалась щоденно.

△ **До скарбнички:**

\* Прочитайте уривок статті «Про ізодибутілен, один з видозмін октилену» (Журнал Русского химического общества, 1877, №9, с.38-76) О.М. Бутлерова, зробіть висновок про яку ізомерію пише автор і наведіть приклад такої ізомерії.

«Слід вважати, що в суміші третинного спирту з розбавленою сульфатною кислотою вже і при нормальній температурі перебуває деяка кількість вуглеводню, утвореного розпадом. Ми тут маємо дещо подібне до того, що винайдене Вісліценусом для концентрованих розчинів молочної кислоти, Бертоло – для розчинів солей і т.ін. При нормальній температурі хімічній рівновазі в суміші відповідає мала кількість вуглеводню поруч з великою кількістю [третинного] алкоголю...; при підвищеній температурі, навпаки, рівновага встановлюється при великій кількості вуглеводню і малій – алкоголю. Якби ж умови були такі, що, по-перше, сполучення продуктів дисоціації вело до утворення не первинного спирту, а його ізомеру, і якби ж, по-друге, цей ізомер, в свою чергу, за існуючих умов піддавався до певної міри дисоціації, то в суміші знаходились би, разом з вуглеводнем, два ізомерні спирти. Мислимо, що і без присутності посередника – реагента, яким тут є сульфатна кислота, частинки деяких речовин, внаслідок постійного розкладання і сполучення продуктів за новим порядком, постійно ізомеризуються, переходячи від однієї видозміни в іншу – і навпаки... У великій більшості випадків ми маємо справу з речовинами, в газуватій або рідкій масі яких за нормальних умов хімічній рівновазі відповідає присутність частинок однієї відомої певної хімічної будови у безкінечно – великому числі, ніж частинки інших будов, ізомерних з першою, але напевно, що в деяких випадках можна зустріти і такі тіла, маса яких постійно включає в значній кількості ізомерні частинки різної хімічної будови, -

частинки, постійно «конкуруючі» між собою, що перегруповуються взаємно з однієї будови в іншу».<sup>36</sup>

? Питання до самоперевірки:

1. Поясніть, чому органічна хімія відокремилась як наука від фізики значно раніше, ніж неорганічна?
2. В чому сутність віталістичної теорії?
3. Синтези яких речовин довели хибність віталістичної теорії?
4. Яку роль зіграв кількісний аналіз органічних речовин у проникненні учених в таємницю будови органічних сполук?
5. Розкрийте еволюцію теорій будови органічних речовин, зв'язавши їх з іменами Дюма, Жерара, Кекуле, Бутлерова та інших.
6. Що мав на увазі О.М. Бутлеров під терміном «хімічна структура» органічної сполуки?
7. Опишіть основні лабораторні синтези органічних речовин, що були покладені в основу промислових виробництв необхідних людині речовин.

Δ Коли був відкритий спосіб гарячої вулканізації каучуку і в чому полягає його сутність? Як впливає вулканізація на властивості каучуку? Який продукт є результатом вулканізації? Запишіть хімізм процесу вулканізації.

■ Скористайтесь інформацією розділу 9 і заповніть таблицю хронології синтезів органічних речовин, вказавши рік і авторів.

№ п/п	Назва органічної речовини	Рік відкриття	Автори

<sup>36</sup>Бутлеров А.М. Соч.: в 2 т. / А.М. Бутлеров. – М.: Изд-во АПН СССР, 1953. Т.1: Теоретические и экспериментальные работы по химии. – С.343.

## РОЗДІЛ 10

Після вивчення розділу ви будете знати:

- прізвища фундаторів хімічних шкіл в Україні;
- науковий внесок хіміків України в скарбницю світової науки;
- наукові зв'язки хімічних шкіл України.

### ? Пригадайте:

- 1) досягнення хіміків у галузях технічної і пневматичної хімії;
- 2) сутність кисневої теорії Лавуазьє;
- 3) символіку хімічних елементів і основні положення атомістики XIX ст.;
- 4) вчення про періодичність XIX ст.;
- 5) історію розвитку органічної хімії.

### Розвиток хімічних шкіл в Україні.

*Наука необхідна народу. Країна, яка її не розвиває, неодмінно перетворюється у колонію.*  
Ф. Жоліо-Кюрі.

Створення наукових хімічних центрів на території України стимулювалося розвитком промисловості, транспорту, будівництва, які ставали споживачами продуктів металургії, галургії, підприємств переробки сировини тваринного і рослинного походження та інше. Першими такими центрами стали університети Харкова, Києва, Одеси, Львова, представники яких виконали цінні дослідження в галузі неорганічної, органічної, фізичної хімії.

#### 10.1. Харківська школа хіміків.

Розвиток хімічної школи в Україні пов'язаний із створенням в 1804 р. Харківського університету, хоча офіційне відкриття датується жовтнем 1805 р., засновником якого був відомий просвітитель, державний діяч і природодослідник у галузі хімії Василь Назарович Каразін (1773-1842 р.р.). Він

досліджував різні способи промислового добування селітри і розробив її отримання з відходів виробництва вина. Така технологія виявилась на той час економічно найвигіднішою. В хімічній технології ним реалізувалась ідея постійного використання теплоти за рахунок внутрішніх потенційних можливостей хімічного виробництва. Технічні розробки економної витрати деревини як палива зберегли не один гектар лісу, а відомий «снаряд Каразіна» дозволяв використовувати теплоту пари киплячої рідини як безперервний процес, що вдвічі зменшувало витрати вугілля. Сьогодні Харківський національний університет носить ім'я В.Н. Каразіна.

Школа науковців-хіміків зародилася завдяки активній діяльності першого професора хімії Харківського університету Фердинанда Гізе (1781-1821 р.р.), який спочатку читав курс технічної хімії, а потім почав викладати органічну хімію за власною системою і мав на це певне право. До Харкова Ф. Гізе приїхав з Відня і зайняв посаду ад'юнкта. У 1811 р. його обрано ординарним професором після чого він очолив кафедру хімії. Гізе опублікував у Лейпцигу в 1811 р. наукове видання «Хімія рослинних і тваринних речовин», в якому в



*В. Каразин*

основу класифікації органічних речовин поклав типи хімічних реакцій, умови їх протікання та інші характеристики. Через два роки професором Гізе надруковано перший з п'яти томів енциклопедичного видання «Всеобщая химия для учащих и учащихся», який містив довідковий, навчальний матеріал та методичні поради і рекомендації. В ньому викладені загальні питання про фізичні і хімічні властивості речовин, їх взаємодію, поняття про газу, неметали, як горючі речовини тощо. В 1814 р. вийшли другий том про метали і третій про оксиди і кислоти. Четвертий том надруковано наступного року під Рис. 43. В.Н. Каразін. назвою «Про солі». Заключний том опубліковано в 1817 р., в якому

описано властивості сировини для добування речовин у промисловості та окремі виробництва.

У своїй капітальній праці Ф. Гізе детально описує уявлення К. Бертолле про спорідненість хімічних речовин і вважає, що її мірою є хімічна маса як добуток сили спорідненості речовини на її кількість. Він дав характеристику усім законам загальної хімії, відомим на той час і виступав проти думки К. Бертолле про взаємодію речовин у будь-яких пропорціях. Гізе розглядає не тільки теоретичні уявлення хіміків про форми існування хімічної речовини у вигляді атомів і молекул, а й їх взаємодію, виявлення фізичних властивостей газів і твердих речовин, приділяє увагу сучасним на той час електрохімічним уявленням Г. Деві та Й. Берцеліуса, наголошує на тому, що багатократність спостережень в експериментальній частині пізнання хімії є ґрунтом для інтерпретації результатів і роздумів про них. П'ятитомне видання довгий час використовувалось науковцями як довідковий і методичний посібник хоча й було громіздким для студентства, що спонукало інших учених до написання нових книг. Це був підручник О.О. Іовського (1796-1875 р.р.), який працював в Москві, і особливо підручник Г.І. Гесса (1802-1850 р.р.) під назвою «Основи чистої хімії» (1831 р.), текст якого було викладено грамотною науковою мовою, доступною для легкого засвоєння студентами.

За часів роботи в Харківському університеті до переїзду в Дерпт (1814), зараз Тарту (Естонія), Ф. Гізе написав більше 20 робіт переважно з аналітичної хімії і фармації. Він провів і описав фізико-хімічні дослідження мінеральної і лікувальної глини та води, розробив методику аналізу розчинів солей натрій сульфата, феррум сульфата, а також економічний спосіб добування і очищення калійної селітри.

З 1814 р. до 1847 р. кафедри хімії і технології переживали нелегкі часи пошуку кваліфікованих викладачів. З 1847 р. курс хімії почав читати О.І. Ходнев (1818-1883 р.р.), який навчався у Г.І. Гесса у Головному педагогічному

інституті (м. Петербург). Більшу частину курсу складав матеріал органічної хімії. Це не дивно, бо його дослідження були присвячені вивченню пектинової і мета-пектинової кислот. Він довів, що склад пектину не є ідентичним складу пектинової кислоти, яка дає середні і основні солі, також показав її присутність в овочах у зв'язаному стані з основами. Свої дослідження Ходнев узагальнив у докторській дисертації «Про сполучення мінеральної і органічної хімії в єдине ціле» (1848 р.).



**О.І. Ходнев (1818-1883)**

О.І. Ходнев закінчив Головний педагогічний інститут в Петербурзі, де навчався у академіка Г.І. Гесса. З 1847 р. почав читати курс хімії в Харківському університеті. Досліджував хімічні властивості пектина, пектинової та метапектинової кислот.

В книзі «Каталітичні явища» О.І. Ходнев доводить, що в хімічних процесах немає присутності «чудернацьких» сил, прискорюючих утворення продуктів реакції. Все це відбувається як хімічні каталітичні явища, природу яких можна пояснити вивчивши їх та властивості реагентів – учасників процесу. Так, дію платини при взаємодії кисню і водню, Ходнев пояснював утворенням шару платини, що був подібний до утвореної речовини. Таким чином він пояснював і процес перетворення крохмалю у виноградний цукор, в якому сульфатна кислота виступала каталізатором.

О.І. Ходневим написані книги «Курс фізіологічної хімії» (1847 р.), «Курс технічної хімії» (1856 р.), за якими він читав лекції і якими користувалися викладачі кафедри і студенти.

Значного розквіту харківська школа науковців набула з моменту активної організаторської діяльності Миколи Миколайовича Бекетова (1827-1911 р.р.).



Він увійшов в історію як фізико-хімік, який став засновником фізико-хімічного відділення на фізико-хімічному факультеті Харківського університету. В 1858 р. Бекетов здійснив наукове відрядження до Західної Європи, де він відвідував лекції Р. Бунзена, Ф. Велера, А. Сент-клер Девіля та інших, вивчав організацію дослідницької діяльності науковців.

В лабораторії Ж. Дюма він виконав роботу, результати якої виклав в статті «Про дію водню під різним тиском на деякі металічні розчини» (1859 р.). М.М. Бекетов встановив, Рис.44. М.М. Бекетов. що газуватий водень витискує, наприклад срібло і ртуть з розчинів їх солей, а дія водню залежить від двох факторів – тиску водню і концентрації розчину. В цьому ж році Бекетов провів додаткові дослідження, отримав результати і в доповіді 11 березня 1859 р. на засіданні Паризького хімічного товариства «Про деякі явища відновлення» повідомив про витискування металічного барію з розчину його кисневої сполуки дією металічного алюмінію. Ці перші успіхи молодого вченого визначили його подальший шлях в науці і напрям розвитку харківської школи хіміків. Вершиною експериментальних робіт Бекетова став узагальнений висновок оформлений у вигляді докторської дисертації «Дослідження явищ витиснення одних елементів іншими», яку було надруковано в 1865 р. Учений встановив, що на кількість теплоти, що виділяється при утворенні хімічної сполуки та її міцність, має вплив значення величин еквівалентів реагуючих речовин. Пізніше Бекетов встановив існування можливості припинення реакції розчинення метала в кислоті шляхом підвищення тиску водню, що призводить до зміщення рівноваги в бік зворотної реакції. Відвідування і власна робота в лабораторіях, в яких виконувалась перевірка гіпотез, підтверджувались або народжувались теорії, упевнили Бекетова в тому, що досягнення європейських хіміків залежать від поєднання викладання і пізнання хімічної науки з

самостійними дослідженнями. Після вивчення закордонного досвіду Бекетов вніс корективи в свою педагогічну і наукову діяльність. Для створення умов для самостійних досліджень на межі фізики і хімії потрібні були не тільки відповідні лабораторії, відібраний зміст фізико-хімічних знань, виділення фізичної хімії в окрему навчальну дисципліну, а й згуртування навколо себе учених-однодумців. В доповідній записці до керівництва про необхідність відкриття фізико-хімічного відділення, поданій у 1864 р., Бекетов писав про постійне укріплення міжнаукових зв'язків фізики і хімії, початок яких закладено Лавуазьє, Гей-Люссаком, Дюма, Деві, Гремом, Мітчерліхом, Бунзеном та іншими, про предмет дослідження, який не може здолати самостійно фізика або тільки хімія.

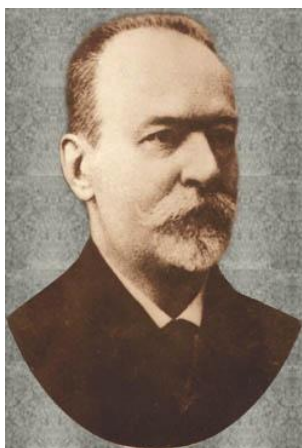
Прохання було підтримано і відкрите відділення проіснувало під керівництвом Бекетова до 1884 р. Вчений особисто розробив і читав не тільки провідний курс фізичної хімії, а й спеціальні курси за цим напрямом: «Фізико-хімія», «Теоретична хімія», «Термофото- і електрохімія», «Вправи з досліджень різних хіміко-аналітичних і фізико-хімічних питань» та інші. Першим спецкурсом, започаткованим у 1869 р., став курс практичного спрямування «Аналіз газів, визначення питомої ваги пари і інші спеціальні вправи», який багато в чому повторював бачене в лабораторіях Західної Європи. Саме цей курс став опорним для розробки інших, які разом з провідним курсом фізичної хімії втілили ідею Бекетова системного підходу до дослідження і вивчення властивостей речовин різного агрегатного стану, емісійних спектрів сполук, хімічних дій електричного струму, питань дисоціації, термохімії тощо.

З кінця 70-х до середини 90-х років XIX ст.. М.М. Бекетов провів експериментальні дослідження стійкості кисневих сполук лужних металів за допомогою термохімічних вимірювань теплоти утворення оксидів і теплоти їх гідратації. Застосовуючи водень як відновник, він з оксидів лужних металів раз за разом добуває чисті натрій, калій, літій, рубідій і цезій. Серія цих робіт,



теоретичне обґрунтування застосування алюмінію як відновника інших металів, були покладені в основу метода алюмотермії, який в 1898 р. детально описав Г. Гольдшмідт. Вчені вдячні Бекетову за дослідження властивостей натрій оксиду і особливо термохімічні розрахунки його взаємодії з карбон діоксидом. Він показав, що під час нагрівання натрій оксиду в атмосфері вуглекислого газу, відбувалося яскраве розжарювання оксиду і швидке поглинання ним вуглекислого газу. Бекетов отримав мурашину кислоту прямою дією водню на натрій або калій гідрокарбонат.

За ці дослідження в 1880 р. Петербурзька Академія наук нагородила М.М. Бекетова премією імені М.В. Ломоносова. Така висока нагорода стала стимулом в подальшій праці не тільки для Бекетова, але й для його учнів, наукова діяльність яких головним чином здійснювалась в галузі проблем фізичної хімії. Крім того, Бекетов зробив значний внесок в популяризацію досягнень



вітчизняних хіміків, написавши статті про значення періодичної системи Д.І. Менделєєва і про перетворення хімічних елементів, в яких він висунув гіпотезу про синтез одних елементів з інших простіших елементів.

До харківської школи хіміків належали учні М.М. Бекетова, серед яких слід назвати прізвища П.Д. Хрущова (1849-1909 р.р.), О.П. Ельтекова (1846-1894 р.р.), І.П. Осипова (1855-1918 р.р.), В.Ф. Тимофєєва (1858-1923 р.р.), Є.І. Орлова (1865-1944 р.р.) та інші. Так, Павло Дмитрович Хрущов, після закінчення Дерптського університету, розпочав наукову і викладацьку діяльність приват-доцентом в Харківському університеті, вивчаючи різноманітні питання фізичної хімії. Результати досліджень він виклав у багатьох статтях і монографії «Вступ до вивчення хімічних рівноваг», надрукованій в 1894 р. в Харкові, а потім Рис. 43. П.Д. Хрущов. перекладеній французькою мовою. За наукові досягнення П.Д. Хрущов в 1890 р. отримав

ступінь доктора хімії за сукупністю наукових праць. В Харкові він став фундатором хімічної термодинаміки, яку в лекціях розкривав через призму математичних формул і нових фізико-хімічних понять.

Не менш цікавий випадок у науковому світі стався з іншим представником школи М.М. Бекетова – з Олександром Павловичем Ельтековим, якому на захисті магістерської дисертації «Матеріали з питання про молекулярні переміщення між вуглеводнями ряду етилену і між насиченими спиртами» в Харківському університеті зразу було присуджено ступінь доктора хімії. Одне з видатних досягнень Ельтекова, як хіміка-органіка, є відкриття реакції метилування олефінів метил йодидом з використанням твердого каталізатора плюмбум оксида. У наступні роки удосконалення процесів метилування олефінів за способом Ельтекова дало можливість розробити синтез вуглеводнів з розгалуженим ланцюгом, що використовувались для збільшення октанового числа пального для бензинових двигунів. О.П. Ельтекова справедливо вважали видатним хіміком, який розвивав хімічну науку в Україні в бутлервському напрямі.

Іван Павлович Осипов відомий представник школи Бекетова, який виріс від студента Харківського університета до професора, а згодом директора Харківського технологічного інституту. Дослідження Осипова теплоти горіння органічних сполук, проведених в кінці 80-х на початку 90-х років XIX ст., стали відомими науковій спільноті далеко за межами Харківського університету. В своїх лекціях з курсів про принципи теоретичної хімії і про явища дисоціації та вчення про спорідненість Осипов наводив приклади останніх досягнень хімічної науки і інтерпретації результатів власних експериментів.

Зародження наукової органічної хімії та її розквіт приходить на XIX ст. і не дивно, що саме в цей час в багатьох університетах Європи і зокрема в Харкові проводиться цикл експериментальних досліджень в цій галузі. Так, значний внесок в справу вивчення органічних розчинників зробив український

хімік-органік, випускник фізико-хімічного відділення Харківського університету Володимир Федорович Тимофєєв, який вже в 20-х роках ХХ ст. організував Український інститут прикладної хімії в м. Харкові. Більшість досліджень Тимофєєва присвячені з'ясуванню питань розчинення речовин в органічних розчинниках і визначенню теплоти утворення безводних розчинів, про що систематизовано і узагальнено в його монографії. В певному сенсі роботи Тимофєєва за цим напрямом займають чільне місце у світовій науці поруч з працями Арреніуса, Менделєєва, Каблукова, Кистяковського про фізико-хімічні процеси розчинення речовин. Його науковий інтерес був особливо стійким до досліджень хімізма процесу розчинення. Відданим своїм науковим інтересам В.Ф. Тимофєєв залишався і тоді, коли він керував Українським інститутом прикладної хімії. Вчений справедливо визнавав провідним значення хімізму в процесі утворення розчинів.

Помітний слід в науці залишив Єгор Іванович Орлов, який хоч і не належав до школи Бекетова, але працював в Харківському технологічному інституті. Він був учнем В.В. Марковникова і свою діяльність присвятив синтезу вуглеводнів, формальдегіду тощо. В свій час він розробив спосіб добування формальдегіду з метанолу з використанням мідного каталізатора в присутності кисню. Перше в Росії підприємство з виробництва формаліну було побудовано і почало діяти завдяки керівництву Є.І. Орлова. Працюючи в Харкові, він в 1913 р. опублікував монографію про дослідження в галузі кінетики хімічних процесів, яку доповнили і перевидали у 1936 р. В ній розглядалася велика кількість каталітичних реакцій, що застосовувались в багатьох виробництвах хімічної промисловості. Хімічна інформація монографії була цінною для викладачів хімічних факультетів і молодих науковців того часу.

Треба згадати праці М. Ізмайлова (1907-1961 р.р.) з теорії електролітичної дисоціації кислот і основ. В Харківському університеті працювали відомі на весь світ представник фізіологічної хімії О. Данилевський (1838-1923 р.р.) і

біохімік О. Палладін (1885-1972 р.р.). Перший підручник з фізіологічної хімії О. Ходнєва (1818-1883 р.р.) було видано Харківським університетом в 1847 р. Саме в Харківському медичному інституті на базі кафедри біохімії, якою вже керував О. Палладін, в 1925р. було розпочато організацію Інститута біохімії, який виокремився як науково-дослідний заклад в 1932 р. у Києві.

На початку ХХ ст.. значно посилились наукові зв'язки між дослідними інститутами і кафедрами університетів України. Тому не дивно, що зародження наукових центрів відбувалося не в тих містах, де вони існують зараз.

## **10.2. Київська школа хіміків.**

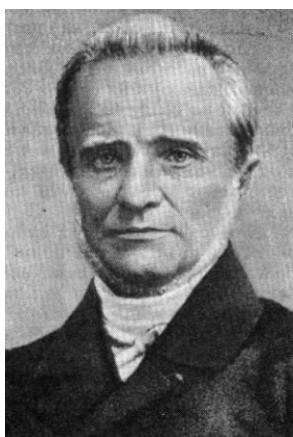
Київська школа хіміків свій початок бере з 1834 р., коли було відкрито Університет і ще більше розквітла з моменту відкриття в 1898 р. Політехнічного інституту. Славу київській школі принесли такі відомі імена хіміків, як Г.М. Фонберг (1801-1891 р.р.), П.П. Алексєєв (1840-1891 р.р.), О.І. Базаров (1845-1907 р.р.), М.А. Бунге (1842-1914 р.р.), С.М. Реформатський (1860-1934 р.р.), М.І. Коновалов (1858-1906 р.р.), А.В. Думанський (1880-1967 р.р.) та інші.

З днем відкриття Київського університету фактично почалось створення і поступове оснащення реактивами і приладами хімічної лабораторії, на що з самого початку не було виділено коштів. Кадровий склад хіміків формувався повільно, що пов'язано також з браком коштів на платню професорсько-викладацькому і допоміжному персоналу. Питаннями не тільки організації кафедри, а й навчального процесу займався кандидат філософії, член-кореспондент Варшавської спілки аматорів науки Степан Федорович Зенович (1779-1856 р.р.). Він читав курс органічної хімії з 1834 р. по 1839 р., в першому розділі якого розкривав питання про речовини рослинного походження (смоли, вуглеводи, барвники, кислоти, олію тощо), що застосовувались у виробництві барвників, мила, в процесах бродіння та інше. В другому розділі курсу розглядались речовини тваринного походження. Технологію виробництва

свічок, фарби, клеїв, шкірних виробів студенти засвоювали в лабораторіях під керівництвом С.Ф. Зеновича. Одним з головних підручників для підготовки лекційного матеріалу у Зеновича був підручник Г.І. Гесса «Основи чистої хімії».

Значний внесок у розбудову кафедри хімії зробив Гнат Матвійович Фонберг, який очолював її в 1840 р. Він був майстром читання лекцій з демонстрацією хімічних дослідів, націлених на реалізацію принципу зв'язку теорії з життям. Фонберг ввів обов'язковим правилом використання демонстраційних експериментів професорами на лекціях і головне виконання практичних вправ в хімічних лабораторіях студентами під час лабораторних занять. Причому ці досліді з речовинами він проводив на функціонально-подібних моделях процесів, що впроваджені у виробництво цукру, металів, фарб, мила тощо. Його лабораторія була прикладом втілення нових досягнень хімії в практику про це він не одноразово в своїх публічних лекціях нагадував промисловцям. Він говорив, що прогрес техніки залежить від результатів наукових досягнень, які народжуються в університетських лабораторіях.

Хоча хімічна лабораторія з кімнат для дослідів і підсобних приміщень була побудована в 1847-1848 р.р., на жаль, лабораторні і практичні заняття із студентами в них розпочали проводити тільки в 1863 р., що пояснюється недостатнім обладнанням лабораторій до цього часу. Викладачам кафедри хімії і студентам-хімікам був відомий тритомний посібник Г.М. Фонберга з неорганічної хімії «Хімія в застосуванні до мистецтв і ремесел», виданий польською мовою у 1827-1829 р.р. На підставі методичних матеріалів цього посібника на кафедрі було написано чимало курсових робіт. Цим посібником цікавились вчені і підприємці.



**I.M. Фонберг (1801-1891)**

I.M. Фонберг хімію почав вивчати у Віленському університеті у професора О. Снядецького. У 1822 р. його прийнято на кафедру хімії Київського університету, а в 1826 р. призначено ад'юнктом. У 1829 р. I.M. Фонберга обрано професором по кафедрі хімії. У 1834 р. він захистив ступінь доктора медицини.

У другій половині XIX ст.. в університеті органічну і аналітичну хімію на кафедрі хімії читав випускник Київського університету Г.А. Чугаєвич (дати його життя на жаль не відомі), науковий інтерес якого спочатку був в галузі органічної хімії, але потім він деякий час проводив дослідження з хімічної технології, кафедру якої очолив в 1859 р. Вважається, що його гіпотеза про ізомерію і багатформність молекул, які залежать від просторової будови і розташування атомів в молекулі, заслуговує на увагу як істориків хімії, так і вчених, що досліджують цю тему. Також Чугаєвич проводив експерименти з дослідження залежності властивостей розчинів цукрів від їх концентрації, розпочав розробляти метод синтеза анілінових барвників. З його надрукованих праць історикам відома лише робота «Про ізомерію і поліморфність», що вийшла в Одесі в 1850 р., а його магістерська дисертація «Про алкоголі, ефіри та альдегіди» так і не була опублікована. Як організатор навчального процесу Чугаєвич створив умови для проведення практичних занять в технічній лабораторії.

З ім'ям Дмитра Миколайовича Абашева (1820-1880 р.р.) розвиток кафедри хімії пов'язаний на час з 1858 р. до 1862 р., коли він був завідувачем. Цей період присвячений термохімії розчинів. Ним було встановлено, що при змішуванні рідин температура розчину може збільшуватись, а може і знижуватись. Абашев дослідив сорок п'ять рідких сумішей з двох рідин і встановив, що розчинність

зростає з підвищенням температури. Наступні дослідження збільшили число рідкісних речовин, з якими працював Абашев, що дозволило зробити вагомі висновки, які було узагальнено і представлено в докторській дисертації «Про теплові явища, що виявляються при з'єднанні рідин» в 1868 р.

Проблемами хімії в Київському університеті переймалися з часів його відкриття, але особливо це проявилось після будівництва хімічної лабораторії. В ній виконувалися роботи з органічної, неорганічної, аналітичної хімії. Так, І.А. Тютчев (1834-1893 р.р.) кілька років присвятив дослідженню питань кристалографії і агрохімії. До Академії наук на здобуття Демідовської премії Тютчев у 1862 р. представив працю «Вступ до вивчення кристалографії». Питанням кристалографії присвячена його докторська дисертація «Про хімічну формулу везувіана» (1867 р.), в якій він встановив відношення між основними компонентами цього мінерала. Формулу везувіана він вивів на основі теорії типів Жерара. В Києві Тютчев опублікував першу частину підручника «Початкові основи мінеральної хімії».

Захоплення науковою діяльністю та власний приклад майстра хімічного експерименту, талант наукового керівника сприяли утворенню групи студентів навколо Тютчева, котрі виконали серйозні наукові роботи. Серед цих студентів був і М.А. Бунге, який опублікував статтю «Про дію амальгами натрію на металічні солі» (1865 р.). Однак найбільш активні дослідження велись в галузі органічної хімії і особливо це почалося з появою на кафедрі хімії Петра Петровича Алексеєва, якому доручили читати органічну хімію і який став одним з активних учасників будівництва нової лабораторії. Її відкрили в 1873 р. П.П. Алексеєва історики хімії вважають засновником школи хіміків-органіків в Києві. Він є автором способу добування азоксита гідразобензену відновленням азобензену амальгамою натрію у лужному спиртовому розчині. Алексеєв розглядав азосполуки як самостійну групу речовин відмінну від амінів і нітросполук. Він видав оригінальні підручники з органічної хімії, якими

користувалися викладачі, студенти і вчені закордонних університетів. Один з них був високо оцінений самим С. Канніццаро, який вважав, що такий підручник знаменує настання нової ери у вивченні хімічних речовин.

З 1875 р. протягом десяти років в «Київських університетських відомостях» за безпосередньою участю П.П. Алексеєва друкувався щорічний огляд публікацій з хімії науковців Європи. Алексеєв знав потреби виробників України і Росії, і зробив чудовий переклад твору В. Отто з німецької мови про технологію виготовлення оцтової кислоти, масла, цукру, продуктів крохмалю та іншого, що було надруковано в Санкт-Петербурзі для практичних цілей підприємців.

Висококласним експериментатором з органічної хімії був Ф.М. Гарнич-Гарницький (1834-1892 р.р.), який займався синтезом бензойної і коричної кислот, розробляв способи добування органічних сполук з елементів карбонатної кислоти. Цікаво, що відомий усім хімік Олександр Іванович Базаров (1845-1907 р.р.), який захистив у Лейпцигу дисертацію на ступінь доктора філософії (1869 р.) про добування сечовини з вуглекислого газу і аміаку за рівнянням:



довгий час працював в університеті м. Києва. Тут він отримав ступінь магістра (1871 р.) і доктора (1874 р.) за дослідження нітрогеновмісних сполук, флуорборатної кислоти та її солей.

Всесвітньо визнаною постаттю Київської школи хіміків був Микола Андрійович Бунге, чудовий фахівець в галузі технічної хімії. Завдяки діяльності Бунге в університетській лабораторії вперше в Росії проводились аналізи світильного газу і харчової води, яку у великій кількості за запропонованими ним способом очищували у великих містах. Крім цього, Бунге продовжив традиції хіміків-органіків і довів, що нітрозилхлорид можна ефективно використовувати у синтезі нітрозосполук, чим в 1874 р. скористався Адольф



Байер, отримавши таким чином нітрозобензен. Значний внесок Бунге зробив в електрохімії, дослідивши, що спирти, меркаптани та інші органічні сполуки подібні до типу води, розкладаються електричним струмом у водних розчинах до водню на катоді і залишку на аноді. Його двотомне видання «Хімічної технології» було корисним для майбутніх інженерів, технологів цукрового виробництва та у справі виготовлення вина на півдні України. Для студентів М.А. Бунге підготував частину неорганічної хімії – оригінального підручника «Курс хімічної технології», який довгий час мав попит в університетах і політехнічних інститутах.

В історії київської школи хіміків цікавими виявилися роки кінця XIX початку XX століть. У 1891 р. завідувачем кафедри органічної хімії в університеті обрано С.М. Реформатського, який був вихованцем казанської школи органіків і за короткий термін підготував велику кількість учнів, разом з якими працював у напрямі синтезу складних ефірів і особливо  $\beta$ -гідрооксикислот та їх похідних. У 1887 р. С.М. Реформатський провів синтез етерів  $\beta$ -гідрооксикарбонових кислот взаємодією альдегідів (кетонів) з етерами  $\alpha$ -галогенкарбонових кислот у присутності металічного цинку. Цей синтез увійшов до скарбнички світової хімічної науки під назвою «реакція Реформатського».

Київська школа хіміків значно зросла з моменту введення в дію Політехнічного інституту і особливо його хімічних лабораторій. Політехнічний інститут, одним з ініціаторів організації якого був М.А. Бунге, готував спеціалістів для промисловості, серед яких весь час зростала потреба в хіміках-технологах. Під керівництвом М.І. Коновалова (1858-1906 р.р.) було розпочато дослідження нафти, похідних нафтенів, хоча деякий час він продовжував дослідження нітросполук, започатковані ним ще в Москві. В органічній хімії відома реакція Коновалова, яка покладена в основу метода нітрування насичених вуглеводнів. Один з учнів М.І. Коновалова Антон Володимирович

Думанський є фундатором вітчизняної школи з колоїдної хімії. Він сам закінчив Політехнічний інститут і під керівництвом М.І. Коновалова виконав першу наукову роботу «Про колоїдне срібло», з доповіддю про яку виступив на засіданні відділення хімії Київського товариства природознавців. Думанський побудував першу вітчизняну лабораторію колоїдної хімії в 1940 р. і провів разом із співробітниками серію досліджень умов утворення і осадження колоїдних систем. Він вперше в 1907 р. застосував ультрацентрифугу для визначення розмірів колоїдних частинок.

Політехнічний інститут м. Києва дав науковому світові хіміків ім'я В.О. Плотнікова (1873-1947 р.р.), відомого фізхіміка, який разом із своїми учнями зробив суттєвий внесок в розв'язання проблем електрохімії неводних розчинів. З 1921 р. В.О. Плотніков став першим директором новоствореного Інституту загальної та неорганічної хімії.

У ХХ ст. в Києві були створені: Інститут органічної хімії (1939 р.), що досліджує фосфорорганічні сполуки, елементоорганічні ізоціанати, гербіциди, фізіологічно активні речовини, барвники моделювання технологічних процесів органічного синтезу тощо; Інститут газу (1949 р.), науковці якого досліджують методи переробки вуглеводневих газів, використання горючих газів у промисловості, автоматизацію їх переробки; Інститут хімії високомолекулярних сполук (1958 р.), в якому вивчають фізичні і хімічні властивості полімерів, кінетику і механізми полімеризації, здійснюється синтез селективних йонообмінників, досліджуються механізми і кінетика міграційної полімеризації, закономірності перетворення поліуретанів на еластомери, синтетичні волокна та інше; Інститут колоїдної хімії та хімії води (1967 р.), перед яким стоїть завдання з теоретичних та експериментальних досліджень в галузі колоїдної хімії, фізико-хімічних властивостей природних сорбентів, колоїдних металів та хімії очищення води.

Інститут органічної хімії АН України довгий час очолював відомий на весь світ хімік-органік, випускник Харківського університету Андрій Іванович Кіпріанов (1896-1972 р.р.). Після закінчення університету Кіпріанов працював в ньому, продовжуючи дослідження кафедри хімії з вивчення властивостей органічних сполук у світлі теоретичних новацій того часу. Тому історики хімії справедливо вважають А.І. Кіпріанова одним з перших учених хімії, хто застосував електронну теорію будови органічних сполук для пояснення залежностей властивостей від їхньої структури. Після Харкова Кіпріанов працював в Київському університеті де розпочав роботу із синтезу барвників. Вже в інституті органічної хімії на підставі багатьох результатів експериментальних випробувань він розробив теорію забарвлення органічних барвників, синтез яких здійснюється на підприємствах країни та зарубіжжя.

М.В. Ломоносов був правий, коли говорив, що хімія широко простягає руки свої у справи людські. Тому не дивно, що окремі питання хімії розв'язуються в нехімічних інститутах Академії Наук України в м. Києві. Наприклад, досліди над синтезом та будовою боридів, карбідів, силіцидів, нітридів та сульфідів деяких рідкісних та рідкісноземельних елементів ведуться в Інституті проблем матеріалознавства. Інститут механіки АН України досліджує фізичні властивості полімерів. Проблеми геохімії, засновником якої був В.І. Вернадський (1863-1945 р.р.), що розпочав з 1919 р. вивчати склад різних мінералів та закономірності їх поширення в земній корі, тепер досліджують в Інституті геології АН України, зокрема геохімію інертних газів, Скандію та Германію.

Як бачимо, заснована ще в ХІХ ст. київська школа хіміків квітне і в ХХІ ст.. і є відомою в усьому світі своїми досягненнями, що втілені в біохімії, хімії металів, нанотехнології, ракетобудуванні тощо.

### **10.3. Одеська хімічна школа.**

Новоросійський університет в м. Одесі було відкрито в травні 1865 р. Проте зародження наукової школи хіміків відбулося на 20-25 років раніше в стінах Ришельєвського ліцею, де саме зараз і розташовано хімічний факультет Одеського Національного університету ім.І. Мечнікова. Ще в 1839 р. в Ришельєвському ліцеї при активній участі професора хімії Христиана Гассгагена було засновано хімічний кабінет, який мав не аби яке оснащення. В ньому налічувалось 4 печі, близько 300 пристроїв і апаратів, 753 препарати та 623 одиниці скляного і порцелянового посуду. Таке оснащення дало можливість Д.І. Менделєєву, якого перевели на посаду старшого вчителя в листопаді 1855 р. з Сімферополя до Одеси, виконати фізико-хімічні дослідження для магістерської дисертації «Питомі об'єми», захищену в 1856 р. Менш ніж за рік праці в гімназії при Ришельєвському ліцеї Менделєєв за пропозицією директора пише проект нової програми та кабінету природничих наук і приймає активну участь в його реалізації, а саме у придбанні гербаріїв, опудал, хімічних препаратів і приладів. Ці матеріально-технічні засоби і засоби наочності стали в нагоді у навчанні студентів природничого відділення фізико-математичного факультету новоствореного університету.

Господарська діяльність півдня України вимагала від науки розв'язання багатьох проблем. В середині XIX ст. в Одесі відкриваються лакофарбне і керосинове виробництва, розв'язуються питання галургії. Так вивченням хімічного складу розсолів Куяльницького і Хаджибейського лиманів біля Одеси задовго до М.С. Курнакова (1860-1941 р.р.) займався професор Х. Гассгаген.

Хімічний кабінет став прообразом хімічної лабораторії, засновником якої був Микола Миколайович Соколов (1826-1877 р.р.) – випускник Петербурзького університету. За шість років (1865-1871 р.р.) завідування кафедрою хімії Новоросійського університету він обладнав першокласну хімічну лабораторію, в якій працювали В.В. Марковніков (1837-1904 р.р.), О.А. Веріго (1837-1905 р.р.), В.М. Петрієв (Петріашвілі) (1845-1908 р.р.), П.Г.

Меліков (Мелікішвілі) (1850-1927 р.р.), М.Д. Зелінський (1861-1953 р.р.), П.І. Петренко-Критченко (1866-1944 р.р.) та інші відомі на весь світ учені-хіміки.

Олександр Андрійович Веріго після захисту магістерської дисертації «Азобензид та його гомологи» був обраний на конкурсній основі доцентом кафедри хімії Новоросійського університету, а з 1873 р. – завідувачем хімічної лабораторії. Він розробив метод добування азобензену дією амальгами натрію на нітробензен. Завдяки цьому методу було отримано азотолуол, азоксилол та інші азобарвники. Цей метод було покладено в основу добування азосполук реакцією прямого приєднання до азобензену. Його роботи продовжив учень Василь Мойсейович Петрієв, який став професором технічної хімії Новоросійського університету, а в 1907-1908 р.р. був ректором.

Перші роботи В.М. Петрієва присвячені добуванню пара-азотолуола окисненням азосполук до азооксисполук. Наступні дослідження присвячені моно- і діоксималоновим кислотам. До Петрієва хіміки не вірили в існування органічної сполуки, в якій один атом Карбону може бути зв'язаний з двома гідроксильними групами. Він розвіяв цей міф своїми експериментальними дослідженнями, що й захистив в докторській дисертації (1877 р.).

У 1888 р. Петрієв опублікував роботу про вивчення реакцій подвійних розкладів між оксидами та їх гідратами і нітратами та хлоридами різних металів. Праці в галузі фізичної хімії дозволили зробити висновок, що оксиди металів та їх гідрати вступають в реакцію подвійного розкладу і витискують метал з солей тим більше, чим атомна маса металу оксидів менше у порівнянні з атомною масою метала солей. Продовжуючи досліди з реакціями подвійного розкладу, Петрієв досліджує вплив молекулярної маси кислот на швидкість таких реакцій.

Випускник природничого відділення фізико-математичного факультету Новоросійського університету 1873 р. Петро Григорович Меліков до 1917 р. працював в ньому на кафедрах агрономічної, а потім чистої хімії. Цей час він

присвятив вивченню акрилової кислоти та її гомологів: кротонової, ізокротонової, тиглінової, ангелікової, двоосновної цитраконової. Помічниками у нього були його учні – М.Д. Зелінський, П.І. Петренко-Критченко та інші.

З кінця 90-х років XIX ст.. П.Г. Меліков разом з Л.В. Писаржевським (1874-1938 р.р.) розпочав дослідження пероксидних сполук. Протягом двох років (1898-1900) вони вивчали багаточисельні пероксиди металів, надкислот та їх солей і встановили структуру пероксидів металів  $\text{Na} - \text{O} - \text{O} - \text{Na}$  і вказали на існування надпероксидних сполук.

Вченими вперше було отримано амоній пероксид  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ . Меліков і Писаржевський довели, що при дії розчинів лугів і гідроген пероксиду на відповідні кислотні пероксиди утворюються похідні борної, вольфрамової, молібденової, титанової, ванадієвої, ніобійової кислот. В цілому було вивчено більше сорока пероксидних сполук, що дало змогу вивести правило

Рис.44.Л.В.Писаржевський. відповідно якому, збільшення атомної маси атому центрального елемента приводить до збільшення стійкості надкислот та їх солей, також збільшується їх основність, а метаформи переходять в орто- і піроформи. Ці дослідження були доповнені Писаржевським вивченням термохімічних явищ пероксидів цирконію, церію і торію. Він довів, що теплота утворення торій пероксиду значно більше теплоти утворення цирконій пероксиду. Праці Мелікова і Писаржевського показали, що в межах певної групи періодичної системи із збільшенням атомної маси елемента, який утворює пероксидну сполуку, збільшується і її міцність.



Фактично серія досліджень Мелікова та Писаржевського з пероксидними сполуками стала основою формування нового наукового напрямку – хімії пероксидних сполук. Результати їх експериментів з пероксидами металів високо оцінив Д.І. Менделєєв як вітчизняних вчених, що укріпили віру в періодичний

закон. «Безперечно, що схожі елементи дуже часто дають і схожі пероксиди, і вивчення пероксидів, як показали дослідження Пиччині, Мелікова, Писаржевського та ін., укріплює періодичну систему елементів» - відмітив автор «Основ хімії»<sup>37</sup>.

У 1900 р. за цикл праць із пероксидами Петербурзькою Академією наук П.Г. Мелікову і Л.В. Писаржевському було призначено премію імені М.В. Ломоносова. У 1902 р. Л.В. Писаржевський опублікував капітальну працю «Пероксиди і надкислоти» з новішими результатами дослідів з пероксидами церію, цирконію, торію, урану та про методи вивчення їх будови.

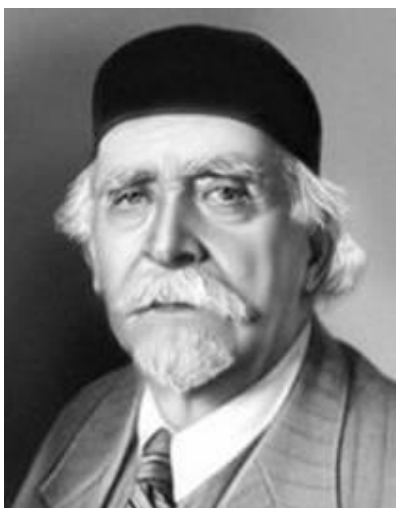
Випускники Новоросійського університету М.Д. Зелінський і П.І. Петренко-Критченко, які навчалися у О.А. Веріго і П.Г. Мелікова, стали відомими хіміками-органіками як в Росії, так і в усьому світі. М.Д. Зелінський є перший провідник ідеї стереохімії серед російських хіміків. Його докторська дисертація «Дослідження явищ стереоізомерії серед насичених вуглеродистих сполук» сприяла розвитку теорії хімічної будови, розв'язанню питань будови різних кислот янтарного, глутарового, адипінового і пімелінового ряду. Слава фахівця в галузі стереохімії, а також рекомендація М.О. Меншуткіна (1842-1907 р.р.), який сам досліджував вплив ізомерії спиртів і органічних кислот на швидкість утворення естерів, сприяли М.Д. Зелінському в балотуванні, а потім і очолювані посади завідувача кафедри органічної і аналітичної хімії Московського університету, що звільнилася з виходом на пенсію В.В. Марковнікова.

---

<sup>37</sup> Менделеев Д.И. Основы химии: В 2-х т. – Т.2. – М. – Л.: ГОНТИ хим. лит-ры, 1947. – С. 381.

М.Д. Зелінський певний час працював у напрямі розвитку теоретичних уявлень органічного каталізу. В Москві продовжив роботу з синтезу органічних сполук, розробив метод добування бензену з ацетилену, досліджував природний склад нафти і продукти її переробки, вивчав хімію амінокислот і білків, є автором винаходу протигазу з вугільним адсорбентом.

М.Д. Зелінський вважав значною подією створення теорії хімічної будови органічних речовин і з пошаною ставився до праць О.М. Бутлерова та його учнів.



Дослідження впливу заміщення реакції вуглецевих сполук і вивчення тетрагідропіронових сполук П.І. Петренко-Критченка стали гідним продовженням праць одеської школи хіміків-органіків.

Рис. 45. М.Д. Зелінський. Хімічний центр, створений в Новоросійському університеті, з його міцним науковим потенціалом визначив подальшу долю розвитку органічної, неорганічної і фізичної хімії на теренах України.

Так, з 1913 р. по 1934 р. Л.В. Писаржевський почав працювати в м. Дніпропетровську, де заснував в 1927 р. Інститут фізичної хімії і своїми працями заклав основу розвитку електронної теорії хімічного каталізу. Саме його роботи було продовжено у таких напрямів, як гетерогенний каталіз, каталітичне гідрування, каталізатори різних промислових процесів, електронні теорії каталізу, каталізатори і механізми окиснення олефінів, теорії хроматографічного аналізу газів, рідко фазного каталізу, синтезу сорбентів на основі силікатів і алюмінатів та інших. У 1944 р. Інститут фізичної хімії було переведено до м. Київ, а в 1966 р. в м. Донецьк відкрито його відділення фізико-органічної хімії, де вивчаються механізми та кінетика органічних реакцій.



У ХХ ст.. славетні традиції Одеського університету продовжував Олексій Всеволодович Богатський (1929-1983 р.р.), випускник університету, в якому розпочав діяльність в галузі стереохімії. Пізніше О.В. Богатський був директором Фізико-хімічного інституту АН України, в якому його наукові дослідження відносились до синтезу гетероциклічних сполук та їх конформаційного аналізу.



**П.І. Петренко-Критченко  
(1866-1944)**

П.І. Петренко-Критченко закінчив Новоросійський університет, учень П.Г. Мелікішвілі. Досліджував властивості стереоізомерних тигля нової та ангелікової кислот у порівнянні з властивостями стереоізомерних кротонової та ізокронової кислот. Вивчав палладій сульфід, основи газового та спектрального аналізів.



**В.Д. Богатський (1888-1950)**

В.Д. Богатський закінчив Одеський університет в 1910 р. і під керівництвом П.І. Петренко-Критченка вивчав швидкість етерифікації різних спиртів, із своїми учнями Богатський синтезував антрахінон з бензену і фосгену, досліджував вплив ультразвуку на хімічні процеси, явище ацетилювання арилів.

Одеська школа хіміків широко представлена на сторінках підручників прізвищами учених та результатами їх наукових праць.

#### **10.4. Львівська хімічна школа.**

Одним з найстаріших вищих навчальних закладів України є Львівський університет, заснований в 1661 р., якому в 1940 р. присвоєно ім'я Івана Франка. Університет пройшов складний шлях через терни політичних, соціальних негараздів, територіального перерозподілу українських земель та інше. Його вчені жили і творили в умовах феодальної Польщі (до 1772 р.), Австро-Угорської імперії (до 1916 р.), буржуазної Польщі (до 1939 р.).

Після об'єднання українських земель (1939 р.) університет почав працювати в умовах радянської влади. Також в цей час Львівська технічна академія, що заснована в 1844 р., була реорганізована у політехнічний інститут, в якому з 1937 р. виокремлено хіміко-технологічний факультет і факультет технології органічних речовин. Але це ХХ століття, а хімія, як наука, в університеті зайняла своє гідне місце з кінця ХVІІІ ст., коли виникли практичні пріоритети регіонального характеру.

Запровадження курсу хімії в Львівському університеті пов'язане з реформою освіти 1784 р. Першим професором хімії у Львівському університеті був Б.Шиверек (1742-1807р.р.), доктор медицини. У цьому університеті він заснував хімічну лабораторію, у якій досліджував властивості мінеральних вод Прикарпаття, що мало на той час значний практичний інтерес, особливо для медицини.

Львівський університет відновив свою діяльність як самостійний навчальний заклад у 1817 р. У 1851 р. було створено кафедру хімії, до складу якої входили професор, асистент і лаборант. На базі цієї кафедри згодом було організовано хімічний факультет. Керівниками кафедри хімії були Ф.Плесс (1851-1855р.р.), Л.Пебаль (1857-1865р.р.), Е.Ліннеманн (1866-1871р.р.).

Викладання хімії розпочалося в листопаді 1851 р. для студентів філософського факультету, які готувалися як викладачі для середніх навчальних закладів. Спочатку з хімії читалися лише лекції, які поступово почали

супроводжуватися демонстрацією дослідів, а згодом були введені й лабораторні роботи для студентів.

Започаткував хімічну лабораторію професор Ф.Плесс. У 1851 р. для цієї лабораторії було відведено приміщення і закуплено у Відні хімічний посуд, реактиви і матеріали. Відкрилася лабораторія восени 1853 р.

Наукові дослідження хіміків Львівського університету до початку ХХ ст. були зосереджені в основному в галузі органічної хімії. Це було пов'язано з тим, що у другій половині ХІХ ст. в Галичині почали бурхливо розвиватись нафтова і газова промисловість, хімічна переробка нафти і природного газу.

У 1872 р. кафедру хімії очолив професор Б.Радзишевський (1838-1914 р.р.), випускник Московського університету, діяльність якого у Львівському університеті протягом 38 років дала змогу значно піднести рівень вивчення хімії та проведення наукових досліджень. Завдяки його зусиллям у 1894 р. відкрився спеціально побудований хімічний корпус, а в липні 1895 р. відбулася реорганізація кафедри хімії, яка полягала у створенні двох окремих кафедр — органічної хімії, якою керував Б.Радзишевський, та неорганічної хімії, керівником якої призначили професора Б.Ляховича, випускника Львівського університету й учня Б.Радзишевського.

У цей період основними напрямками наукових робіт з хімії у Львівському університеті були прикладні дослідження лікувальних і мінеральних вод Прикарпаття в Моршині, Трускавці, Немирові, вивчення нафти та озокериту, нафталанових сполук тощо.

Значний внесок Б.Радзишевський зробив і в підготовку наукових кадрів, серед його учнів професори С.Опольський, К.Клінг, Б.Ляхович, Ю.Шрамм.

Після смерті Б.Ляховича у 1905 р. кафедру неорганічної хімії очолив С.Толочко, який читав студентам лекції з неорганічної хімії, аналітичної хімії та електрохімії. Згодом були введені також курси фізичної хімії, хімічної кінетики, фотохімії, кристалографії, фармацевтичної хімії. Підручник з неорганічної хімії

професора С.Толочка за роки його життя перевидавався вісім разів. Наукові дослідження С.Толочка зосереджувалися в основному в галузі фізичної хімії, що сприяло становленню окремої наукової школи у Львові, результати досліджень якої мали велике практичне значення для розвитку продуктивних сил краю.

Продовжуючи наукові традиції попередніх років, львівська школа хіміків зробила вагомий внесок в хімію оксидів олефінів у другій половині ХХ ст.. Так, оригінальні дослідження у цій галузі розпочав М.С. Маліновський на основі своїх експериментів, результати яких узагальнені в докторській дисертації «Про реакції оксидів олефінів» (1943 р.). Разом з Б.М. Моригановим він досліджував можливість добування гетероциклічних речовин безпосередньо з оксидів олефінів. Ними було доведено, що так можна добути пиридин, тіофен, індол.

В цей час у Львівському політехнічному інституті на кафедрі органічної хімії і технології органічного синтезу почали проводити серію дослідів з синтезу різних пероксидних сполук. В останні роки ХХ ст.. систематично вивчали алкільні пероксидні сполуки та їх застосування як ініціаторів емульсійної полімеризації у добуванні синтетичних канчуків, пластмас, синтетичного волокна тощо.

#### △ До скарбнички:

\*3 1950 р. на кафедрі органічної хімії Чернівецького державного університету професор А.В. Домбровський проводив науково-дослідницькі роботи у галузі хімії ненасичених сполук. Були вивчені реакції моно- і диненасичених сполук з комплексом діоксана з бромом і сірчанам ангідридом. Показано, що діоксандибромід  $C_4H_8O_2 \cdot Br_2$  є специфічним і м'яким бромуючим реагентом, який кількісно приєднує бром за кратними зв'язками. Діоксансульфотриоксид  $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$ , що відноситься до ацидофобних сульфуючих реагентів, сульфує такі спряжені дієни, як дивініл, ізопрен, діізопропеніл і хлоропрен, а також стирол і камфен, утворюючи вінілзаміщені сульфокислоти.

Самі сульфокислоти та їх калієві, натрієві і барієві солі доволі стійкі і легко розчиняються у воді. Отримані різні похідні ненасичених жирних і жирно-ароматичних сульфокислот, що мають кратні зв'язки.

Знайдіть в підручнику Домбровського А.В. «Органічна хімія» матеріал, присвячений питанням органічного синтезу зазначеним в уривку.

? Питання до самоперевірки:

1. Чому Харківський університет носить ім'я В.Н. Каразіна?
2. В чому заслуга Ф. Гізе?
3. Який внесок у розвиток хімії зробив О.І. Ходнев?
4. Чому вважається, що харківська школа хіміків розквітла за часів діяльності М.М. Бекетова?
5. Яких учнів М.М. Бекетова ви знаєте? Яких досягнень вони досягли, працюючи в Харківському університеті?
6. Кого з вчених відносять до київської школи хіміків?
7. Який внесок у розбудову кафедри хімії зробив Г.М. Фонберг?
8. В чому проявили себе послідовники Фонберга, як керівники, науковці і організатори наукової і навчальної роботи з хімії?
9. Хто був першим науковим керівником у М.А. Бунге?
10. Який внесок у розквіт київської школи хіміків зробив Політехнічний інститут? Хто перший причетний до цього?
11. Які напрями наукової діяльності київських науково-дослідних і навчальних закладів утворилися у ХХ столітті?
- 12.3 якого навчального закладу відбулося зародження Одеського університету?
13. Хто з хіміків працював в Одеському університеті?
14. Які напрями в хімії розробляли в Одеському університеті?
15. Чиї прізвища з хіміків, які працювали в Одеському університеті, можна зустріти на сторінках шкільних підручників з хімії?

16. Коли було засновано Львівський університет і які були політичні та економічні умови його розвитку?

17. Хто з хіміків зробив славу Львівському університету?

18. Які існують підстави, щоб говорити про львівську школу хіміків?

Δ Запишіть рівняння реакцій Коновалова і вкажіть умови її перебігу.

Δ Спосіб добування сечовини за Базаровим використовується в промисловості. Хоча в підручниках з органічної хімії пишуть, що синтез сечовини провів вперше Ф. Велер. Чи не суперечать ці факти один одному? Як пояснити цей феномен з огляду на історію розвитку хімічної науки?

■ Заповніть таблицю по графах:

№ п/п	Науковий центр України	Прізвища учених-хіміків	Стислі відомості про галузь діяльності
1.	Київ		
2.	Харків		
3.	Одеса		
4.	Львів		