

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЧЕРНІГІВСЬКИЙ КОЛЕГІУМ»  
імені Т.Г.ШЕВЧЕНКА

## ІСТОРІЯ ХІМІЇ: КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ ТА ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИК ПОСІБНИК



Чернігів - 2025

УДК 54(091)(072)

Укладач:

Бондар Олена Сергіївна, кандидат технічних наук, доцент кафедри фізики та астрономії Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка

**Бондар О.С.**

**I-90** Історія хімії. Навчально-методичний посібник для студентів спеціальностей Хімія та Середня освіта (Хімія) / укладач: Бондар О.С. Чернігів: НУЧК, 2025. 170 с.

*Затверджено вченою радою природничо-математичного факультету Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка. Протокол № 12 від 27.05. 2024 р.*

**Рецензенти:**

кандидат фармацевтичних наук, доцент кафедри хімії, технологій та фармації Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка, доцент **Янченко Віктор Олексійович;**

кандидат хімічних наук, доцент кафедри доцент кафедри хімії та фармації Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя, доцент **Олег Вадимович Москаленко.**

Посібник складено для здобувачів освіти, які навчаються за освітньо-професійною програмою Хімія та Середня освіта (Хімія). Запропоновано необхідний теоретичний матеріал для вивчення основних етапів розвитку хімічної науки, питання до обговорення на семінарських заняттях та тестові питання для контролю знань. Посібник також буде корисний вчителям хімії, учням старших класів природничого профілю закладів загальної середньої освіти та всім, хто цікавиться історією науки.

© О.С. Бондар, 2025

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
Лекція 1. ПРЕДАЛХІМІЧНИЙ ПЕРІОД.....	11
1.1. Ремісничча хімія в доантичний і античний періоди.....	11
1.2. Антична натурфілософія.....	13
1.3. Античний атомізм.....	18
1.4. Загальні риси античної натурфілософії.....	20
Лекція 2. АЛХІМІЧНИЙ ПЕРІОД.....	25
2.1. Олександрійська алхімія.....	25
2.2. Арабська алхімія.....	29
2.3. Європейська алхімія.....	33
2.4. Ятрохімія і технічна хімія.....	37
Лекція 3. ПЕРІОД СТАНОВЛЕННЯ.....	43
3.1. Експериментальне природознавство XVII століття.....	43
3.2. Роберт Бойль і виникнення наукової хімії.....	45
3.3. Теорія флогістону.....	47
3.4. Киснева теорія горіння.....	50
3.5. Хімічна революція.....	53
Лекція 4. ПЕРІОД КІЛЬКІСНИХ ЗАКОНІВ (АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТЕОРІЇ).....	58
4.1. Стехіометрія.....	58
4.2. Атомістична теорія Дальтона.....	59
4.3. Проблема визначення атомних мас.....	61
4.4. Електрохімічні теорії.....	67
Лекція 5. ПЕРІОД КЛАСИЧНОЇ ХІМІЇ. ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	73
5.1. Систематизація елементів. Періодичний закон.....	73
5.2. Розвиток періодичного закону.....	79
Лекція 6. СТРУКТУРНА ХІМІЯ.....	84
6.1. Виникнення структурної хімії.....	84

6.2. Створення теорій структурної хімії.....	85
6.3. Розвиток графічного зображення валентності і хімічного зв'язку.....	93
6.4. Стереохімія.....	98
6.5. Координаційна хімія.....	100
Лекція 7. ВЧЕННЯ ПРО ХІМІЧНИЙ ПРОЦЕС - ФІЗИЧНА ХІМІЯ.....	105
7.1. Термохімія.....	105
7.2. Термодинаміка.....	109
7.3. Хімічна рівновага.....	112
7.4. Хімічна кінетика.....	115
7.5. Каталіз.....	117
7.6. Вчення про розчини.....	119
Лекція 8. ХІМІЯ ХХ СТОЛІТТЯ.....	125
8.1. Подільність "неподільного".....	125
8.2. Моделі будови атома.....	132
8.3. Уявлення про природу хімічного зв'язку.....	138
8.4. Квантова хімія.....	142
Лекція. 9 РОЗВИТОК ХІМІЧНОЇ НАУКИ В УКРАЇНІ.....	151
9.1. Донауковий період розвитку хімічних знань на території України.....	151
9.2. Дослідження із загальної та неорганічної хімії в Україні.....	153
9.3. Відкриття українських хіміків в сфері органічної хімії.....	156
9.4. Розвиток біохімії в Україні.....	160
9.5. Дослідження із колоїдної, аналітичної хімії та хімічної технології.....	163
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	170

## ВСТУП

Метою курсу історії хімії є створення уявлення про науку як про логічно єдину систему знань про матеріальний світ, що безперервно і закономірно розвивається. Засновником історії хімії, як наукової дисципліни вважається Герман Франц Моріц Копп (1817-1892). У даному посібнику основна увага приділяється викладу розвитку теоретичних переконань хімії, оскільки історія накопичення експериментальних даних - відкриття хімічних елементів і основних законів природи, розвитку органічного синтезу, створення і вдосконалення хімічних технологій і т.п. - в значній мірі входить до складу основних курсів хімії. В той же час ці історичні відомості самі по собі, поза сучасних їм теоретичних концепцій, не можуть дати істинне уявлення про їх цінність і значущість для розвитку науки. Більш того, такі відомості у відриві від історичного контексту часто справляють абсолютно помилкове враження на здобувачів освіти, оцінюючих їх з висоти сучасного рівня знань.

### **Періодизація розвитку хімічної науки**

При вивченні історії хімії можуть бути застосовані 2 підходи: хронологічний та змістовний. При хронологічному підході історію хімії прийнято підрозділяти на декілька періодів. Слід враховувати, що періодизація історії хімії є достатньо умовною і відносною. При цьому на пізніх етапах розвитку науки (у випадку хімії - вже з початку XIX століття) у зв'язку з її диференціацією спостерігаються неминучі відступи від хронологічного порядку викладу, оскільки доводиться окремо розглядати розвиток кожного з основних розділів науки.

Так, за В.А. Волковою, Є.В. Вонським та Г.І. Кузнецовою у розвитку хімії виділяють наступні періоди:

- I. Донауковий період. Від давнини до Р.Бойля.
- II. Період розвитку хімії як науки про склад.
- III. Період становлення та розвитку атомно-молекулярного вчення. Структурна хімія.

IV. Період появи та розвитку вчення про хімічні процеси.

V. Еволюційна хімія. Період оформлення нових напрямків.

М. Джуа виділяє наступні основні етапи розвитку хімії:

1. *Предалхімічний період: до III ст. н.е.*

В предалхімічному періоді теоретичний і практичний аспекти знань про речовину розвиваються відносно незалежно один від одного. Походження властивостей речовини розглядає антична натурфілософія, практичні операції з речовиною є ремісничої хімії.

2. *Алхімічний період: III - XVI ст.*

Алхімічний період поділяється на три підперіоди – олександрійську (греко-єгипетську), арабську і європейську алхімію. Алхімічний період – це час пошуку філософського каменя, який вважався необхідним для здійснення трансмутації металів. В цьому періоді відбувається зародження експериментальної хімії та накопичення запасів знань про речовину; набуває розвитку алхімічна теорія, заснована на античних філософських уявленнях про елементи, тісно пов'язана з астрологією і містикою. Поряд з хіміко-технічним "золоторобством" алхімічний період цікавий також і створенням унікальної системи містичної філософії.

3. *Період становлення (об'єднання): XVII - XVIII ст.*

В період становлення хімії як науки відбувається її повна раціоналізація. Хімія позбавляється натурфілософських і алхімічних поглядів на елементи як на носії певних якостей. Поряд з розширенням практичних знань про речовину, починає вироблятися єдиний погляд на хімічні процеси і у повній мірі використовується експериментальний метод. Хімічна революція, що завершує цей період, остаточно надає хімії вигляд самостійної (хоча і тісно пов'язаної з іншими галузями природознавства) науки, яка займається експериментальним вивченням складу тіл.

4. *Період кількісних законів (атомно-молекулярної теорії): 1789 - 1860 рр.*

Період кількісних законів, який ознаменувався відкриттям головних кількісних закономірностей хімії – стехіометричних законів, і формуванням

атомно-молекулярної теорії, остаточно завершує перетворення хімії в точну науку, засновану не тільки на спостереженні, але і на вимірюванні.

5. *Період класичної хімії: 1860 р. - кінець XIX ст.*

Період класичної хімії характеризується стрімким розвитком науки: створюється періодична система елементів, теорія валентності та хімічної будови молекул, стереохімія, хімічна термодинаміка і хімічна кінетика; блискучих результатів досягають прикладна неорганічна хімія і органічний синтез, досягає перших успіхів біологічна хімія. У зв'язку з швидким ростом обсягу знань про речовину та його властивості починається диференціація хімії – відокремлення її окремих галузей, які набувають рис самостійних наук.

6. *Сучасний період: з початку XX століття по теперішній час.*

На початку XX століття відбувається революція у фізиці: на зміну системі знань про матерію, засновану на механіці Ньютона, приходять квантова теорія і теорія відносності. Встановлення подільності атома і створення квантової механіки вносять новий зміст в основні поняття хімії. Успіхи фізики на початку XX століття дозволили зрозуміти причини періодичності властивостей елементів та їх сполук, пояснити природу валентних сил і створити теорії хімічного зв'язку між атомами. Поява принципово нових фізичних методів дослідження дало хімікам небачені раніше можливості для вивчення складу, структури і реакційної здатності речовин. Все це разом обумовило в числі інших досягнень і блискучі успіхи біологічної хімії другої половини XX століття – встановлення будови білків і ДНК, пізнання механізмів функціонування клітин живого організму.

Змістовний підхід до історії хімії заснований на вивченні того, як змінювалися з часом теоретичні основи науки. Внаслідок змін в теоріях протягом всього існування хімії постійно змінювалося її визначення. Хімія зароджується як *«мистецтво перетворення неблагородних металів на благородні»*; Менделєєв в 1882 р. визначає її як *«вчення про елементи та їх сполуки»*. «Глосарій термінів з хімії» (уклад. Й. Опейда, О. Швайка. Київ, 2017 р.) пропонує наступне формулювання: *«Хімія – наука про склад та*

*структуру речовин, їх перетворення, перебіг процесів, що супроводжуються хімічними реакціями, про зв'язок властивостей речовин з їх хімічною будовою».*

Слід зазначити, що вивчення структури науки мало сприяє створенню уявлення про шляхи розвитку хімії в цілому: загальноприйнятий розподіл хімії на розділи заснований на цілому ряді різних принципів. Розподіл хімії на органічну і неорганічну проведений по відмінності їх предметів (яка відмінність, до речі, може правильно зрозуміти тільки при історичному розгляді). Виділення фізичної хімії засновано на її близькості до фізики, аналітична хімія виділена по ознаці методу дослідження, що використовується. В цілому загальноприйнятий розподіл хімії на розділи є в значній мірі данню історичної традиції; кожний розділ в тому або іншому ступені перетинається зі всіма іншими.

Основною задачею змістовного підходу до історії хімії є виділення незмінного і загального для хімічних знань всіх історичних періодів тобто мети хімії. Саме мета науки - не тільки теоретичний, але і історичний її стрижень.

Метою хімії на всіх етапах її розвитку є одержання речовини з заданими властивостями. Ця мета, яка іноді називається головною проблемою хімії, включає в себе дві найважливіші задачі – практичну і теоретичну, які не можуть бути вирішені окремо. Одержання речовин з заданими властивостями не може бути здійснено без розуміння походження властивостей речовини. Таким чином, хімія є і теорія і практика одночасно. Теоретична задача хімії має обмежене число способів вирішення, які задаються структурною ієрархією самої речовини, для якої можна виділити наступні рівні організації:

1. Субатомні (елементарні) частинки.
2. Атоми хімічних елементів.
3. Молекули хімічних речовин, як унітарні системи.
4. Мікро- и макроскопічні системи реагуючих молекул.
5. Мегасистеми (Сонячна система, Галактика і т.п.)

Об'єктами вивчення хімії є речовина на 2 – 4 рівнях організації.

Виходячи з цього, для вирішення проблеми походження властивостей



необхідно розглянути залежність властивостей речовини від трьох факторів:

1. Від елементарного складу;
2. Від структури молекули речовини;
3. Від організації системи.

Таким чином, ієрархія матеріальних об'єктів, що вивчаються визначає ієрархію концептуальних систем хімії – відносно самостійних систем теорій, які описують речовину на будь-якому рівні організації. Найчастіше виділяють три концептуальних системи:

1. Вчення про склад;
2. Структурна хімія;
3. Вчення про хімічний процес.

Вчення про склад виникло значно раніше двох інших концептуальних систем – вже в античній натурфілософії з'являється поняття про елементи як про складові частини тіл. Наукова хімія розуміє це вчення, але вже засноване на принципово нових уявленнях про елементи, як неподільні тіла, з яких складаються всі «змішані тіла» (сполуки). Головний тезис вчення про склад полягає в наступному: властивості речовини визначаються її складом, тобто тим, з яких елементів вона складається і в якому їх співвідношенні утворена дана речовина. Об'єктом вчення про склад є речовина як сукупність атомів.

Структурна хімія виникає в першій половині XIX століття і базується на тому, що властивості речовини визначаються її структурою, тобто елементним складом, порядком сполучення атомів між собою і їх розташуванням в просторі. Причиною виникнення структурної хімії стало відкриття явищ ізомерії та металепсії, які не могли бути пояснені в рамках існуючих понять. Для пояснення цих експериментальних фактів пропонуються нові теорії об'єктом структурної хімії стає молекула хімічної речовини як єдине ціле. Стосовно хімічної практики, поява нової концептуальної системи означало перетворення з науки переважно аналітичної в науку синтетичну.

Вчення про хімічний процес, яке сформувалося у другій половині XIX століття, виходить з того, що властивості речовини визначаються його складом,

структурою та організацією системи, до складу якої ця речовина входить. Вчення про процес виділяється в окрему концепцію хімії, коли накопичуються експериментальні факти, які вказують на те, що закони, що керують хімічними реакціями не можуть бути зведені до складу речовини і структури його молекули.

Знання складу речовини і структури молекули часто є недостатнім для прогнозування властивостей речовини, які обумовлені ще і природою співреагентів, відносними кількостями реагентів, зовнішніми факторами в яких знаходиться система, наявністю в системі речовин, які стехіометрично не приймають участь в реакції (домішки, каталізатори, розчинники). Предметом вивчення хімії на цьому рівні стає вся кінетична система. Емпіричні поняття хімічної спорідненості та реакційної здатності отримують теоретичне пояснення в хімічній термодинаміці, хімічній кінетиці та вченні про каталіз. Створення вчення про хімічний процес дало можливість вирішити важливі практичні питання управління хімічними перетвореннями, впровадити в хімічну технологію принципово нові процеси.

Таким чином, в рамках змістовного підходу історія хімії може бути розглянута як історія виникнення і розвитку концептуальних систем, кожна з яких є принципово новим способом вирішення основної задачі хімії.

# ЛЕКЦІЯ 1. ПРЕДАЛХІМІЧНИЙ ПЕРІОД

## План

- 1.1. Реміснича хімія в доантичний і античний періоди
- 1.2. Антична натурфілософія
- 1.3. Античний атомізм
- 1.4. Загальні риси античної натурфілософії

### **1.1. Реміснича хімія в доантичний і античний періоди**

Проблема отримання матеріалів (речовин) із заданими властивостями в практичному плані виникає, мабуть, одночасно з людиною, яка протягом достатньо тривалого з погляду еволюції часу не стільки пристосовується до навколишнього середовища, скільки пристосовує навколишнє середовище до себе. Найважливішу роль в перетворенні людиною природи грають різного роду хімічні операції з речовиною. Проте початок зародження ремісничої хімії слід в першу чергу зв'язувати, мабуть, з появою і розвитком металургії. В історії Стародавнього світу традиційно виділяються Мідне, Бронзове і Залізне століття, в яких основним матеріалом для виготовлення знарядь праці і зброї були відповідно мідь, бронза і залізо. Відповідно і в розвитку стародавньої металургії можна виділити наступні основні етапи:

*Мідь* вперше отримана виплавною з руд, мабуть, приблизно за 9000 років до н.е. Достовірно відомо, що в кінці VII тисячоліття до н.е. існувала металургія міді і свинцю. В IV тисячолітті до н.е. вже має місце широке розповсюдження виробів з міді.

Приблизно 3000 роком до н.е. датуються перші вироби з олов'яної бронзи, сплаву міді і олова, значно більш твердого, ніж мідь. Деяко раніше (приблизно з V тисячоліття до н.е.) широко розповсюджуються вироби з миш'яковистої бронзи - сплаву міді з миш'яком. Бронзове століття в історії триває близько двох

тисяч років; саме в бронзовому столітті зароджуються найбільші цивілізації старовини.

Перші вироби із заліза неметеоритного походження виготовлені приблизно за 2000 років до н.е. Починаючи з середини II тисячоліття до н.е., вироби із заліза набувають широке поширення в Малій Азії, дещо пізніше - в Греції і Єгипті. Поява металургії заліза була істотним кроком вперед, оскільки технологічно отримання заліза значно складніше за виплавку міді або бронзи. Для отримання заліза необхідне застосували дуття - продування повітря крізь деревне вугілля, що горить, а також використання добавок - флюсів, що полегшують відділення домішок у вигляді шлаків. Перехід до металургії заліза припускає також істотне ускладнення технології обробки металу після плавки - кування, науглероживання поверхневого шару, гартування і т.п. Приблизно в IV ст. до н.е. в Персії винайшли спосіб виготовлення булатної сталі - високовуглецевого заліза, якому за допомогою тривалої обробки надавалися абсолютно унікальні пластичність і твердість.

В III тисячолітті до н.е. були відомі також і способи отримання з руд золота і срібла. В середині II тисячоліття до н.е. вперше отримана ртуть. Таким чином, в Стародавньому світі було відоме в чистому вигляді сім металів: мідь, свинець, олово, залізо, золото, срібло і ртуть, а у вигляді сплавів - ще і миш'як, цинк і вісмут. Досягнення металургів старовини стали основою металургійної техніки всього середньовіччя. Істотні удосконалення в старовинні методи виплавки металів, особливо в техніку отримання заліза, були внесені лише в Новий час. Крім металургії, накопичення практичних знань відбувалося і в інших областях хімічної технології. Вже в III тисячолітті до н.е. крім відомої з стародавніх часів теракоти (обпаленої глини) широко розповсюджуються вироби з майоліки, покритої шаром обливної глазури, забарвленої оксидами свинцю, заліза, міді, кобальту. Приблизно до того ж часу відносяться і перші вироби з скла, знайдені в Месопотамії, Єгипті і Палестині. Справжнє виробництво скла, яке забарвлювалося в різні кольори, з'являється в Давньому Єгипті в середині II тисячоліття до н.е. Єгипетські рецепти, датовані II-м тисячоліттям до н.е.,

свідчать також і про вельми високий рівень розвитку парфумерного мистецтва, косметики, технологій фарбування тканин і дублення шкір, фармації і т.п.



Слід зазначити, що в доантичні і ранні античні часи саме Єгипет був загально визнаним лідером в області хімічної технології (виключаючи, мабуть, металургію). Важливою особливістю ремісничої хімії в Давньому Єгипті було те, що всі ремесла знаходилися під егідою храмів, в яких жерці ретельно записували і зберігали технології і рецептури, що використовуються. Найвищого розквіту хімічні (як, втім, і всі інші) технології Стародавнього світу досягають в Єгипті еллінізму і імператорському Римі.

Накопичення запасу практичних відомостей і навичок, отримання великого числа нових речовин з різноманітними властивостями вже в античні часи не тільки дозволяло, але і вимагало зробити деякі узагальнення. Саме в античній філософії вперше здійснюється постановка проблеми походження властивостей речовини.

## 1.2. Антична натурфілософія

Перші філософські уявлення про природу речовини і походження його властивостей зароджуються практично одночасно в різних цивілізаціях близько VII століття до н.е. В Китаї це Конфуцій і Лао Цзи, в Індії - Будда, в Персії - Зороастр (Заратустра), в Греції - філософи т.з. Мілетської школи.

Всі ці натурфілософські вчення мають загальні риси:

1. *Космологічний підхід.* Вчення про природу речовини і його властивостей є частиною вчення про всесвіт в цілому, причому властивості речовини з необхідністю виходять з властивостей Всесвіту.

2. *Дуалізм*. Найважливішим елементом будь-якого натурфілософського вчення є існування пар протилежних світових начал (Ян - Інъ, світле - темне, активне - пасивне, любов - ненависть і т.п.).

Відмітна особливість грецької натурфілософії - її нерелігійний характер. В грецькій натурфілософії можна виділити дві течії, що виділилися за способом відповіді на питання про подільність матерії: континуалізм і атомізм.

Континуалізм виходить з припущення, що матерія безперервна і ділима до безкінечності; будь-яка скільки завгодно мала частина матерії тотожна тому тілу, поділом якого вона отримана.

Атомізм стверджує, що матерія дискретна і складається з безлічі неподільних частинок - атомів, - що рухаються в просторі.

Засновником грецької натурфілософії вважається Фалес Мілетський (бл. 625-547 до н.е.). На його думку, оскільки всі речовини здібні до тих, що взаємоперетворюються, всі вони є проявами однієї основної речовини *архесомі* (елемента). У Фалеса основною речовиною є вода. Причина вибору води - в її всезагальності, оскільки Земля представляється Фалесу у вигляді диска, що пливе по нескінченному Океану і накритего півсферою Небо. При цьому сама Земля утворена "згущуванням" води. Вчення Фалеса про існування якоїсь першооснови всіх речовин було сприйнято більшістю більш пізніх філософів; відмінність поглядів виражалася лише в питанні про те, що є першоосною.



***Фалес Мілетський***

Анаксимен з Мілета (бл. 585-525 до н.е.), спираючись на нові уявлення про те Земля є кулею оточеною повітрям, стверджує, що першоосною Всесвіту і всіх тіл (речовин) є саме повітря. Згущуючись до центру Всесвіту, повітря утворює воду і землю.



***Анаксимен з Мілета***

Ксенофан (бл. 565-473 до н.е.) вважає, що першоосною всіх речей є, навпаки, саме земля, що знаходиться в центрі Всесвіту. Із землі і води виникла вся решта речей.

Геракліт Ефесьській (бл. 540-475 до н.е.) виділяє першооснову всіх речей за іншим принципом. Оскільки основною властивістю Всесвіту є постійна зміна, першосубстанцією повинне бути щось, що наділяє здатністю до зміни в максимальному ступені. Такою субстанцією, на думку Геракліта, є вогонь - мінливий і всезмінюючий.

Деякі філософи виражають сумнів в тому, що всі речовини можуть мати одну-єдине першооснову. З'являються вчення, в яких передбачається існування декількох першооснов (елементів).

Анаксимандр (бл. 610-546 до н.е.) висловлює припущення про те, що якась першосубстанція- *нескінченний, вічний, охоплюючий всі світи - предстас нам у вигляді трьох відомих основних субстанцій - води, землі і вогню*. Ці субстанції (стихії) знаходяться у вічній боротьбі, проте якийсь природний закон (необхідність) не дозволяє одній стихії панувати над іншими. Всі речовини (тіла) навколишнього світу утворюються в результаті поєднання води, землі і вогню.



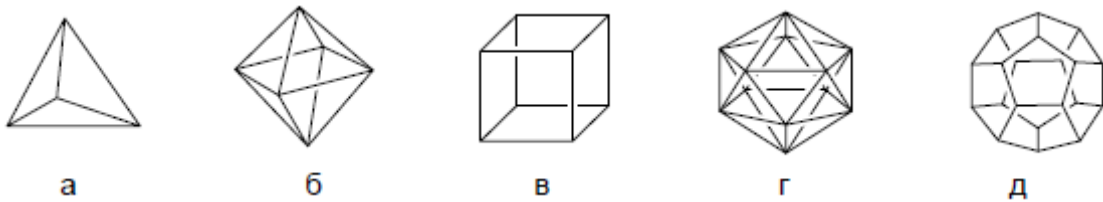
### ***Емпедокл з Агрігента***

Ідею існування чотирьох начал всіх речей (елементів) - землі, води, вогню і повітря - підтримували і такі великі філософи античності, як Піфагор (бл. 500 до н.е.) і Платон (428-348 до н.е.).

Фізичне вчення Платона представлено в діалозі "Тімей". Запозичивши у своїх попередників уявлення про чотири види матерії (землі, води, повітрі і

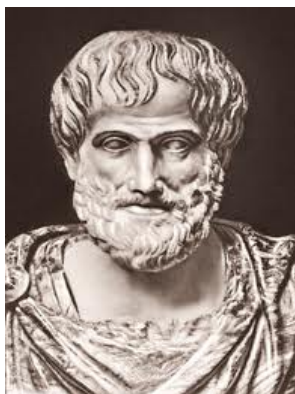
Емпедокл з Агрігента (бл. 490-430 до н.е.) доводить число елементів-стихій до чотирьох. По Емпедоклу, речовина утворена змішенням землі, води, повітря і вогню. Елементи Емпедокла матеріальні і наділяють властивостями філії (любви) і фобії (ворожнечі). Ці дві протилежності, властиві всім тілам, і приводять матерію в рух.

вогні), він представляє їх взаємоперетворюючими. Ці види матерії є проявом первинної матерії. Частинки різних видів матерії є правильними геометричними тілами. Платон пояснював властивість видів матерії: твердість, плавкість, воздухообразність, вогнеподібність - геометрією многогранників. Як було доведене грецькими геометрами, існує лише п'ять правильних многогранників: тетраедр (а), октаедр (б), куб (в), ікосаедр (г) і додекаедр (д).



Оскільки з існуючих видів матерії найстійкішим і якнайменше рухомим є Земля, то їй відповідає чотирикутна площина куба, забезпечуючи стійкість. Властивість інших видів матерії забезпечуються відповідними многогранниками: вогню відповідає тетраедр, воді - октаедр, повітря - ікосаедр. Оскільки не було елемента, відповідного додекаедру, Платон висловив ідею, що існує ще п'ятий елемент, який бог використовував, щоб створити небесні тіла.

Дана картина перекликала з ідеями Піфагора, що розвинув ідею пояснення явищ реальності на основі математичної закономірності. Проте у Піфагора експериментальне пізнання в області фізичних явищ підмінялося містикою чисел.



**Аристотель**

До логічної досконалості систему чотирьох стихій довів один з найбільших мислителів античності - Аристотель із Стагіри (384-322 до н.е.). На думку Аристотеля, чотири відомі стихії не матеріальні, а є лише різними проявами (станами) першоматерії.

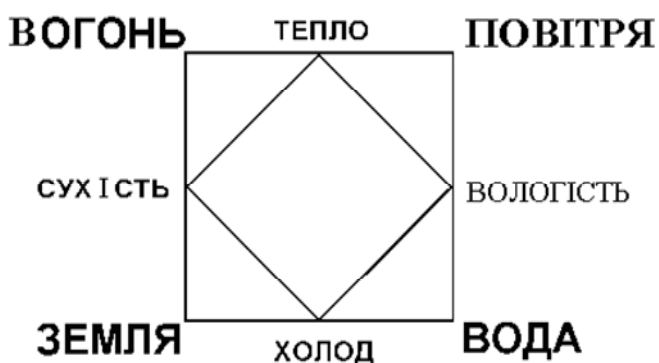
Першоматерія предстає людині, проявляючи одночасно дві з двох пар протилежних властивостей - холоду або тепла і вологості або сухості:

Тепло + сухість = вогонь	Тепло + вологість = повітря
Холод + сухість = земля	Холод + вологість = вода



Існування двох пар протилежних елементів, що є носіями двох протилежних пар якостей, Аристотель представляв графічно у вигляді т.з. квадрата протилежностей.

В результаті з'єднання елементів в різних поєднаннях можливо утворення складних тіл з різними властивостями. Утворення нового тіла (з іншим поєднанням елементів) можливо, по Аристотелю, в результаті міксіса - істинного змішування (на відміну від механічного). Важливим моментом в вченні Аристотеля є здатність елементів до взаємоперетворення. Це можливо, оскільки кожний елемент є лише одним із станів єдиної першоматерії (певне поєднання якостей). Твердження про можливість перетворення одного елемента в інший стало пізніше основою алхімічної ідеї про можливість взаємних перетворень металів (трансмутації).



Ще одним моментом в вченні Аристотеля є зроблене ним припущення про існування п'ятого елемента (по латині *quinta essentia*; ефір або початок руху), з якого складаються небесні тіла. Оскільки небесам властива вічність і досконалість, вони не можуть бути утворені тими ж елементами, що і земні тіла (тіла "*підмісячного світу*").

На думку Аристотеля, Всесвіт і Розум підлягають одним і тим же законам. Тому вчення Аристотеля побудовано в точній відповідності із законами формальної логіки, створенням якої людство також зобов'язано йому (саме у формальній логіці Аристотеля вперше використаний згаданий вище квадрат протилежностей). Система Аристотеля має надзвичайно важливу з погляду натурфілософії перевагу - вона внутрішньо несуперечлива, тобто жоден із наслідків не знаходиться в суперечності з вихідними поняттями. Оскільки в

суперечках античних філософських шкіл саме логіка є головним інструментом (емпіричні дані використовувалися натурфілософами лише як ілюстрація), вчення Аристотеля з часом заслужило широке визнання. Особливо популярним воно стало у арабів і в середньовічній Європі. Безперечною заслугою Аристотеля було створення раціональної, всеосяжної, цілісної, впорядкованої на основі його логіки системи знань, що зробила величезний вплив на розвиток пізнішої філософської думки.

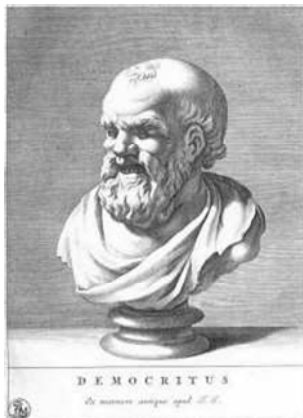
Вцілому, космологія послідовників Аристотеля, який, на відміну від Анаксимандра, вважав Всесвіт кінцевим, може бути представлений таким чином. Навколо центру Всесвіту (центру Землі) розташовані послідовно сфери чотирьох елементів в порядку зменшення їх тяжкості - землі, води, повітря і вогню. Далі слідує планети, що обертаються навколо Землі, в наступному порядку: Місяць, Меркурій, Венера, Сонце, Марс, Юпітер і Сатурн. За орбітами планет розташована сфера нерухомих зірок. Рух планет по небосхилу надзвичайно точно описувався розробленою близько 150 р. н.е. геоцентричною системою Клавдія Птолемея (бл. 90-160), у якого через досконалість небес орбіти обертання планет навколо Землі були правильними колами (внаслідок чого довелося вводити систему епіциклів).

Слід зазначити, що в античні часи Платон вважався більш значним філософом, ніж Аристотель. Проте в середньовічній філософії авторитет Аристотеля був абсолютно незаперечним, і в розвитку хімії його натурфілософія зіграла найважливішу роль. Значну, хоча і не головну роль в підтримці багатовікового панування вчення Аристотеля зіграв і той факт, що саме воно було вибрано як натурфілософія християнською церквою.

### **1.3. Античний атомізм**

Здатність матерії до нескінченного розподілу відкидалася представниками атомістичної традиції в грецькій натурфілософії. Основоположником атомізму можна вважати іонійського філософа Левкіппа (бл. 500-440 до н.е.), який стверджував, що існує межа поділу - настільки мала частинка, що її подальший

поділ неможливий. Демокріт з Абдери (бл. 460-370 до н.е.) назвав ці неподільні, вічні, абсолютно міцні частинки атоμοσ - неподільні. "Немає нічого, окрім атомів, вічно що рухаються в нескінченній пустоті" - ця теза Демокріта лягла в основу античного атомізму.



***Демокріт з Абдери***

Всі викладені вище концепції категорично заперечували можливість існування пустоти. Наявність пустоти (вакууму) була необхідна для існування руху, бо в заповненому світі речам рухатися нікуди - даний принцип затверджувався Парменідом і обґрунтовувався Зеноном Елейським (V в. до н.е.). Окрім пустоти, для атомістичної концепції характерно також визнання принципів збереження матерії (ніщо не може виникнути з нічого) і збереження форм матерії (природа все розкладає на тіла і в нічого ніщо не переводить, тобто в природі повторюються постійно одні і ті ж форми матерії). Левкіпп і Демокріт виходили з принципу детермінізму: ніщо не виникає з нічого, а все - з певної причини і необхідності. Вони не дали, проте, ніякого пояснення походження і причини першого поштовху, що викликає первинний рух атомів.

Основними характеристиками атомів, на думку Демокріта, є розмір, форма і вагомість. Число форм атомів, на думку Демокріта, нескінченне. З'єднуючись між собою в різних поєднаннях, атоми матерії утворюють нові речовини з різними властивостями. Самі атоми в з'єднаннях зберігають свою індивідуальність.

Одним з принципових недоліків філософського атомізму, що виявився вже у Демокріта, є питання про спосіб сполучення атомів. Демокріт припускає, що здатність атомів до сполучення обумовлена особливостями їх форми і розміру - наявністю у атомів виступів, поглиблень, зубців, гачків і ін. Проте ці положення Демокріта критикують навіть його послідовники - Епікур (341-270 р. до н.е.) стверджує, що не *"може бути ні гачкоподібних, ні трезубцеподібних... атомів; всі ці форми вельми крихкі... Гачки і кути... можуть бути відірвані"*.

Втім, ніщо краще за маленькі відростки, за допомогою яких атоми переплітаються, Епікур також не може запропонувати. Важливою зміною, внесеною в античний атомізм Епікуром, є твердження про обмеженість числа форм атомів - це число, на його думку, невизначено велике, але обмежене.

В античному світі число прихильників атомістичної концепції було невелике, оскільки у філософських суперечках (а саме логічні докази в дискусії вважалися критерієм істини) позиція атомістів була програшною, не в останню чергу завдяки питанню про сполучення атомів. Слід зазначити, що праці античних атомістів втрачені практично цілком - від Демокріта і Епікура залишилися лише уривки і цитати, частіше всього - в роботах їх опонентів. Практично єдиний твір, що повністю зберігся, - це дидактична поема "De Rerum Natura" ("Про природу речей"), що висловлює переконання Демокріта і Епікура, яку написав римський поет Тіт Лукрецій Кар (95-55 до н.е.).

#### **1.4. Загальні риси античної натурфілософії**

Не дивлячись на принципові відмінності континуалізму і атомізму в поясненні різноманітності речовин, всі античні натурфілософські школи мають певні спільні риси: у будь-якому випадку різноманіття властивостей є випадковим проявом субстанції - якихось абсолютних начал.

Як основні риси натурфілософії можна відзначити наступне:

1. Умоглядність. Антична натурфілософія є чистою абстракцією (інколи геніальною), позбавленою яких-небудь емпіричних основ. Дедукція (міркування від загального до конкретного). Всі античні натурфілософські концепції претендують на загальне пояснення будови Всесвіту, а властивості речовини логічно витікають з властивостей Всесвіту.

2. Вибір першоматерії (субстанції) як об'єкта вивчення.

### **Питання для обговорення:**

- 1. Історія хімії як наука, її предмет та завдання.*
- 2. Походження терміну «хімія», його зміна в залежності від основної мети науки в різні періоди її розвитку. Взаємозв'язок хімії з іншими природничими науками. Єгипетське та грецьке тлумачення цього терміну.*
- 3. Хронологічний підхід вивчення історії розвитку хімії. Періодизація Г. Коппа, М. Джуа та інших дослідників.*
- 4. Історія хімії як закономірний процес розвитку та зміни концептуальних вчення про склад речовини, вчення про структуру речовини та вчення про хімічних процес.*
- 5. Одержання та використання міді, бронзи, заліза, ртуті, золота, срібла у стародавньому світі.*
- 6. Одержання мила, лікарських препаратів, барвників косметичних засобів, та техніки фарбування у стародавньому світі.*
- 7. Уявлення про речовину в Стародавній Індії та Китаї.*
- 8. Натурфілософія Мілетської школи. Багатогранники Платона у натурфілософських уявлення греків.*
- 9. Основи атомістичного вчення Левкіа і Демокріта.*
- 10. Стан розвитку металургії і хімічних виробництв в стародавньому Єгипті.*

### **Тестові завдання**

1. Вкажіть часові рамки передалхімічного періоду розвитку хімії:  
1) VIII – XII ст 2) III – XVII ст. 3) I – XV ст. 4) до III ст.
2. Вкажіть часові рамки періоду становлення у розвитку хімії:  
1) VIII – XII ст 2) III – XVII ст. 3) I – XV ст. 4) до III ст.
3. Вкажіть часові рамки періоду кількісних законів у розвитку хімії :  
1) VIII – XII ст 2) III – XVII ст. 3) 1789-1860 рр . 4) до III ст.

4. Вкажіть часові рамки періоду класичної хімії :

1) 1789-1860 рр 2) III – XVII ст. 3) 1789-1860 рр . 4) XVII – XVIII III ст.

5. Вкажіть першооснову всіх тіл на думку Геракліта:

1) Вода 2) Вогонь 3) Повітря 4) Земля

6. Вкажіть першооснову всіх тіл на думку Фалеса Мілетського:

1) Вода 2) Вогонь 3) Повітря 4) Земля

6. Вкажіть першооснову всіх тіл на думку Ксенофана:

1) Вода 2) Вогонь 3) Повітря 4) Земля

7. Вкажіть автора думки про першооснову походження всіх тіл:

1) Ксенофан 2) Фалес Мілетський 3) Геракліт 4) Арістотель

8. Вкажіть першооснову всіх тіл на думку Анаксімена:

1) Вода 2) Вогонь 3) Повітря 4) Земля

9. Вкажіть період, що слідує за «періодом становлення» у загальноприйнятій періодизації історії хімії:

1) Алхімічний період 2) Період класичної хімії  
3) Доалхімічний період 4) Період кількісних законів

10. Вкажіть рядок, в якому перераховано сім металів, відомих з стародавніх часів:

1) Залізо, кобальт, нікель, мідь, срібло, платина, золото  
2) Срібло, ртуть, мідь, золото, залізо, олово, свинець  
3) Золото, срібло, мідь, ртуть, залізо, бронза, свинець  
4) Олово, свинець, платина, залізо, мідь, золото, срібло

11. Вкажіть характерну особливість передалхімічного періоду розвитку хімічної науки:

- 1) теоретичний і практичний аспект розвивалися окремо
- 2) раціоналізація
- 3) зародження експериментальної хімії та накопичення запасу знань про речовину
- 4) диференціація хімічної науки

12. Вкажіть характерну особливість алхімічного періоду розвитку хімічної науки:

- 1) теоретичний і практичний аспект розвивалися окремо
- 2) раціоналізація
- 3) зародження експериментальної хімії та накопичення запасу знань про речовину
- 4) диференціація хімічної науки

13. Вкажіть характерну особливість класичного періоду розвитку хімічної науки:

- 1) теоретичний і практичний аспект розвивалися окремо
- 2) раціоналізація
- 3) зародження експериментальної хімії та накопичення запасу знань про речовину
- 4) диференціація хімічної науки

14. Вкажіть характерну особливість періоду становлення у розвитку хімічної науки:

- 1) теоретичний і практичний аспект розвивалися окремо
- 2) раціоналізація
- 3) зародження експериментальної хімії та накопичення запасу знань про речовину

4) диференціація хімічної науки

15. Вкажіть характерну особливість періоду кількісних законів у розвитку хімічної науки

- 1) теоретичний і практичний аспект розвивалися окремо
- 2) раціоналізація
- 3) зародження експериментальної хімії та накопичення запасу знань про речовину
- 4) диференціація хімічної науки

16. Розташуйте в хронологічному порядку періоди розвитку хімії:

- 1) передалхімічний
- 2) період становлення
- 3) алхімічний
- 4) період класичної хімії
- 5) сучасний період
- 6) кількісних законів

17. Встановіть відповідність між періодом розвитку хімії та його характерною особливістю:

- |                              |   |
|------------------------------|---|
| 1) передалхімічний           | а) зародження експериментальної хімії та накопичення запасів знань про речовину |
| 2) алхімічний                | б) теоретичний і практичний аспект розвивалися окремо                           |
| 3) період становлення        | в) відкриттям головних кількісних законів                                       |
| 4) період кількісних законів | г) диференціація хімічної науки   |
| 5) період класичної хімії    | д) раціоналізація   |
| 6) сучасний період           | е) встановлення подільності атома та поява нових фізичних методів дослідження   |

18. Вкажіть античних філософів, які належали до атомістів:

- 1) Левкіпп
- 2) Арістотель
- 3) Платон
- 4) Демокріт



## ЛЕКЦІЯ 2. АЛХІМІЧНИЙ ПЕРІОД

### План

- 2.1. Олександрійська алхімія
- 2.2. Арабська алхімія
- 2.3. Європейська алхімія
- 2.4. Ятрохімія і технічна хімія

### 2.1. Олександрійська алхімія

Колискою хімії прийнято вважати Олександрійську академію. Заснована Олександром Македонським в 332 г до н.е. нова столиця Єгипту - Олександрія - швидко стала найбільшим торговим і культурним центром античного Середземномор'я. Птолемеєм Сотер, соратник Олександра, який після смерті останнього (323 до н.е.) став царем Єгипту, заснував Олександрійську академію, яка разом із створеним при ній найбільшим сховищем античних рукописів - Олександрійською бібліотекою (близько 700 000 рукописів) - проіснувала близько тисячі років (до VII в. н.е.). З академією пов'язані імена таких видатних мислителів античності, як Евклід, Архімед, Птоломей.



*Фасад Олександрійської бібліотеки*

Греки принесли до Єгипту свою натурфілософію, перш за все вчення Аристотеля. В самому Єгипті була високорозвинута реміснична хімія, причому її істотна відмінність від грецької полягала в зосередженні ремесел при храмах, перш за все храмі єгипетського бога Тота (Дхуті). В храмах рецептури і

технологічні процеси, що використовуються, ретельно записувалися, зберігалися і оберігалися від непосвячених; в той же час вони тісно зв'язувалися з астрологією і магічними обрядами. Практичними знаннями в Єгипті (на відміну від Греції), таким чином, володіли не тільки прості ремісники - раби і представники низьких класів вільних людей, але і жерці - достатньо освічені люди, що займають високе соціальне положення.

Саме в Олександрійській академії відбувається поєднання теорії (античної натурфілософії) і практичних знань про речовини, їх властивості і перетворення; з цього з'єднання і народжується нова наука - *khemeia*. Сама назва хімії звичайно вважається, що походить від стародавньої назви Єгипту - Ким або Хем - і, мабуть, воно повинне було означати щось на зразок "єгипетського мистецтва". В результаті об'єднання практичних знань єгипетських жерців і натурфілософії відбуваються два взаємообумовлені процеси:

















1. *Еллінізація "священного таємного мистецтва"* єгипетських жерців. Практичні знання набувають "теоретичну базу" у вигляді платонівсько-аристотелівського вчення про чотири елементи-стихії.

2. *Містифікація натурфілософії*. В раціональну систему Аристотеля привносяться посилки Піфагора про найважливішу роль числа і інші містичні елементи, спочатку абсолютно нехарактерні для аристотелівської метафізики.

Народжена в Олександрії алхімія (саме слово "алхімія" має більш пізнє походження) одразу ж обзаводиться небесним покровителем - це бог Тот, єгипетський аналог греко-римського Гермеса-Меркурія, вісник богів, бог торгівлі, обману і т.п. Тот-Гермес часто ототожнюється з легендарним засновником алхімії Гермесом Трісмегистом (Тричі Найвеличнішим), якому, на думку алхіміків, люди зобов'язані існуванням писемності, календаря, астрономії і ін. В Олександрійській академії лабораторії "священного мистецтва" розміщувалися в головній будівлі академії - храмі Серапіса (храм життя, смерті і зцілення). Протягом всього свого існування алхімія залишалася наукою герметичною - закритою для непосвячених.

Основними об'єктами дослідження олександрійської алхімії були метали; саме в олександрійський період формується традиційна металопланетна символіка алхімії, в якій кожному з семи відомих тоді металів відповідала певна планета і день тижня. Втім, в європейській алхімічній традиції ртуть часто металом не вважалася, оскільки в Біблії вона не згадана.

### НАЙВАЖЛИВІШІ АЛХІМІЧНІ ЗНАКИ

	срібло, Місяць, понеділок		Вогонь
	ртуть, Меркурій, середа, Філософська Ртуть		Повітря
	мідь, Венера, п'ятниця		Вода
	золото, Сонце, неділя		Земля
	залізо, Марс, вівторок		Еліксир (філософський камінь)
	олово, Юпітер, четвер		Велике творіння (трансмутація)
	свинець, Сатурн, субота		завершення трансмутації
	сірка, Філософська Сірка		
	сіль, Філософська Сіль		

До числа безперечних практичних досягнень греко-єгипетських алхіміків слід віднести відкриття явища амальгамування металів (Діоскорид, I ст. н.е.). Олександрійськими алхіміками був вдосконалений спосіб вилучення золота і срібла з руд, для чого широко застосовувалася ртуть, яку одержували з кіноварі або каломелі. Амальгама золота застосовувалась для позолоти. Алхіміками розроблений також спосіб очищення золота купелюванням - нагріванням руди з свинцем і селітрою.

Крім практичного значення, унікальна здатність ртуті утворювати амальгаму сприяла появі уявлення про ртуть, як про особливий, "первинний" метал. Тому ж сприяли і незвичайні властивості сполуки ртуті з сіркою - кіноварі, - яка залежно від умов отримання має різне забарвлення - від червоного до синього.

Першим значним представником олександрійської алхімії, ім'я якого дійшло до наших днів, був Болос Демокрітос з Менде, відомий ще як Псевдо-Демокріт (бл. 200 до н.е.). Написана Болосом книга "Фізика і містика" складається з чотирьох частин, присвячених золоту, сріблу, коштовним каменям і пурпуру. У Болоса вперше з'являється ідея трансмутації металів - перетворення одного металу в інший, перш за все неблагородних металів (свинцю або заліза) в золото, що стала основною задачею всього алхімічного періоду.

Слід зазначити, що можливість трансмутації обґрунтовується алхіміками на основі теорії чотирьох елементів-стихій. Самі елементи, поєднанням яких утворені всі речовини, здатні перетворюватися один в одного. Тому перетворення одного металу, складеного з цих елементів, в інший метал, складений з тих самих елементів в іншому поєднанні, є лише питанням методу (мистецтва). Практичною передумовою виникнення ідеї трансмутації могла бути відома із старовини різка зміна забарвлення і властивостей металу при введенні деяких добавок (наприклад, колір відомої з IV тисячоліття до н.е. миш'яквистої міді варіюється від білого до червонуватих і золотистих відтінків).

Здійснення трансмутації металів і склало основну задачу алхімії протягом всього її існування. Перші описи способів виготовлення сплавів, подібних благородним металам, є вже в роботі Болоса; зокрема, там описується приготування латуні - жовтого сплаву міді з цинком, який сплав, на думку Болоса, є золотом.

Ще один твір олександрійського періоду, що дійшов до нашого часу - енциклопедія, яку близько 300 р. написав Зосим Панополіт. В цій книзі, яка містить виробничі рецептури, поєднані з містикою, їм зведені всі знання по *khemeia*, за попередні п'ять або шість століть. Зосим визначає *khemeia* як мистецтво створення золота і срібла, причому особливо вказує на заборону розголошування таємниць цього мистецтва.

Крім згаданих збірників рецептур, від александрійського періоду залишилося також і безліч герметичних текстів, що є спробою філософсько-містичного пояснення перетворень речовин, до числа яких відноситься і знаменита "Смарагдова скрижаль" ("Tabula smaragdina") Гермеса Трисмегиста.

Вцілому слід зазначити, що про александрійський етап алхімії відомо дуже мало. Причиною цього є, перш за все, практично повне знищення Олександрійської бібліотеки. Крім цього, римський імператор Діоклетіан (243-315), щоб виключити можливість отримання дешевого золота, що підірвало б і без того хитку економіку імперії, що розвалюється, заборонив заняття хімією і наказав знищити всі праці по khemeia. Утвердження християнства як державної релігії Римської імперії при Костянтині (285-337) привело до ще більших гонінь на алхімію, пронизану язичницькою містикою і через це, безумовно, є ерессю. Оскільки середоточенням природознавства і античної філософії була Олександрійська академія, вона неодноразово піддавалися погромам фанатиками-християнами. В 385-415 рр. були зруйновано багато будівель Олександрійської академії, у тому числі і храм Серапіса. В 529 р. римський Папа Григорій I заборонив читання стародавніх книг і заняття математикою і філософією; християнська Європа занурюється в морок раннього середньовіччя. Формально Олександрійська академія припинила своє існування після завоювання Єгипту арабами в 640 р. Проте наукові і культурні традиції грецької школи на Сході зберігаються - спочатку у Візантійській імперії, а потім їх переймає арабський світ.

## **2.2. Арабська алхімія**

В VII столітті починається звитязний хід нової світової релігії - ісламу - що призводить до створення величезного Халіфату, що включив Малу і Середню Азію, Північну Африку (включаючи Єгипет) і південь Піренейського півострова в Європі. Арабські халіфи, наслідуючи Олександра Македонського, сприяють розвитку наук. На арабському Сході - в Дамаську, Багдаді, Кордові, Каїрі - створюються університети, які на декілька сторіч стали головними

науковими центрами і дали людству цілу плеяду видатних вчених. Слово *khemeia* перетвориться в арабській мові в *al-khimiya*, яке дало назву цьому етапу розвитку науки. Вплив ісламу в арабських університетах був порівняно слабким; крім того, вивчення праць античних авторів не суперечило трьом обов'язковим ісламським догматам - вірі в Аллаха, в його пророків і загробний суд. Завдяки цьому на Арабському Сході могли вільно розвиватися наукові уявлення, в основі яких лежала наукова спадщина античності, у тому числі і александрійська *khemeia*.

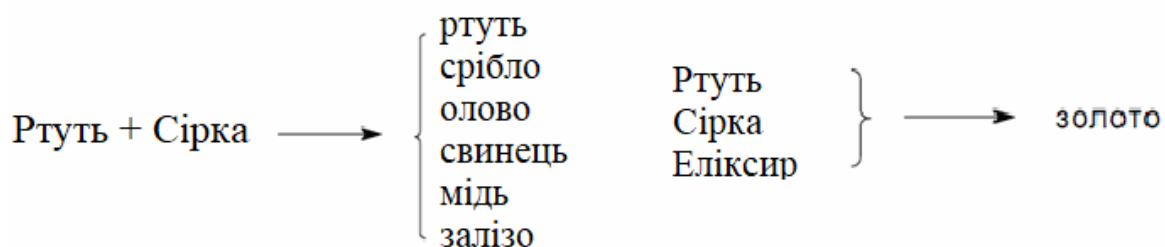
В основі арабської алхімії як і раніше лежить вчення Аристотеля і його ідея про взаємоперетворення елементів. Проте для інтерпретації експериментальних даних, що стосуються властивостей металів, теорія Аристотеля виявляється не дуже зручною, оскільки описує, перш за все, фізичні властивості речовини. Арабський алхімік Айюб ал Рухаві (769-835) дає наступне туманне пояснення властивостей металів, засноване на вченні Аристотеля *"Золото містить більше вологості, ніж срібло, тому воно більш ковке. Золото жовте, а срібло біле, так перше містить більше тепла, а друге – більше холоду. Мідь більш суха ніж срібло чи золото, та її колір більш червоний, тому що вона тепліше. Олово більш вологе ніж срібло чи золото, так само і свинець. Це пояснює чому воно так легко плавиться на вогні. Більше всього вологи в ртуті, тому вона, подібно до води, випаровується на вогні. Що стосується заліза, то воно більш землисте та сухе, ... та воно важко піддається дії вогню»..* Розвиток алхімічної практики вимагав створення нової теорії, заснованої на хімічних властивостях речовин.

Абу Муса Джабір ібн Хайан (721-815), в європейській літературі відомий під ім'ям Гебер, розробив ртутно-сіркову теорію походження металів, яка склала теоретичну основу алхімії на подальші декілька сторіч. Джабір ібн Хайан створює теорію, покликану більш конкретно пояснювати властивості металів (зокрема, такі, як блиск, ковкість, горючість) і обґрунтовувати можливість трансмутації. Слід особливо відзначити, що ртутно-сіркова теорія є спробою теоретичного узагальнення експериментальних даних в достатньо конкретному

питанні, не претендуючи на загальність пояснення. Це суттєво відрізняє її від класичних натурфілософських вчень.

Суть ртутно-сіркової теорії полягає в наступному. В основі всіх металів лежать два принципи - *Ртуть* (філософська Ртуть) і *Сірка* (філософська Сірка). Ртуть є принципом металевості, *Сірка* - принципом горючості. Принципи нової теорії, таким чином, виступають як носії певних хімічних властивостей металів, встановлених в результаті експериментального вивчення дії високих температур на метали. Важливо відзначити, що протягом багатьох століть вважалося, ніби дія високих температур (*метод вогню*) є найкращим методом для спрощення складу тіла. Слід підкреслити, що філософська Ртуть і філософська Сірка не тотожна ртуті і сірці як конкретним речовинам. Звичайні ртуть і сірка є свого роду доказами існування філософських Ртуті і Сірки як принципів, причому принципів скоріше духовних, ніж матеріальних. Метал ртуть, на думку Джабіра ібн Хайана, є майже чистим принципом металевості (філософська Ртуть), яка містить певну кількість принципу горючості (філософської Сірки).

В надрах Землі під дією теплоти два принципи з'єднуються, утворюючи шість з семи відомих металів - ртуть, срібло, свинець, мідь, олово і залізо. Для утворення золота - досконалого металу, густина якого більше густини ртуті, крім Ртуті і Сірки необхідна наявність деякої дуже щільної субстанції, яку Джабір ібн Хайан називає al-iksir (еліксир, від грецького ξερν, тобто "сухий"). Пізніше в Європі ця субстанція отримала назву філософського каменя (Lapis Philosophorum)



Проблема трансмутації, таким чином, в рамках ртутно-сіркової теорії зводиться до задачі виділення еліксиру, що позначається алхіміками астрологічним символом Землі.

На думку алхіміків, процес перетворення "недосконалих металів" в "досконалий метал" - золото - може бути ототожнений з "лікуванням" металів. Тому еліксир, згідно представленням послідовників Гебера, повинен володіти ще багатьма магічними властивостями - зцілювати всі хвороби, і, можливо, давати безсмертя. Саме ці "побічні функції" еліксиру і закріпилися в сучасному значенні цього слова в українській мові. Взагалі, слід зазначити, що арабська алхімія завжди найтіснішим чином була пов'язана з медициною, яка в арабському світі була розвинута вельми високо (зокрема, в Багдаді ще в VIII столітті з'явилася перша державна аптека), і практично всі арабські алхіміки були відомі ще і як лікарі.

Серед арабських вчених виділяється знаменитий бухарський лікар Абу Алі ал- Хусейн ібн Абдаллах ібн ал-Хасан ібн Сіна-Алі, або Авіценна (980-1037), який був першим критиком ідеї трансмутації металів, яку він вважав неможливою, і що вважав основною задачею алхімії приготування лікарських засобів.

Абу Бакр Мухаммед ібн Закаріа Ар-Разі (864-925), в європейській літературі відомий як Разес, вніс в ртутно-сірчану теорію деякі зміни. Оскільки властивості таких речовин, як солі металів, досить складно пояснити з використанням двох принципів, Ар-Разі додає до них третій принцип, принцип твердості (крихкості) - філософську Сіль. Ртуть і Сірка утворюють тверді речовини лише у присутності цього третього принципу. У такому вигляді теорія трьох принципів набула логічного завершення і проіснувала в незмінному вигляді декілька століть.

Ар-Разі зробив також спробу об'єднати вчення Арістотеля - головну теоретичну основу алхімії - з атомістичною ідеєю. Чотири стихії Арістотеля, на думку Ар-Разі, це чотири види атомів, що рухаються в пустоті і відрізняються формою і розміром. Серед численних заслуг Ар-Разі слід також відзначити запропоновану їм класифікацію речовин на три царства: мінеральні, рослинні і тваринні. Ар-Разі в своїх працях найдокладнішим чином описував хімічний посуд, обладнання, терези і лабораторні прийоми. Взагалі для арабських



алхіміків характерний ретельне ставлення до опису експерименту; терези і лабораторна техніка вже до XI століття досягають високого ступеня досконалості. Зокрема, Абу-ар-Райхан Мухаммед ібн Ахмед Ал-Біруні (973-1050) і Абд ар-Рахман Хазіні приводять в своїх працях величини густин металів, які відрізняються від сучасних значень менш ніж на один відсоток.

Вцілому, саме під час арабського етапу створюються основні теорії алхімії, розробляється понятійний апарат, лабораторна техніка і методика експерименту. Арабські алхіміки досягають безперечних практичних успіхів - ними виділені сурьма, миш'як і, можливо, фосфор, отримана оцтова кислота і розчини сильних мінеральних кислот. Арабська алхімія, на відміну від александрійської, цілком раціональна; містичні елементи в ній є швидше данню традиції. Найважливішою заслугою арабських алхіміків стало створення раціональної фармації, розвинення традицій античної медицини.

Після XII століття по ряду причин (як внутрішніх, так і зовнішніх) арабська алхімія починає занепадати. Останнім значним арабським алхіміком став Ал-Джилдаки (перша половина XIV в.), ряд праць якого досить повно підсумовують праці його попередників. Центр наукової думки знову переміщується до Європи.

### **2.3. Європейська алхімія**

Європейські держави, перш за все країни південної Європи, достатньо тісно контактують з Візантією і арабським світом, особливо після початку хрестових походів (1-й почався в 1096 р.). Європейці дістають можливість ознайомитися і з блискучими досягненнями арабської цивілізації, і із спадщиною античності, що збереглася завдяки арабам. В XII столітті починаються спроби перекладу на латинську мову арабських трактатів і творів античних авторів. В Європі створюються перші світські учбові заклади - університети: в Болоньї (1119), Монпельє (1189), Парижі (1200). Починаючи з XIII століття, можна говорити про європейську алхімію як окремий етап алхімічного періоду.

Слід зазначити, що між арабською і європейською алхімією існують істотні відмінності. Європейська алхімія розвивається в суспільстві, де християнська (католицька) церква активно втручається у все світські справи; виклад ідей, що суперечать християнським догматам, є справою досить небезпечною. Алхімія в Європі з моменту свого зародження знаходиться у напівпідпільному положенні; в 1317 році Папа Іоанн XXII оголошує анафему алхімії, після чого кожен алхімік у будь-який момент може бути оголошений єретиком зі всіма витікаючими наслідками. Проте європейські володарі, як світські, так і церковні, оголосивши алхімію поза законом, в той же час таємно протегують їй, розраховуючи на вигоди, які обіцяє винайдення способу отримання золота. Внаслідок цього європейська алхімія спочатку є герметичною наукою, доступною тільки посвяченим. Звідси і характерний для європейської алхімії надзвичайно туманний виклад досягнутих результатів. Втім, протягом досить довгого часу європейськими працями по алхімії є лише переклади або компіляція арабських трактатів.

Першим знаменитим європейським алхіміком став чернець-домініканець Альберт фон Больштедт (1193-1280), більш відомий як Albertus Magnus (Альберт Великий). Праці Альберта Великого ("Книга про Алхімію" і ін.) зіграли важливу роль в тому, що натурфілософія Аристотеля стала найзначущішою для європейських вчених пізнього середньовіччя і початку Нового Часу. Альберт Великий першим з європейських алхіміків детально описує властивості миш'яку, тому йому іноді приписують відкриття цієї речовини. Альберт Великий висловлює навіть думку про те, що метали складаються з ртуті, сірки, миш'яку і нашатирю.

Сучасником Альберта Великого був англійський монах-францисканець Роджер Бекон (1214-1292), автор трактату "Дзеркало Алхімії" («Speculum alchtmiae»). Роджер Бекон визначає алхімію таким чином: *"Алхімія є наука, що вказує як приготувати та одержувати деякий засіб, еліксир, яке будучи кинуте на метал чи недовершену речовину, робить їх довершеними в момент дотику"*. На думку Бекона і послідовників, приготування еліксиру з "первинної

субстанції" повинне здійснитися в три стадії: *нігрето* (чорна стадія), *альbedo* (біла, в результаті якої виходить малий еліксир, здатний перетворювати метали на срібло) і *рубедо* (червона, продуктом якої і є великий еліксир - магістерій).

В роботах Альберта Великого і Роджера Бекона, як і в працях арабських алхіміків, частка містицизму порівняно невелика. В той же час для європейської алхімії в цілому містичні елементи значно більш характерні, ніж для арабської. До основоположників містичних течій часто відносять іспанського лікаря Арнальдо ді Вілланова (1240-1311) і Раймунда Луллія (1235-1313). Їх праці також присвячені трансмутації (Луллій навіть стверджує, що йому вдалося одержувати золото), причому особливий упор робиться на магічних операціях, необхідних для отримання бажаних результатів.

Німецький алхімік, монах — бенедиктинець Василь Валентин увійшов в історію як першовідкривач хімічних елементів і сполук. Він, імовірно, народився в 1394 році, жив і виховувався в обителі братства бенедиктинців в місті Ерфурт. В молодості Василь Валентин подорожував по Англії і Бельгії, а своє життя присвятив вивченню хімічних властивостей металів. Алхімік став першовідкривачем формули соляної кислоти. У трактатах описав властивості сірчаної кислоти, нітратної кислоти, солей ртуті, нашатирю. Він вперше в історії хімічним шляхом отримав ртуть, купорос, сурму, вивчав можливість отримання ефіру шляхом сполучення спирту з кислотами.

Містичні течії в європейській алхімії займають дуже значне місце. Алхіміки-містики формулюють додаткові задачі своєї науки; загальне число задач складає сім:

1. Приготування *Еліксиру* або *Філософського Каменя* (Lapis Philosophorum);
2. Створення *гомункулуса* (подібна до людини істота, створена штучним шляхом);
3. Приготування *алкагеста* - універсального розчинника;
4. *Палігенез*, або відновлення рослин з попелу;

5. Приготування світового духу (*spiritus mundi*) - магичної субстанції, одна з властивостей якої - здатність розчиняти золото.

6. Вилучення квінтесенції.

7. Приготування рідкого золота (*aurum potabile*), досконалого лікарського засобу.

Для досягненню поставленої мети необхідним було здійснення дванадцяти основних алхімічних операцій, кожна з яких співвідносилася з певним зодіакальним сузір'ям. Саме з містичних міркувань миш'як і сурму алхіміки відмовляються визнавати самостійними металами, оскільки для них не вистачає планет, яких всього було відомо сім; містичний зв'язок алхімії і астрології має для алхіміків більше значення, ніж факти. Містицизм і закритість європейської алхімії породжують, природно, значне число шахраїв від алхімії.

Проте, в XIV-XV століттях європейська алхімія досягає значних успіхів, зумівши перевершити арабів в пізнанні властивостей речовини. В 1270 році італійський алхімік кардинал Джованні Фіданца (1221-1274), відомий як Бонавентура, в одній із спроб отримання універсального розчинника отримав розчин нашатирю в нітратній кислоті (*aqua fortis*), який виявився здатним розчиняти золото, царя металів (звідси і назва - *aqua Regis*, тобто царська горілка). Ім'я одного з найвидатніших середньовічних алхіміків Іспанії XIV століття залишилося невідомим – він підписував свої твори ім'ям Гебера. Псевдо-Гебер першим детально описав сильні мінеральні кислоти – сульфатну і нітратну. Використання концентрованих мінеральних кислот в алхімічній практиці привело до істотного розширення знань алхіміків про речовину.

До середини XVI століття в європейській алхімії стає очевидним швидко прогресуюче розділення. З одного боку, це виродження містичного напрямку, представники якого як і раніше намагаються здійснити трансмутацію металів за допомогою магії, з іншою - набираючи силу раціональні течії. Найзначнішими з останніх були ятрохімія і технічна хімія, що стали свого роду перехідним етапом від класичної алхімії до нової наукової хімії.

Головним результатом алхімічного періоду, крім накопичення значного запасу знань про речовину, стало становлення емпіричного (експериментального) підходу до вивчення властивостей речовини. Алхімія породжує ртутно-сіркову теорію (теорію трьох принципів), покликану узагальнити експериментальні дані. Вцілому, алхімічний період є абсолютно необхідним перехідним етапом між натурфілософією і експериментальним природознавством.

Проте алхімії спочатку властиві дуже серйозні негативні риси. По-перше, це обмеженість предмету лише трансмутацією металів; всі алхімічні операції з речовиною присвячені цій меті. По-друге - містицизм, в більшому або меншому ступені властивий всім алхімікам. По-третє, це догматизм теорії - вчення Аристотеля, що лежить в основі ідеї трансмутації, приймається за істину в останній інстанції без яких-небудь обґрунтувань. Нарешті, спочатку властива алхімії закритість була істотною перешкодою для розвитку цієї науки.

#### 2.4. Ятрохімія і технічна хімія

Абсолютно нове розуміння задач алхімії представлено в працях основоположників технічної хімії Ваноччо Бірінгуччо (1480-1539) "Про піротехнію" і Георга Бауера (1494-1555), більш відомого як Агрікола, "De Re Metallica" ("Про металургію").

Праці цих авторів є свого роду енциклопедії, присвячені мінералогії, металургії, гірничій справі, виробництву кераміки, тобто технологічним процесам, які передбачають хімічні операції з речовинами. Характерною особливістю праць представників технічної хімії є прагнення до максимально ясного, повного і достовірного опису експериментальних даних і технологічних процесів. Саме у пошуках способів вдосконалення хімічної технології Бірінгуччо і Агрікола бачать задачу алхімії.



*Трактат Агріколи  
"De Re Metallica"*



Німецький лікар і алхімік Філіп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм, що увійшов до історії під псевдонімом Парацельс (1493-1541) став основоположником іншого раціонального напрямку в алхімії - ятрохімії (від грецького ιατρος – лікар). В теоретичному відношенні Парацельс є класичним алхіміком - він розділяє старогрецьке вчення про чотири

**Парацельс** елементи-стихії і арабську теорію трьох принципів. Парацельс займається пошуками еліксиру життя і навіть стверджує, що знайшов його; в його творах можна знайти докладний рецепт приготування гомункулуса.

Проте, подібно до Авіценни, Парацельс негативно ставиться до ідеї трансмутації металів (не заперечуючи, втім, принципової можливості трансмутації). Парацельс стверджує, що задача алхімії - виготовлення ліків: *"Хімія - один із стовпів, на які повинна спиратися лікарська наука. Задача хімії зовсім не в тому, щоб робити золото і срібло, а в тому, щоб готувати ліки"*. Медицина Парацельса ґрунтується на ртутно-сірковій теорії. Він вважає, що в здоровому організмі три принципи - Ртуть, Сірка і Сіль - знаходяться в рівновазі; а хвороба - порушення рівноваги між принципами. Для відновлення рівноваги Парацельс вводить в практику лікарські препарати мінерального походження - сполуки миш'яку, сурми, свинцю, ртуті і т.п. - на додачу до традиційних рослинних препаратів.

Внаслідок міграцій людей, яка сприяла розповсюдженню інфекційних захворювань (а також пануюча в середньовічній Європі тотальна антисанітарія) різко посилюються боротьба з епідеміями, яка набула за часів Парацельса надзвичайного значення. Завдяки безперечним успіхам, досягнутим Парацельсом в медицині, його погляди завойовують широке визнання. До представників ятрохімії (спагіриків, як називають себе послідовники Парацельса) можна віднести багато відомих алхіміків XVI - XVII століть.



**Титульна сторінка  
«Алхімії» Андреа Лібавія**

Андреас Лібавій (1550-1616) прославився першим в історії систематичним підручником хімії - "Алхімія", - який вийшов в 1597 році у Франкфурті. Це був один з найбільш читаємих алхімічних творів кінця XVI - початку XVII ст. У цій книзі автор описав всі відомі хімічні операції в стислій і зрозумілій формі, що абсолютно відрізняється від нескладних, пишномовних і неясних через багатослівність праць Парацельса.

В своїх працях Лібавій погоджувався з Парацельсом в тому, що головна задача алхімії полягає в служінні медицині, проте, вважав, що трансмутація можлива, і її здійснення є вінцем науки. В той же час Лібавій критикує туманно-містичні елементи у вченні Парацельса. Важливу роль в розвитку раціональної алхімії зіграли Іоганн Баптист ван Гельмонт (1577-1664) і Іоганн Рудольф Глаубер (1604-1670). Отто Тахеній (1620-1699) намагається внести зміни в ртутно-сіркову теорію, стверджуючи, що всі солі утворені двома принципами - кислотою і лугом.

Вцілому, раціональні течії в алхімії - ятрохімія і технічна хімія - досягли досить значних експериментальних успіхів і заклали основи для наукової хімії, становлення якої починається в середині XVII століття. Не слід, однак, вважати, що поява наукової хімії автоматично означала кінець "класичної алхімії". Алхімічні традиції зберігалися в науці ще довгий час, і багато видатних природодослідників продовжували вважати трансмутацію металів можливою.

### **Питання для обговорення:**

1. *Олександрійська алхімія. Засновники та вчені Олександрійської академії.*
2. *Алхімія Гермеса Трисмегиста. «Смарагдова скрижаль»*
3. *Арабська алхімія (Джабір ібн Гайан, Ар-Разі, Ібн-Сіна.)*
4. *Алхімія в Західній Європі.*
5. *Джерела виникнення вчення про трансмутацію і філософський камінь*





8. Вкажіть засновника ртутно-сіркової теорії:

- 1) Абу Бакр Мухаммед ібн Закарія Ар-Разі      2) Джабір ібн Хайан  
3) Айюб ал Рухаві      4) Авіценна

9. Вкажіть стадію алхімічного процесу, результатом якої мало бути одержання «великого еліксиру» (на думку Р. Бекона):

- 1) Нігрето 2) Ельбедо      3) Рубедо 4) Альбедо

10. Вкажіть стадію алхімічного процесу, результатом якої мало бути одержання «малого еліксиру» (на думку Р. Бекона):

- 1) Нігрето 2) Ельбедо      3) Рубедо 4) Альбедо

11. Вкажіть засновника ятрохімії:

- 1) Ваначчо Бірингуччо 2) Грегор Бауер 3) Парацельс 4) Лібавій

12. Вкажіть вірне твердження щодо трансмутації металів (згідно сучасних уявлень):

- 1) Можлива під дією «великого еліксиру»  
2) Можлива в результаті термоядерних реакцій  
3) Можлива за нормальних умов  
4) Не можлива взагалі

13. Вкажіть засновників технічної хімії:

- 1) Ваначчо Бірингуччо 2) Грегор Бауер 3) Парацельс 4) Лібавій

14. Вкажіть основне завдання технічної хімії:

- 1) Вдосконалення хімічних технологій      2) Створення ліків  
3) Винайдення універсальних розчинників      4) Пошук філософського каменя

15. Вкажіть основне завдання ятрохімії:

- |   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1) Вдосконалення хімічних технологій    | 2) Створення ліків            |
| 3) Винайдення універсальних розчинників | 4) Пошук філософського каменя |

16. Вкажіть визначення алкагесту згідно алхімічної теорії:

- 1) Субстанція, що здатна розчиняти золото
- 2) Універсальний лікарський засіб
- 3) Універсальний розчинник
- 4) Відновлення рослин з попелу

18. Вкажіть символ, яким алхіміки позначали золото:

- |      |      |      |      |
|------|------|------|------|
| 1) ☽ | 2) ☉ | 3) ⚔ | 4) ♂ |
|------|------|------|------|

19. Вкажіть символ, яким алхіміки позначали срібло:

- |      |      |      |      |
|------|------|------|------|
| 1) ☽ | 2) ☉ | 3) ⚔ | 4) ♂ |
|------|------|------|------|

20. Вкажіть міфічного бога, якого вважали небесним покровителем алхімії

- |            |         |                      |          |
|------------|---------|----------------------|----------|
| 1) Амон-Ра | 2) Зевс | 3) Гермес Трисмегист | 4) Перун |
|------------|---------|----------------------|----------|

21. Вкажіть заклад, який вважається місцем зародження алхімії:

- |                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1) Академія Арістотеля  | 2) Александрійська академія |
| 3) Храм Меркурія в Римі | 4) Академія Піфагора        |

22. Вкажіть арабського алхіміка, який ввів у ртутно-сіркову теорію принцип твердості (філософську Сіль):

- |  |                     |
|--|---------------------|
| 1) Абу Бакр Мухаммед ібн Закарія Ар-Разі | 2) Джабір ібн Хайан |
| 3) Айюб ал Рухаві                        | 4) Авіценна         |

## ЛЕКЦІЯ 3. ПЕРІОД СТАНОВЛЕННЯ

### План

- 3.1. Експериментальне природознавство XVII століття
- 3.2. Роберт Бойль і виникнення наукової хімії
- 3.3. Теорія флогістону
- 3.4. Киснева теорія горіння
- 3.5. Хімічна революція

### **3.1. Експериментальне природознавство XVII століття**

В XV-XVI століттях в Європі починається період швидкого зростання торгівлі і матеріального виробництва. До XVI століття техніка в Європі виходить на рівень помітно більш високий, ніж в період розквіту Античного світу. При цьому зміни в технічних прийомах випереджали їх теоретичне осмислення. Технічні винаходи XVI століття і блискучі успіхи мореплавства (що вирішили, до речі, триваючу сторіччями фінансову кризу, пов'язану з браком дорогоцінних металів) одночасно ставили перед наукою нові проблеми, які існуюча раніше наука вирішити не могла. Подальше удосконалення техніки упиралося в головну суперечність епохи - суперечність між порівняно високим рівнем досягнутих до цього часу технологій і різким відставанням теоретичного природознавства.

Розвиток філософії і природознавства в епоху Відродження призвів до глибокої кризи аристотелівської картини світу і поставив задачу створенні фізичної концепції, що відображає реальні властивості дійсності, а потреби технічного прогресу привели до створення основ наукового експерименту. Швидкому розвитку в Європі нових філософських систем сприяла також і Реформація, що почалася в XVI столітті. Поєднання соціально-економічних і технічних чинників викликало зміни в суспільній свідомості, посилювало потребу у виробленні нової філософії, що заперечувала роль авторитету (як релігійних доктрин, так і античних вчень) і стверджуючої пріоритет наукового доказу.

Сімнадцяте століття у філософії ознаменувалося також відродженням атомістичних уявлень. Засновник аналітичної геометрії і філософ Рене Декарт (1596-1650), відомий також як Картезій, стверджує, що всі тіла складаються з корпускул різної форми і розмірів; форма корпускул пов'язана з властивостями речовини. В той же час він вважає, що корпускули подільні і складаються з єдиної матерії. Декарт заперечує уявлення Демокріта про неподільні атоми, що рухаються в порожнечі, не наважуючись припустити існування порожнечі. Корпускулярні ідеї, вельми близькі до античних уявлень Епікура, висловлює П'єр Гассенді (1592-1655). Групи атомів, утворюючи сполуки, Гассенді називає молекулами (від лат. moles - купка). Корпускулярні уявлення Гассенді завоювали досить широке визнання серед природодослідників.

Інструментом вирішення суперечності між високим рівнем технології і низьким рівнем знань про природу стало в XVII столітті нове експериментальне природознавство.

Величезні успіхи в XVII столітті були досягнуті в області фізики, механіки, математики і астрономії. Галілео Галілей (1564-1642) не тільки засновує класичну механіку, але і вводить у фізику новий образ мислення, повною мірою використовуючи експериментальний метод. Еванджеліста Торрічеллі (1608-1647), Блез Паскаль (1623-1662) і Отто фон Геріке (1602-1686) проводять свої знамениті дослідження по вивченню вакууму і атмосферного тиску.

Отто фон Геріке починає дослідження в області електростатики. Крістіан Гюйгенс (1629-1695) створює хвильову теорію світла і розробляє основні закони оптики. Іоганн Кеплер (1571-1630) в 1609 р. приводить у відповідність з астрономічними даними геліоцентричну систему, яку запропонував в 1543 р. Микола Коперник (1473-1543), і яка в первинному вигляді мала безліч



*Магдебурзькі півкулі – експеримент німецького фізика Отто фон Геріке для демонстрації сили тиску повітря і винайденого ним повітряного вакуумного насоса*

неточностей. Ісаак Ньютон (1643-1727) відкриває закони класичної механіки і закон всесвітнього тяжіння. Його праця "Математичні начала натуральної філософії" (1687) узагальнила не тільки власні дослідження автора, але і досвід попередників, результатом чого з'явилося створення єдиної механічної картини світу, що панувала аж до рубежу XIX і XX сторіч. Всі ці і багато інших блискучих відкриттів ознаменували собою першу наукову революцію, результатом якої стало становлення нового природознавства, цілком заснованого на експериментальних даних. Основою природознавства стає принцип кількісного вимірювання в експериментальних дослідженнях. Це знаходить своє вираження у винаході різноманітних вимірювальних приладів - хронометрів, термометрів, ареометрів, терезів і т.д.

Нове природознавство народжує нові організаційні форми - створюються наукові товариства і академії наук. Ще в 1560 р. італійський природодослідник Джованні Баттіста делла Порту (1535-1615) починає проводити в своєму будинку регулярні збори, названі *Academia Secretorum Naturae* (Академія таємниць природи). В XVII в. з'являються офіційно встановлені академії з відповідними органами і статутом: Академія природодослідників (Леопольдіна) в Німеччині (1652), Академія досліду у Флоренції (1657), Королівське товариство (1662) в Лондоні, Паризька Академія точних наук (1663).

Одним із наслідків наукової революції другої половини XVII століття було створення нової - наукової - хімії. Творцем наукової хімії традиційно вважається Роберт Бойль.

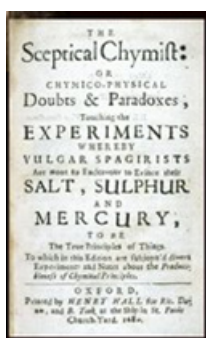
### **3.2. Роберт Бойль і виникнення наукової хімії**

Роберт Бойль (1627-1691) був одним з найбільших хіміків, фізиків і філософів свого часу. Як основні наукові досягнення Бойля в хімії можна відзначити заснування ним аналітичної хімії (якісний аналіз), дослідження властивостей кислот, введення в хімічну практику індикаторів, вивчення густини рідин за допомогою винайденого ним ареометра. Не можна не згадати і відкритий Бойлем закон, що носить його ім'я (закон Бойля-Маріотта). Проте

головною заслугою Бойля стала запропонована їм нова система хімічної філософії, висловлена в книзі "Хімік-скептик" (1661). Книга присвячена пошукам відповіді на питання, що саме слід вважати елементами, виходячи з сучасного рівня розвитку хімії. Книга побудована у формі бесіди між чотирма філософами: Фемістом, перипатетиком (послідовником Аристотеля), Філопоном, спагіриком (прихильником Парацельса), Карнеадом, висловлюючим погляди "містера Бойля", і Ельовтерієм, неупереджено оцінюючим аргументи



*Роберт Бойль*



**"Хімік-скептик"  
Р.Бойля (1661)**

сперечальників. Дискусія філософів показує, що ні чотири стихії Аристотеля, ні три принципи алхіміків не можуть бути визнано як елементи. Виходячи з експериментальних даних, Бойль показує, що поняття сучасної хімії повинні бути переглянуті і приведені у відповідність з експериментом. Елементи, згідно Бойлю - практично нерозкладні тіла (речовини), що складаються з схожих однорідних (що складаються з першоматерії) корпускул, з яких складені всі складні тіла і на які вони можуть бути розкладені. Вони можуть відрізнитися один від одного формою, розміром, масою. Головну задачу хімії Бойль бачить у вивченні складу речовин і залежності властивостей речовини від його складу. Таким чином, книга "Хімік-скептик" є не відповіддю на насущні питання хімічної філософії, але містить постановку нової мети хімії. Головне значення роботи Бойля полягає в наступному:

1. Формулювання нової мети хімії - вивчення складу речовин і залежності властивостей речовини від її складу.
2. Пропозиція програми пошуку і вивчення реальних хімічних елементів;
3. Введення в хімію індуктивного методу.

Уявлення Бойля про елемент як про практично нерозкладну речовину (слід зазначити, що тотожність термінів "елемент" і "проста речовина" зберігалась до середини XIX століття) швидко отримало широке визнання серед

природодослідників. Проте наукова хімія знаходилася лише в самому початку свого шляху; найважливішими перешкодами, які ще належало подолати, були сильні ще алхімічні традиції (Бойль не заперечував принципову можливість трансмутації), помилкові уявлення про випалення металів як про процес розкладу і уможлидний характер атомізму.

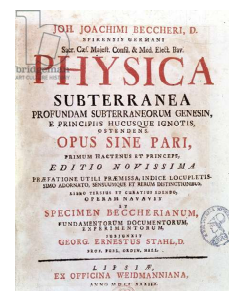
### **3.3. Теорія флогістону**

Перша теорія наукової хімії – теорія флогістону – в значній мірі ґрунтувалася на традиційних уявленнях про склад речовин і про елементи як носії певних властивостей. Проте, саме вона стала в XVIII столітті головною умовою і основною рушійною силою розвитку вчення про елементи і сприяла повному звільненню хімії від алхімії. Саме під час майже сторічного існування флогістонної теорії завершилося почате Бойлем перетворення алхімії в хімію.

Флогістонна теорія горіння була створена для опису процесів випалення металів, вивчення яких було однією з найважливіших задач хімії кінця XVIII століття. Металургія в цей час стикається з двома проблемами, вирішення яких було неможливе без проведення серйозних наукових досліджень – великі втрати при виплавці металів і паливна криза, викликана майже повним знищенням лісів в Європі. Основою для теорії флогістону послужили традиційні уявлення про горіння як про розклад тіла. Феноменологічна картина випалу металів була добре відома: метал перетворюється на окалину, маса якої більше маси початкового металу (Бірінгуччо ще в 1540 р. показав, що вага свинцю збільшується після прожарювання); крім того, при горінні має місце виділення газоподібних продуктів невідомої природи. Задачею хіміків було дати цьому феномену раціональне пояснення, яке можна було використовувати для вирішення конкретних технічних задач. Останній умові не відповідали ні уявлення Аристотеля, ні алхімічні погляди на горіння.

Творцями теорії флогістону вважаються німецькі хіміки Іоганн Іоакім Бехер (1635-1682) і Георг Ернст Шталь (1660-1734).

Бехер в книзі "Підземна фізика" (1669) висловив свої погляди на складові частини тел. Такими, на його думку, є три види землі: перша - плавка і кам'яниста ((terra lapidea), друга - жирна і горюча ((terra pinguis) і третя - летка (terra fluida s. mercurialis). Горючість тіл, на думку Бехера, обумовлена наявністю в їх складі другої, жирної, землі. Система Бехера дуже схожа на алхімічне вчення про три



**Обкладинка книги  
"Підземна фізика"  
Йоганна Бехера**

принципи, в якому горючість обумовлена наявністю Сірки; проте Бехер вважає, що сірка є складним тілом, утвореним кислотою і terra pinguis. По суті, теорія Бехера є першою спробою запропонувати щось нове замість алхімічного вчення про три принципи.

Збільшення маси металу при випаленні Бехер традиційно пояснює приєднанням "вогняної матерії". Ці погляди Бехера послужили передумовою до створення теорії флогістону, запропонованою Шталем в 1703 р., хоча і мають з нею дуже мало загального. Проте, сам Шталь завжди стверджував, що авторство теорії належить Бехеру.

Суть теорії флогістону можна висловити в наступних основних положеннях:

1. Існує матеріальна субстанція, що міститься у всіх горючих тілах - флогістон (від грецького φλογιστον - пальне).
2. Горіння є розкладанням тіла з виділенням флогістону, який необоротно розсіюється в повітрі. Віхроподібні рухи флогістону, що виділяється з тіла, що горить, і є видимим вогнем. Витягувати флогістон з повітря здатні лише рослини.
3. Флогістон завжди знаходиться в поєднанні з іншими речовинами і не може бути виділений в чистому вигляді; найбільш багаті флогістоном речовини згоряють без залишку.
4. Флогістон володіє негативною масою.

Теорія Шталя, подібно всім попереднім, також виходить з уявлень, ніби властивості речовини визначаються наявністю в них особливого носія цих

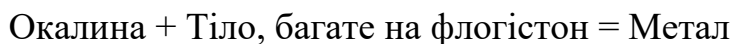


властивостей. Положення флогістонної теорії про негативну масу флогістону (значно більш пізніє і визнавалося не всіма прихильниками теорії) було покликане пояснити той факт, що маса окалини (або всіх продуктів горіння, включаючи газоподібні) більше маси обпаленого металу.

Процес випалення металу в рамках теорії флогістону можна відобразити наступною подібністю хімічного рівняння:



Для отримання металу з окалини (або з руди), згідно теорії, можна використовувати будь-яке тіло, багате на флогістон (тобто що згоряє без залишку) - деревне або кам'яне вугілля, жир, рослинне масло і т.п.:



Необхідно підкреслити, що експеримент може тільки підтвердити справедливість цього припущення; це було добрим аргументом на користь теорії Шталя. Флогістонна теорія з часом була поширена на будь-які процеси горіння. Тотожність флогістону у всіх горючих тілах обґрунтовувалася Шталем експериментально: вугілля однаково відновлює і сульфатну кислоту в сірку, і луки в метали. Дихання і ржавіння заліза, на думку послідовників Шталя, є тим же процесом розкладання тіл, що містять флогістон, але протікаючим повільніше, ніж горіння.

Теорія флогістону дозволила, зокрема, дати прийнятне пояснення процесам виплавки металів з руди, яке полягає в наступному. Руда, вміст флогістону в якій малий, нагрівається з деревним вугіллям, яке дуже багате на флогістон; флогістон при цьому переходить з вугілля в руду, і утворюються багатий флогістоном метал і бідна флогістоном зола.

Слід зазначити, що в історичній літературі є серйозні розбіжності в оцінці ролі теорії флогістону - від різко негативних до позитивних. Проте не можна не визнати, що теорія флогістону мала ряд безперечних переваг:

- вона просто і адекватно описує експериментальні факти, що стосуються процесів горіння;

- теорія внутрішньо несуперечлива, тобто жоден із наслідків не знаходиться в суперечності з основними положеннями;
- теорія флогістону цілком заснована на експериментальних фактах;
- теорія флогістону володіла здатністю передбачати певні властивості речовин.

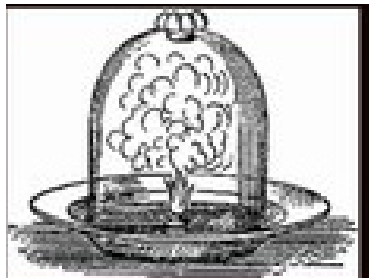
Флогістонна теорія - перша істинно наукова теорія хімії – послужила могутнім стимулом для розвитку кількісного аналізу складних тіл, без якого б було абсолютне неможливим експериментальне підтвердження ідей про хімічні елементи. Слід зазначити, що положення про негативну масу флогістону фактично зроблено на підставі закону збереження маси, який був відкритий значно пізніше. Це припущення само по собі сприяло подальшій активізації кількісних досліджень. Ще одним результатом створення флогістонної теорії було активне вивчення хіміками газів взагалі і газоподібних продуктів горіння зокрема. Виникає т.з. пневматична хімія, основоположники якої Джозеф Блек (1728-1799), Даніель Резерфорд (1749-1819), Генрі Кавендіш (1731-1810), Джозеф Прістлі (1733-1804) і Карл Вільгельм Шеєле (1742-1786) були творцями цілої системи кількісних методів в хімії.

В другій половині XVIII століття теорія флогістону завоювала серед хіміків практично загальне визнання. На основі флогістонних уявлень формується номенклатура речовин; робляться спроби пов'язати такі властивості речовини, як колір, прозорість, лужність і т.п., із вмістом флогістону.

### **3.4. Киснева теорія горіння**

Нефлогістонні уявлення про горіння і дихання зародилися навіть дещо раніше флогістонної теорії. Жан Рей (1583-1645), якому наука зобов'язана постулатом "*всі тіла важкі*", в 1630 р. висловлював припущення, що збільшення маси металу при випаленні обумовлено приєднанням повітря. В 1665 р. Роберт Гук (1635-1703) в роботі "Мікрографія" також припустив наявність в повітрі особливої речовини, подібної речовині, що міститься в зв'язаному стані в селітрі. Подальший розвиток ці погляди одержують в книзі "Про селітру і повітряний спирт селітри", яку написав в 1669 р. англійський

хімік Джон Мейоу (1645-1679). Мейоу намагається довести, що в повітрі міститься особливий газ (*spiritus nitroaereus*), що підтримує горіння і необхідний для дихання; обґрунтовує він це припущення знаменитими дослідами з свічкою, що горить, під дзвоном.



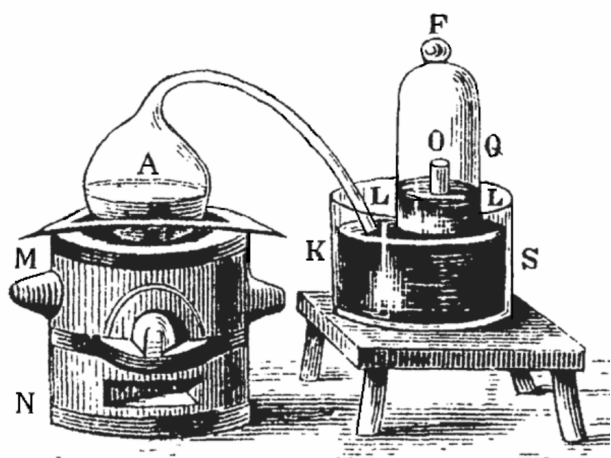
*Дослід Мейоу по спалюванню речовин під ковпаком*

Проте виділити цей *spiritus nitroaereus* у вільному стані вдалося лише більш ніж через сто років. Відкриття кисню було зроблено незалежно один від одного майже одночасно декількома вченими.

Карл Вільгельм Шеєле отримав кисень в 1771 р., назвавши його "вогняним повітрям"; проте результати дослідів Шеєле були опубліковані лише в 1777 р. На думку Шеєле, "вогняне повітря" було "кислою тонкою матерією, сполученою з флогістоном". Джозеф Прістлі виділив кисень в 1774 р. нагріванням оксиду ртуті. Прістлі вважав, що отриманий ним газ є повітрям, абсолютно позбавленим флогістону, внаслідок чого в цьому "дефлогістованому повітрі" горіння йде краще, ніж в звичайному.

Велике значення для створення кисневої теорії горіння мали, крім того, відкриття водню Г. Кавендішем в 1766 р. і азоту Д. Резерфордом в 1772 р. (слід зазначити, що Кавендіш прийняв водень за чистий флогістон). Значення зроблених Кавендішем, Шеєле і Прістлі відкриттів зміг правильно оцінити великий французький хімік Антуан Лоран Лавуазьє (1743-1794). В 1774 р. Лавуазьє публікує "Невеликі роботи по фізиці і хімії", де висловлює припущення про те, що при горінні відбувається приєднання до тіл частини атмосферного повітря. Нагріваючи олово (а потім - сірку і фосфор) у герметично закритій посудині, він переконався, що загальна вага посудини не змінюється, водночас вага повітря в посудині на 1/5 зменшується, а повітря, що

залишається, не підтримує горіння і дихання. Це доводило, що в процесі горіння до речовини приєднується не «вогонь», якого до досліду в посудині не було, а «частина повітря».



*Прилад Лавуазьє для вивчення складу повітря та з'ясування збільшення маси металу при випалі*

Після того, як Прістлі в 1774 р. відвідав Париж і повідомив про відкриття "дефлогістованого повітря", Лавуазьє повторює його досліди і в 1775 р. публікує роботу "Про природу речовини, що з'єднується з металами при їх прожарюванні збільшуючи їх вагу" (втім, Лавуазьє приписує пріоритет відкриття кисню собі). Нарешті, в 1777 р. Лавуазьє формулює основні положення кисневої теорії горіння:

1. Тіла горять тільки в "чистому повітрі".
2. "Чисте повітря" поглинається при горінні, і збільшення маси згорілого тіла рівно зменшенню маси повітря.
3. Метали при прожарюванні перетворюються на "землі". Сірка або фосфор, з'єднуючись з "чистим повітрям", перетворюються на кислоти.

Цікаво, що в своїй роботі "Про горіння взагалі", викладаючи теорію, прямо протилежну теорії флогістону. Нова киснева теорія горіння (термін кисень - oxygenium - з'являється в 1877 р. в роботі Лавуазьє "Загальний розгляд природи кислот і принципів їх сполучення") має ряд істотних переваг в порівнянні з флогістонною. Вона більш проста, ніж флогістонна, не містить в собі "проти природних припущень" про наявність у тіл негативної маси, і, головне, не ґрунтується на існуванні субстанцій, не виділених експериментально. Внаслідок цього киснева теорія горіння досить швидко одержує широке визнання серед

природодослідників (хоча полеміка між Лавуазьє і флогістичками триває майже два десятиріччя).

### 3.5. Хімічна революція

Значення кисневої теорії виявилось значно більшим, ніж просто пояснення явищ горіння і дихання. Відмова від теорії флогістону вимагала перегляду всіх основних принципів і понять хімії, зміни термінології і номенклатури речовин. Тому з кисневої теорії починається переломний етап в розвитку хімії, названий "хімічною революцією".

В 1785-1787 рр. чотири видатних французьких хіміків - Антуан Лоран Лавуазьє, Клод Луї Бертолле (1748-1822), Луї Бернар Гітон де Морво (1737-1816) і Антуан Франсуа де Фуркруа (1755-1809) - за дорученням Паризької академії наук розробляють нову систему хімічної номенклатури. Логіка нової номенклатури припускає побудову назви речовини по назвах тих елементів, з яких речовина складається. Основні принципи цієї номенклатури використовуються до теперішнього часу.

В 1789 р. Лавуазьє видає свій знаменитий підручник "Елементарний курс хімії", цілком заснований на кисневій теорії горіння і новій хімічній номенклатурі. Поява цього курсу власне і ознаменувало, на думку Лавуазьє, хімічну революцію (1789 - рік початку Французької революції, однією з жертв якої стане в 1794 р. і Лавуазьє). В "Елементарному курсі хімії" Лавуазьє наводить перший в історії нової хімії список хімічних елементів (таблицю простих тіл), розділених на декілька типів:

1. Прості речовини, що належать до всіх царств природи, які можна розглядати як елементи:

світло	азот
теплород	водень
кисень	

2. Прості неметалічні речовини, окиснюючі і кислотоутворюючі:

сірка	радикал мурієвої кислоти (Хлор)
фосфор	радикал плавикової кислоти (Фтор)
вугілля	радикал бурової кислоти (Бор)

3. Прості металічні речовини, окиснюючі і кислотоутворюючі:

сурма	кобальт	марганець
срібло	мідь	ртуть
миш'як	олово	молібден
вісмут	залізо	нікель
золото	платина	свинець
вольфрам	цинк	

4. Прості солеутворюючі землісті речовини:

вапно	магnezія	барит
глинозем	кремнезем	

Стосовно земель, Лавуазьє на основі їх абсолютної інертності до кисню, висловлює припущення про те, що землі являють собою оксиди невідомих елементів, що згодом повністю підтвердилося. Таку концепцію елементів прийнято називати емпірико-аналітичною, оскільки Лавуазьє вибрав критерієм визначення елемента лише експеримент, категорично виключаючи будь-які неемпіричні роздуми про атоми і молекули, які не можна підтвердити. Створена Лавуазьє раціональна класифікація хімічних сполук основана по-перше на відмінності в елементному складі сполук і, по-друге, на характері їх властивостей (кислоти, основи, солі, солеутворюючі речовини, органічні речовини).експериментально. При цьому, як і Р. Бойль, Лавуазьє вважає, що властивості речовини визначаються її складом. Залежність властивостей від складу, описана Лавуазьє, являє собою закономірність, яка відображає взаємозв'язок між якісними і кількісними характеристиками речовини.

Важливим результатом досліджень Лавуазьє є формулювання ним закону збереження маси. Проаналізувавши результати власних досліджень кількісного складу речовин і співвідношення мас реагентів і продуктів реакції, а також подібні результати інших вчених, Лавуазьє показав, що у всіх випадках маса речовин в ході хімічних реакцій не змінюється. Хімічна революція завершує період становлення хімії; вона знаменує собою повну раціоналізацію хімії, остаточно відмовляючись від застарілих натурфілософських та алхімічних

*Список речовин Лавуазьє*

уявлень про природу речовин та їх властивостей. Після хімічної революції хімія вступає в період кількісних законів, в якому створюється і розвивається нова концепція хімічного елемента – атомно-теоретична.

### **Питання для обговорення:**

1. Р. Бойль та його внесок у розвиток хімічної науки. «Хімік-скептик».
2. Пояснення процесів горіння та дихання в роботах Жана Рея, Дж. Майова («Про селітру та повітряний спирт селітри»).
3. Пневмохімія. Відкриття водню, кисню, азоту, хлору. Експериментальні дослідження Джозефа Блека, Даніеля Резерфорда, Генрі Кавендіша, Джозефа Прістлі. Винахід пневматичної ванни.
4. Андреас Сігізмунд Марграф: дослідження складу солей і мінералів, отримання нових сполук фосфору, кристали цукру в корінні буряку за допомогою мікроскопу, зародження фотометрії полум'я.
5. «Елементи хімії» Германа Бургаве.
6. Аналітичні реагенти та система «мокрого» якісного аналізу Торберна Улафа Бергмана. Поява кількісного вагового аналізу
6. Перші системні дослідження кількісного складу солей кислот та основ: «Таблиця спорідненості» Етьєна Жоффруа.

## Тестові питання для контролю знань:

1. Вкажіть засновника флогістонної теорії:

- |                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| 1) Роберт Бойль          | 2) Георг Ернст Шталь |
| 3) Антуан Лоран Лавуазьє | 4) Джозеф Прістлі    |

2. Вкажіть властивість флогістону:

- |                                    |                                |
|------------------------------------|--------------------------------|
| 1) Міститься у всіх тілах          | 2) Має нульову масу            |
| 3) Може існувати в чистому вигляді | 4) Виділяється при горінні тіл |

3. Вкажіть прихильників не флогістонної (кисневої) теорії горіння

- |                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| 1) Іоган Іоакім Бехер    | 2) Георг Ернст Шталь |
| 3) Антуан Лоран Лавуазьє | 4) П'єр Жозеф Макер  |

4. Вкажіть одного з засновників хімічної номенклатури:

- |                      |                         |
|----------------------|-------------------------|
| 1) Клод Луї Бертолле | 2) Йенс Якоб Берцеліус  |
| 3) Генрі Кавендіш    | 4) Карл Вільгельм Шеєле |

5. Вкажіть назву книги Р.Бойля, що зіграла значну роль в становленні хімії як науки:

- 1) Основи хімії    2) Хімік-скептик    3) Алхімія    4) Фізика і містика

6. Вкажіть назву концепції елементів Лавуазьє:

- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 1) Корпускулярна      | 2) Емпірико-аналітична |
| 3) Атомно-молекулярна | 4) Квантово-механічна  |

7. Вкажіть засновників пневматичної хімії

- |                   |                     |
|-------------------|---------------------|
| 1) Джозеф Блек    | 2) Данііл Резерфорд |
| 3) Джозеф Прістлі | 4) Антуан Лавуазьє  |



8. Вкажіть кому з вчених належить відкриття Гідрогену:

- 1) Г.Кавендіш    2) К. Шееле    3) Парацельс    4) Дж. Прістлі

9. Вкажіть відкриття яких елементів належить К.Шееле:

- 1) Оксиген    2) Хлор    3) Нітроген    4) Аргон

10. Вкажіть, до якого типу речовин належить хлор, згідно класифікації Лавуазьє:

- 1) Прості речовини, які можна розглядати як елементи
- 2) Прості неметалічні речовини, окиснюючі і кислотоутворюючі
- 3) Прості металічні речовини, окиснюючі і кислотоутворюючі
- 4) Прості солеутворюючі землісті речовини



процесам. Основним предметом дискусії стало питання про те, чи є співвідношення елементів в сполуці, яка складається з двох або більш елементів, постійним або ж склад залежить від способу отримання речовини. Клод Луї Бертолле, ґрунтуючись на запропонованій ним теорії хімічної спорідненості<sup>1</sup>, обумовленої силами тяжіння і залежною від густини речовини і її кількості, відстоював припущення про те, що елементний склад речовини може змінюватися в деяких межах залежно від умов, в яких вона була отримана.

В полеміку з Бертолле наважився вступити французький хімік Жозеф Луї Пруст (1754-1826). За допомогою ретельних аналізів в 1799-1806 рр. Пруст встановив, що відношення кількостей елементів в складі сполук завжди постійне. Висновки Бертолле, як показав Пруст, були помилкові через неточність аналізів і використання недостатньої чистих вихідних речовин. Закон постійності складу (постійних відношень) у результаті був визнаний більшістю хіміків, і дискусія завершилася блискучою перемогою Пруста. Проте питання про причини постійності складу залишалось відкритим, оскільки з чисто аналітичної концепції хімічного елемента це жодним чином не слідує. Вирішити існуючі сумніви могло лише припущення про дискретність матерії, проте атомістичні погляди як і раніше не мали ніяких експериментальних доказів.

## **4.2. Атомістична теорія Дальтона**

Експериментальне підтвердження атомної гіпотези знайшов англійський хімік Джон Дальтон (1766-1844). На початку XIX століття Дальтон відкриває декількох нових експериментальних закономірностей: закон парціальних тисків (закон Дальтона), закон розчинності газів в рідинах (закон Генрі-Дальтона) і, нарешті, закон кратних відношень.

---

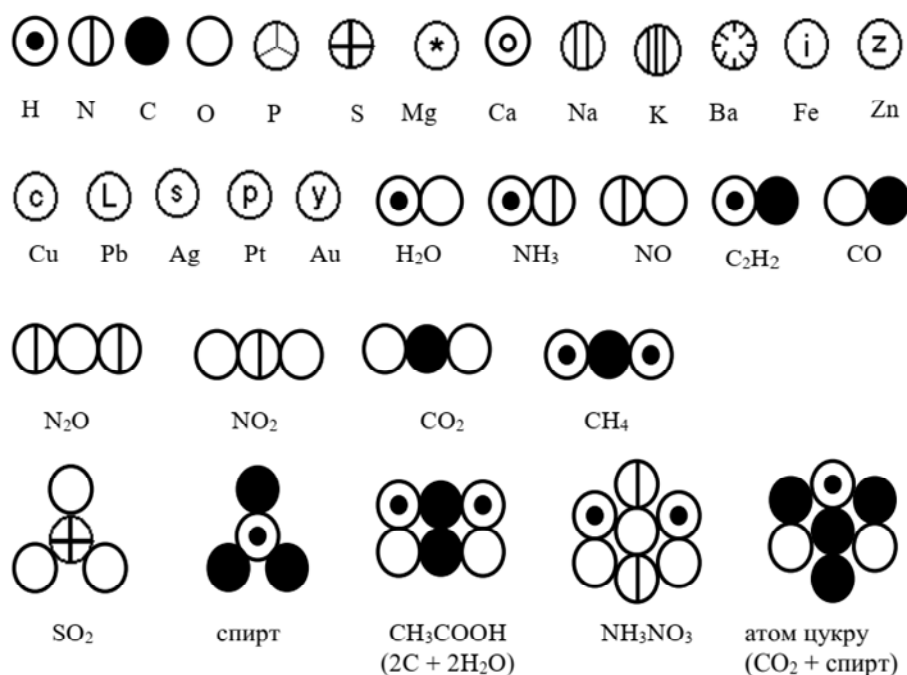
<sup>1</sup> Термін «вибіркова спорідненість» запропонував в 70 рр. XVIII ст. Торберн Улаф Бергман (1735-1784) для пояснення реакційної здатності речовин; він також склав перші таблиці спорідненості.

Пояснити ці закономірності (перш за все закон кратних відношень), не вдаючись до припущення про дискретність матерії, неможливо. Грунтуючись на законі кратних відношень, відкритому в 1803 р., і законі постійності складу, Дальтон розробляє свою атомно-молекулярну теорію, висловлену у праці "Нова система хімічної філософії", яка вийшла в 1808 р.

Основні положення теорії Дальтона полягають в наступному:

1. Всі речовини складаються з великого числа атомів (простих або складних).
2. Атоми однієї речовини повністю тотожні. Прості атоми абсолютно незмінні і неподільні.
3. Атоми різних елементів здатні з'єднуватися між собою в певних співвідношеннях.
4. Найважливішою властивістю атомів є атомна маса.

Вже в 1803 в лабораторному журналі Дальтона з'являється перша таблиця відносних атомних мас деяких елементів і сполук; як точку відліку Дальтон вибирає атомну масу Гідрогену, прийняту рівній одиниці. Для позначення атомів елементів Дальтон використовує символи у вигляді кіл з різними фігурами всередині.



*Система хімічних символів Дж. Дальтона*

Згодом Дальтон неодноразово коректував атомні маси елементів, проте для більшості елементів їм наводилися невірні значення атомних мас.

Таблиця атомних ваг Д. Дальтона

Атом	Вага	Атом	Вага
Водень	1,00	Оксид вуглецю	10,20
Азот	4,00	Селітровий оксид	13,66
Вуглець	4,50	Селітрова кислота	15,32
Аміак	5,00	Вугільна кислота	15,80
Кисень	5,66	Сірка	17,00
Вода	6,66	Сірчаста кислота	22,66
Селітряний газ	9,66	Сірчана кислота	28,32

Таблиця Дальтона стала першим кроком на довгому шляху, який належало пройти хімії для того, щоб величини атомних мас прийняли звичні для нас значення. Вирішення проблеми визначення атомних мас, що вимагало зусилля багатьох видатних вчених, зайняло більше п'ятдесяти років! І навіть після того, як проблема була в основному вирішена, точне визначення атомних мас залишалося настільки важливою задачею, що в 1914 р. американський вчений Теодор Річардс (1868-1928) був удостоєний Нобелівської премії за уточнення атомних мас деяких елементів.

### 4.3. Проблема визначення атомних мас

Головне утруднення при визначенні атомної маси полягає в тому, що необхідно встановити число атомів кожного елемента, що входить до складу сполуки. Дальтон був змушений зробити припущення про те, що атоми різних елементів при утворенні складних атомів з'єднуються за "принципом максимальної простоти". Суть принципу полягає в тому, що якщо є лише одна бінарна сполука двох елементів, то її молекула (складний атом) утворена одним атомом одного елемента і одним атомом іншого (складний атом є подвійним в термінології Дальтона). Потрійні і складніші атоми утворюються лише у тому випадку, коли є декілька сполук, утворених двома елементами. Звідси Дальтон припускав, що молекула води складається з одного атома Оксигену і одного атома Гідрогену. Результатом є занижене значення атомної маси Оксигену, що веде, у свою чергу, до неправильного визначення атомних

мас металів на підставі складу оксидів. Принцип найбільшої простоти (підкріплений авторитетом Дальтона як творця атомно-молекулярної теорії) зіграв надалі певну негативну роль при вирішенні проблеми атомних мас. Проте в цілому атомістична теорія Дальтона склала основу всього подальшого розвитку природознавства.

Вирішенню проблеми атомних мас сприяло відкриття ще цілого ряду стехіометричних законів.

Закон об'ємних відношень відкрив французький хімік Жозеф Луї Гей-Люссак (1778-1850). В 1808 р. він показав, що гази вступають в реакції сполучення в простих об'ємних співвідношеннях; наприклад, один об'єм кисню з'єднується з двома об'ємами водню. Об'ємні співвідношення існують також між реагуючими речовинами та газоподібними продуктами реакції. Гей – Люссак пояснював свої результати тим, що в однакових об'ємах різних газів за однакових умов містяться рівні числа атомів. При цьому він не робив різниці між простими та складними атомами

Амедео Авогадро ди Кваренья (1776-1856) висуває в 1811 р. припущення, що отримало назву гіпотези (закону) Авогадро: "Рівні об'єми газів при однакових тиску і температурі містять однакове число молекул, так що густина газів служить мірою маси їх молекул і відношення об'ємів при сполученні суть не що інше, як відношення між числом молекул, що з'єднуються між собою при утворенні складної молекули". При виведенні свого закону Авогадро використовував закон Гей-Люссака і результати дослідження електролізу води, яке провели в 1800 р. два англійські хіміки Уільям Ніколсон (1753-1815) і Ентоні Карлайл (1768-1840). Ніколсон і Карлайл встановили, що об'єми водню і кисню, що виділяються при електролізі води відносяться як 2:1. Наслідком з гіпотези Авогадро було припущення про те, що газоподібні водень, кисень, азот і хлор складаються з двоатомних молекул; проте цей висновок викликав різкі заперечення. Припущення про те, що корпускули елементарних субстанцій є складними, здавалося хімікам, суперечать здоровому глузду. Молекулярна гіпотеза

Авогадро не була прийнята більшістю фізиків і хіміків першої половини XIX ст. Проте, в середині XIX століття метод визначення молекулярних мас по густині пари отримав широке розповсюдження серед хіміків-органіків.

The Bridgewater Treatises  
on the Power, Wisdom, and Goodness of God,  
As Manifested in the Creation.

Treatise VIII.

CHEMISTRY METEOROLOGY  
AND THE FUNCTION OF DIGESTION  
Considered with Reference to Natural Theology.

BY

WILLIAM PROUT, M.D. F.R.S.  
Fellow of the Royal College of Physicians



LONDON

William Pickering  
1834

***Обкладинка книги У.Праута «Chemistry, Meteorology, and the Function of Digestion Considered with Reference to Natural Theology» (1834)***

Вивчивши складені Дальтоном таблиці атомних мас, англійський хімік Уїльям Праут (1785-1850) висловив в 1815-1816 рр. припущення про те, що атомна маса всіх елементів повинна бути цілочисельною і кратній атомній масі Гідрогену. Причина цього, на думку Праута, полягає в тому, що саме Гідроген - основа всієї решти елементів (протіл, свого роду аналог первинної матерії античних філософів). Ця точка зору, відома як гіпотеза Праута, хоча і справила значне враження на сучасників, не отримала широкого визнання внаслідок явних суперечностей з експериментальними даними. Закон питомих теплоємностей відкрили в 1819 р. французькі вчені П'єр Луї Дюлонг (1785-1838) і Алексіс Терез Пті (1791-1820). Дюлонг і Пті показали, що питома теплоємність твердих елементів (точніше кажучи, простих речовин в твердому стані) обернено пропорційна атомній масі; метод Дюлонга-Пті, дозволяв, таким чином, визначати атомну масу деяких елементів.

Німецький хімік Ейльгард Мічерліх (1794-1863) в 1819 р. встановив, що сполуки, утворені однакою кількістю атомів, володіють однакою кристалічною формою і здатні утворювати змішані кристали. Вчений встановив, що ізоморфними (тобто такими, що мають одну й ту ж формулу) є сульфати Pb, Ba, Sr, карбонати Ca, Fe, Zn, Mn, Mg. Вони разом

кристалізуються та утворюють змішані кристали, порушуючи закон постійності складу Пруста. Закон ізоморфізму дозволив експериментаторам робити висновки про число атомів, які утворюють молекулу речовини і, отже, визначати атомні маси елементів.

Величезний внесок в розвиток хімічної атомістики і в вирішення проблеми атомних мас вніс шведський хімік Йенс Якоб Берцеліус (1779-1848). З 1807 р. він зайнявся систематичним вивченням елементного складу сполук, представивши величезну кількість доказів на користь закону постійності складу. В 1814 р. Берцеліус опублікував першу таблицю атомних мас, в якій була приведена атомна маса 41 елемента (для складання таблиці Берцеліусу було потрібно визначити склад майже 2 000 сполук!). В основу своєї шкали атомних мас Берцеліус поклав атомну масу Оксигену, прийняту рівною 100. Для визначення атомних мас Берцеліус також був змушений зробити ряд припущень (зокрема, сильні основи повинні були мати склад  $RO_2$ ), внаслідок чого атомна маса ряду елементів була визначена невірно.

В 1814 р. Берцеліус детально виклав також систему хімічних знаків, засновану на позначенні елементів однією або двома буквами латинської назви елемента; число атомів елемента пропонувалося вказувати надрядковими цифровими індексами (використовувати підрядкові індекси запропонував в 1834 р. Ю. Лібіх). Система хімічних знаків Берцеліуса, альтернативна вкрай незручній системі Дальтона, отримала загальне визнання і збереглася до теперішнього часу.

Надалі Берцеліус продовжував роботи по уточненню і виправленню атомних мас елементів, використовуючи для цієї мети закони Мічерліха, Гей-Люссака, Дюлонга і Пті (не скориставшись, проте, гіпотезою Авогадро; Берцеліус вважав, що в рівних об'ємах газів міститься однакове число атомів). Нові, все більш точні таблиці атомних мас Берцеліуса виходять в 1818 і 1826 роках. В останній таблиці значні помилки мають місце лише для атомних мас деяких металів (див. табл.).



### Зведена таблиця атомних мас

Елемент	Атомна маса			
	Дальтон (1810)	Авогадро (1821)	Берцеліус (1826)	Сучасне значення
Ag	100	21	216,61	107,87
Al	-	36	27,43	26,98
As	42	75	75,33	74,92
Au	140	398	199,21	196,97
B	-	14,7	21,79	10,81
Ba	-	274	137	137,34
Bi	68	-	213,21	208,98
C	5,4	12,08	12,25	12,01
Ca	-	82	41,03	40,08
Cl	-	33,74	35,47	35,45
Cr	-	-	56,38	52
Cu	56	127	63,42	63,55
F	-	16,3	18,73	19
Fe	50	108,5	54,36	55,85
H	1	-	1	1,01
Hg	167	405	202,86	200,59
I	-	-	123,21	126,91
K	-	78	79	39,1
Mg	-	94	25,38	24,31
Mn	40	114	57,02	54,94
Mo	-	-	95,92	95,94
N	5	13,97	14,19	14,01
Na	-	90	46,62	22,99
Ni	-	-	59,24	58,71
O	7	16,1	16,03	16
P	9	32	31,44	30,97
Pb	95	414	207,46	207,19
Pd	-	-	114,53	106,4
Pt	100	389	194,75	195,09
S	13	32,6	32,24	32,06
Sb	40	129	129,24	121,75
Se	-	-	79,26	78,96
Si	-	31,6	44,47	28,09
Sn	50	235	117,84	118,69
Sr	-	175	88	87,62
Te	-	-	129,24	127,6
W	56	-	189,62	183,85
Zn	56	129	64,62	65,37

Проте, в першій половині XIX століття продовжує існувати плутанина в поняттях атом, молекула і еквівалент (і, зрозуміло, відповідних масах). Авогадро, на противагу Дальтону і Берцеліусу, заперечуючи існування двоатомних молекул елементарних газів, розвиває свою молекулярну теорію, органічно доповнюючи атомістику Дальтона. В 1821 р. Авогадро публікує роботу, де наводить правильні формули ряду сполук (наприклад, для оксиду бору -  $B_2O_3$  замість  $BO_2$  по Берцеліусу, і т.п.) і пропонує свою таблицю атомних мас. Втім, разом з перевагами, таблиця Авогадро містить і багато помилкових даних (див. табл.).

Плутанині в хімічній теорії сприяє і вчення про еквіваленти, яке розвиває англійський вчений Уїльям Гайд Волластон (1766-1828). В роботі "Синоптична шкала хімічних еквівалентів" (1814) Волластон наводить таблицю еквівалентних мас елементів, які переважно співпадають з величинами атомних мас по Дальтону. Проте Волластон протиставляє поняття "еквівалент" дальтонівському поняттю "атом". Багатьом хімікам еквівалентні (сполучні) маси, здаються більш зручними і точними, ніж атомні, оскільки вони розраховуються без прийнятих Дальтоном допущень. В 30-ті роки XIX століття вчення про еквіваленти одержує підтримку із сторону фізиків - Майкл Фарадей (1791-1867) відкриває закони електролізу і експериментально встановлює електрохімічні еквіваленти.

В результаті широкого розповсюдження "Підручника теоретичної хімії" (1817-1819), який написав німецький вчений Леопольд Гмелін (1788-1853), вчення про сполучні маси одержує майже загальне визнання серед хіміків-неорганіків. Гмелін приймає атомну масу Оксигену рівну 8, а не 16, як у Берцеліуса; "виправленню" піддаються і атомні маси ряду інших елементів. Сумним наслідком є той факт, що, наприклад, для оцтової кислоти хіміками в 30-40-ті роки XIX століття пропонується 19 формул!

Спроби чітко розділити поняття роблять в 40-ті роки хіміки-органіки. Шарль Жерар (1816-1856) і Огюст Лоран (1808-1853) розвивають ідеї Авогадро, наполягаючи на необхідності встановлення чіткої відмінності між

поняттями "атом", "молекула" і еквівалент". Остаточну ясність в атомно-молекулярну теорію вносить Міжнародний конгрес хіміків, що зібрався 3 вересня 1860 року в Карлсруе. Нову систему понять, засновану на ідеях Авогадро, висловив в своїй доповіді італійський хімік Станіслао Канніццаро (1826-1910). Конгрес в Карлсруе ознаменував довгоочікуване вирішення проблеми атомних мас; поняття "еквівалент" було вирішено вважати емпіричним і не залежним від понять "атом" і "молекула". Рішення конгресу зробили великий вплив на подальший розвиток хімії, зробивши можливою систематизацію хімічних елементів і створення періодичного вчення.

#### **4.4. Електрохімічні теорії**

Створення Дальтоном атомної теорії знову поставило "прокляте питання атомізму" - питання про спосіб сполучення атомів. Один зі шляхів пошуку відповідей на це питання вчені того часу вбачали у новому напрямку – дослідженні електрики. Електричні явища були відомі ще у Стародавній Греції. Фалесом описано здатність бурштину притягувати дрібні речі після натирання. У 1600 році Вільям Гілберт, придворний лікар королеви Англії Єлизавети, користуючись електроскопом, довів, що притягати предмети може не тільки бурштин, а і сапфір, алмаз, аметист та опал. Свої знання про електрику і магнетизм він виклав в праці «Про магніти і магнітні тіла». Саме Гілберту належить введення поняття «електрика» в науковий обіг. У 1733 році французький хімік Шарль Дюфе (1698 – 1739) встановив, що існує 2 види електричних зарядів: один із них виникає на склі, інший на бурштині; заряди одного виду відштовхуються, різних видів притягуються. В 1780 році італійський медик Луїджі Гальвані випадково доторкнувся до препарованої лапки жаби, що висіла на залізному гачку мідним предметом, внаслідок чого лапка скоротилась. Це явище Гальвані пояснив виникненням так званої «тваринної електрики» (електрики, що виникає під дією життєвих сил в організмі тварин). Згодом явище виникнення електричного струму між

різними металами в провідному середовищі називатимуть гальванічним елементом. Археологічні знахідки свідчать про те, що гальванічний елемент був відомий ще у Стародавньому Вавилоні. Під час розкопок знайдені керамічні посудини з мідним циліндром та залізним стрижнем у середині та залишками бітуму. Співвітчизник Гальвані і його вічний суперник італійський фізик Алесандро Вольта (1745 – 1827) критикував Гальвані та вважав, що електрика виникає від дотику двох різних металів (контактна електрика), а лапка – усього на всього чутливий гальванометр.



*Вольтів стовп у музеї*

#### *А. Вольти Tempio Voltiano*

В 1800 р Вольта представив доказ безперечного зв'язку між хімічними реакціями і електрикою у вигляді першої електричної батареї т.з. «Вольтів стовп» (електричну батарею, що складалась з 20 пар кружків цинку та міді, перекладених вовняною тканиною, що була просякнута кислотою). Подальші блискучі успіхи застосування електрики в хімії (розклад води, виділення лужних і лужноземельних металів) сприяли загальному переконанню природодослідників в тому, що сили, які сполучають атоми, повинні мати електричну

природу. Першу електрохімічну теорію хімічної спорідненості запропонував в 1807 р. англійський вчений Гемфрі Деві (1788-1829). Основні ідеї теорії полягали в наступному:

1. Атоми, які здатні з'єднуватися хімічно, набувають при контакті протилежних зарядів;
2. Акт хімічної реакції є з'єднанням атомів за рахунок сил електростатичного тяжіння, при якому відбувається компенсація зарядів;
3. Хімічна спорідненість атомів пропорційна їх полярності (величині виникаючого заряду).
4. Якщо подіяти на сполуку електрикою, атоми відновлюють полярність і

рухаються до електродів.

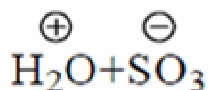
Розвиваючи уявлення Деві, Берцеліус розробляє в 1811-1818 рр. свою електрохімічну теорію спорідненості. На підставі вивчення продуктів розкладу солей, кислот і основ в процесі електролізу, Берцеліус створює вельми просту і наочну дуалістичну систему:

1. Всі атоми (прості і складні) електрично заряджені і біполярні; при цьому один із зарядів переважає;
2. З'єднання атомів супроводжується частковою нейтралізацією їх зарядів;
3. При пропусканні електричного струму атоми відновлюють початкову полярність;
4. Хімічна спорідненість пропорційно полярності речовин і температурі.

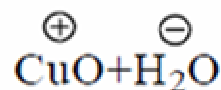
Всі елементи Берцеліус розташовує в ряд по знаку і величині властивого їх атомам заряду: абсолютно електронегативний Оксиген, електронегативні елементи (неметали), індиферентні (оксиди яких - ні кислоти, ні основи), перемінні (одні оксиди яких - кислоти, інші основи) і електропозитивні (лужні і лужноземельні метали). Подібно до цього, існує електрохімічний ряд складних атомів оксидів, в якому кислоти (кислотні оксиди за сучасною класифікацією) є електронегативними, а основи - електропозитивними. Всі хімічні реакції зводяться до взаємодії зарядів. Берцеліус пише: *"Сірчаноокислий натрій складений не з Сульфуром, Оксигеном і Натрієм, а з сульфатної кислоти (SO<sub>3</sub>) і натра, які, в свою чергу, можуть бути розділені на електропозитивну і електронегативну частини"*. Солі, за Берцеліусом, можна описати наступною схемою:



Для пояснення утворення гідратних сполук Берцеліус припускав, що вода може бути або електропозитивною, або електронегативною частиною сполуки:



Гідрат сульфатної кислоти



Гідрат оксиду міді

Незважаючи на певні недоліки, дуалістична теорія Берцеліуса (яка дуже добре узгоджується з уявленнями Лавуазьє про природу солей, кислот і основ) вельми вдало пояснювала багато реакцій між неорганічними речовинами. Положення про те, що молекула хімічної сполуки побудована з радикалів, здатних до самостійного існування, зробило істотний вплив на розвиток теорій структурної хімії. Сліди електрохімічних уявлень Берцеліуса неважко знайти в сучасній теоретичній неорганічній хімії (електронегативність, поляризуємість і поляризуюча дія іонів і т.п.). В XIX столітті система Берцеліуса декілька десятиріч була однією з теоретичних основ хімії.

#### **Питання для обговорення:**

1. Основні відкриття Луїджі Гальвані та Алессандро Вольта
2. Джон Дальтон та його внесок у розвиток хімічної науки.
3. Теорії кислот Антуана Лавуазьє та Гемфрі Деві
4. Роботи Гей-Люссака: евідометричні дослідження, отримання калію, натрію та бору, доказ елементарної природи йоду, розвиток титриметричного аналізу, розвиток технології виробництва сірчаної кислоти, встановлення газових законів.
5. Роботи Вільяма Волластона: закон кратних пропорцій, відкриття паладію, родію, отримання платини, відкриття ультрафіолетового випромінювання та конструювання рефрактометра та гоніометру; таблиця атомних або еквівалентних мас; формулювання закону еквівалентів.
6. Суть і новаторство електрохімічної теорії Я.Берцеліуса
7. Встановлення закону сталості складу хімічних сполук: автори та експериментальні підтвердження.

### Тестові питання для контролю знань:

1. Вкажіть вченого, що першим сформулював закон еквівалентів:

- 1) Джон Дальтон
- 2) Ієремія Веніамін Ріхтер
- 3) Йенс Якоб Берцеліус
- 4) Жозеф Луї Пруст

2. Вкажіть стехіометричний закон, що став предметом суперечки Ж.Л. Пруста та К.Л. Бертолле на початку XIX ст.:

- 1) Закон сталості складу речовини
- 2) Закон об'ємних співвідношень
- 3) Закон діючих мас
- 4) Закон ізоморфізму

3. Вкажіть вченого, що запропонував систему позначення хімічних елементів літерами латинського алфавіту:

- 1) Юстус Лібіх
- 2) Ейльгард Мічерліх
- 3) Енс Якоб Берцеліус
- 4) Джон Дальтон

4. Вкажіть автора першої електрохімічної теорії хімічного спорідненості:

- 1) Луїджі Гальвані
- 2) Майкл Фарадей
- 3) Гемфрі Деві
- 4) Алессандро Вольта

5. Вкажіть авторів закону питомих теплоємностей

- 1) Е. Мічерліх
- 2) Ж.Гей-Люссак
- 3) У. Праут
- 4) А. Пті
- 5) П.Дюлонг


6. Вкажіть суть гіпотези Праута:

- 1) Атомні маси всіх елементів – цілі числа, які кратні атомній масі Гідрогену
- 2) Склад речовини не залежить від способу її отримання
- 3) Рівні об'єми газів містять однакову кількість молекул
- 4) Атоми сполучаються за принципом «найбільшої простоти»

7. Вкажіть назву праці Джона Дальтона, в якій викладено його атомно-молекулярну теорію:

- 1) «Нова система хімічної філософії»      2) «Елементарний курс хімії»  
3) «Хімік-скептик»      4) «Початкові основи стереохімії»

8. Вкажіть символ, яким Джон Дальтон позначав кисень:

- 1)       2)       3)       4) 

9. Вкажіть розробників електрохімічних теорій хімічної спорідненості

- 1) Йенс Якоб Берцеліус      2) Гемфрі Деві  
3) Майкл Фарадей      4) Джон Дальтон

10. Вкажіть вченого, що запропонував систему основних хімічних понять, на основі якої була здійснена реформа атомно-молекулярного вчення:

- 1) Амадео Авогадро      2) Д.І. Менделєєв  
3) Енс Якоб Берцеліус      4) Станіслао Канніцарро

11. На честь Станіслао Канніцарро названо:

- 1) Барвник      2) Закон      3) Реакцію      4) Хімічний елемент

12. Вкажіть вченого, на честь якого названо закони електролізу:

- 1) Г. Деві      2) Д. Максвелл      3) М. Фарадей      4) А. Вольта

13. Вкажіть метал, який вперше одержав Гемфрі Деві:

- 1) Натрій      2) Алюміній      3) Хром      4) Цинк

14. Вкажіть вченого, що вперше сформулював закон збереження маси:

- 1) Г. Кавендіш      2) К. Шееле      3) А. Лавуазьє      4) Дж. Прістлі



## ЛЕКЦІЯ 5. ПЕРІОД КЛАСИЧНОЇ ХІМІЇ СИСТЕМАТИЗАЦІЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

### План

- 5.1. Спроби систематизації хімічних елементів. Періодичний закон
- 5.2. Розвиток періодичного закону

#### 5.1. Спроби систематизації хімічних елементів. Періодичний закон

Однією з найважливіших проблем теоретичної хімії XIX століття після вирішення проблеми атомних мас залишалася систематизація хімічних елементів. З часів античності і середніх віків було відомо 14 елементів (хоча власне елементами їх стали вважати лише в кінці XVIII століття). В XVIII столітті до них додається 19 нових елементів; до 1860 року число елементів зростає до шістдесяти. Проблема впорядкування елементів і пошуку закономірності в зміні їх властивостей стає вельми актуальною.

Першу спробу систематизації елементів робить німецький хімік Іоганн Вольфганг Деберейнер (1780-1849), що сформулював в 1829 р. закон триад. Деберейнер звернув увагу на те, що в рядах схожих по властивостях елементів спостерігається закономірна зміна атомної маси. У виділених Деберейнером триадах елементів, атомна маса середнього елемента триади приблизно рівна напівсумі атомних мас двох крайніх елементів:

Cl	S	P	Ca	Li
Br	Se	As	Sr	Na
I	Te	Sb	Ba	K

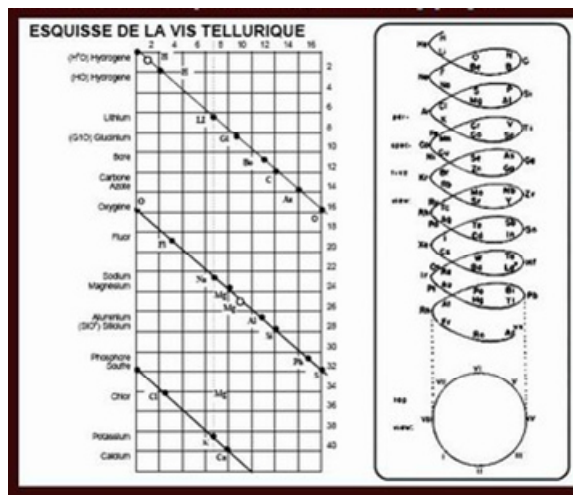
Хоча розділити всі відомі елементи на триади Деберейнеру, природно, не вдалося, проте, закон триад явно вказував на наявність взаємозв'язку між атомною масою і властивостями елементів і їх сполук. Всі подальші спроби систематизації ґрунтувалися на розміщенні елементів в порядку зростання їх атомних мас.

В 1843 р. Леопольд Гмелін навів таблицю хімічно схожих елементів, розставлених по групах в порядку зростання "сполучних мас". Зовні груп елементів, зверху таблиці, Гмелін помістив три "базисні елементи"- Оксиген, Нітроген і Гідроген. Під ними були розставлені тріади, а також тетради і пентади (групи з чотирьох і п'яти елементів), причому під Оксигеном розташовані групи металоїдів (по термінології Берцеліуса), тобто електронегативних елементів. В таблиці Гмеліна електропозитивні і електронегативні властивості груп елементів плавно змінювалися зверху вниз.

O		N		H
F Cl Br J				L Na K
S Se Te				Mg Ca Sr Ba
P As Sb				G Y Ce La
C B Si				Zr Th Al
Ti Ta W				Sn Cd Zn
Mo V Cr	U	Mn	Co	Ni Fe
Bi Pb Ag Hg Cu				
Os Ir R Pt Pd Au				

**Таблиця Л. Гмеліна**

Олександр Еміль Бегуйе де Шанкуртуа (1820-1886) в 1862 р. запропонував гвинтовий графік елементів, розташованих в порядку зростання атомних мас т.з. "земна спіраль" (vis tellurique). Шанкуртуа наніс на бічну поверхню циліндра, розмічену на 16 частин, лінію під кутом



**«Земна спіраль» Шанкуртуа**

45°, на якій помістив крапки, відповідні елементам. Таким чином, елементи, атомна маса яких відрізнялися на 16, або на число, кратне 16, розташовувалися на одній вертикальній лінії. При цьому крапки, що відповідають схожим по властивостях елементам, часто виявляються на одній прямій. Гвинтовий графік Шанкуртуа фіксує закономірні відносини між атомними масами елементів, проте дана система не могла бути визнаний задовільною.

Джон Олександр Рейну Ньюлендс (1837-1898) в 1864 публікує таблицю елементів, що відображає запропонований їм закон октав. Ньюлендс показує, що у ряді елементів, розміщених в порядку зростання атомних мас, властивості восьмого елемента схожі з властивостями першого. Така залежність дійсно має місце для легких елементів, проте Ньюлендс

намагається надати їй загальний характер.

**Таблиця Ньюленса, 1864 р.**

	№		№		№		№		№		№		№		
H	1	F	8	Cl	15	Co Ni	22	Br	29	Pd	36	I	43	Pt Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	51
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba V	45	Pb	52
B	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce La	32	U	39	Ta	46	Tl	53
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Hg	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh Ru	35	Te	42	Au	49	Th	56

В таблиці Ньюлендса схожі елементи розташовуються в горизонтальних рядах, проте, в тому ж ряді опиняються і елементи абсолютно несхожі. Крім того, в деяких клітинках Ньюлендса вимушений розмістити по два елементи; нарешті, таблиця Ньюлендса не містить вільних місць. Внаслідок властивих системі Ньюлендса недоліків, сучасники віднесли до закону октав надзвичайно скептично.

				Ro 104	Pt 197
				Ru 104	Ir 197
				Pt 106·5	Os 199
				Ag 108	Au 196·5
..... H 1	..	..	Zn 65	Cd 112	Hg 200 .....
..... " "	..	..	" "	" "	Tl 203
..... L 7	..	..	" "	" "	Pb 207 .....
..... G 9	..	..	" "	U 120	" "
..... B 11	Al 27·5	..	" "	Su 118 .....	" .....
..... C 12	Si 28	..	As 75	Sb 122	Bi 210
..... N 14	P 31	..	Se 79·5	Ta 129 .....	" .....
..... O 16	S 32	..	Br 80	I 127	" .....
..... F 19	Cl 35·5	..	Rb 85	Cs 133	" .....
..... Na 23	K 39	..	Sr 87·5	Ba 137 .....	" .....
..... Mg 24	Ca 40	..	Zr 89·5	Ta 138	Th 231·5
	Ti 50	..	Ce 92	" "	
	Cr 52·5	..	Mo 96	{ V 137 .....	
	{ Mn 55			{ W 184	
	{ Fe 56				
	{ Co 59				
	{ Ni 59				
	{ Cu 63·5				

**Таблиця Одлінга**

Декілька варіантів таблиць запропонував в 1857-1868 рр. англійський хімік Уільям Одлінг (1829-1921). Його систематика елементів представлена у вигляді таблиці, але не супроводжується будь-яким поясненнями.

Наступний етап пов'язаний з дослідженнями, які проводив в 60-ті роки XIX століття німецький хімік Юліус Лотар Мейер (1830-1895).

**Фрагмент таблиці Мейера 1864 р.**

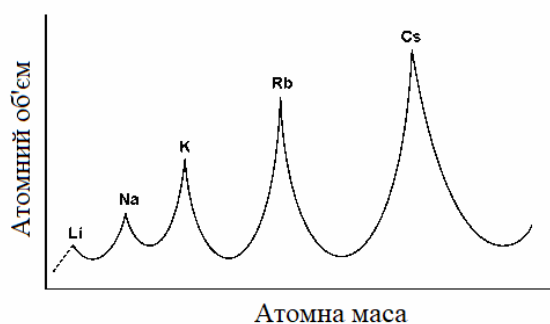
<i>4 val</i>	<i>3 val</i>	<i>2 val</i>	<i>1 val</i>	<i>1 val</i>	<i>2 val</i>
C=12	N=14.4	O=16	F=19	Na=23	Mg=24
Si=28.5	P=31	S=32	Cl=35.5	K=39	Ca=40
...	As=75	Se=78.8	Br=80	Rb=85.4	Sr=87
Sn=117.6	Sb=120.6	Te=128.3	I=126.8	Cs=133	Ba=137.4
Pb=207	Bi=208	...	...	(Tl=204)	...

В 1864 р. Мейер публікує першу таблицю, в яку включено 42 елементи (з 63), розміщені в шість стовпців згідно їх валентностей. Мейер навмисно обмежує число елементів в таблиці, щоб підкреслити закономірну (аналогічне триадам Деберейнера) зміну атомної маси в рядах подібних елементів.

В 1870 году виходить робота Мейера, яка містить нову таблицю та графік залежності *атомного об'єму* елементу від атомної маси.

**Таблиця Мейера 1870 р.**

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B	Al				In (?)		Tl
	C	Si	Ti		Zr	Sn		Pb
	N	P	V	As	Nb	Sb	Ta	Bi
	O	S	Cr	Se	Mo	Te	W	
	F	Cl	Mn Fe Co Ni	Br		I		
					Ru Rh Pd		Os Ir Pt	
Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Au	
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	Hg	



**Крива атомних об'ємів Мейера**

Запропонована Мейером таблиця "Природа елементів як функція їх атомної маси" складалася з дев'яти вертикальних стовпців, схожі елементи розташовувалися в горизонтальних рядах; деякі елементи таблиці Мейер залишив незаповненими.

В березні 1869 р. Дмитро Іванович Менделєєв (1834-1907) представив періодичний закон хімічних елементів, висловлений в декількох основних положеннях:

1. Елементи, розташовані за збільшенням їх атомної маси, представляють виразну періодичність властивостей;
2. Схожі по властивостях елементи мають або близьку атомну масу (Os, Ir, Pt), або таку що послідовно і одноманітно збільшується (K, Rb, Cs);
3. Зіставлення елементів або їх груп по величині атомної ваги відповідає їх т.з. валентності;
4. Елементи з малими атомними масами мають різко найбільш виражені властивості, тому вони є типовими елементами;
5. Величина атомної маси елемента може бути іноді виправлена, якщо знати аналоги даного елемента;
6. Слід чекати відкриття ще багатьох невідомих елементів, наприклад, схожих з Al або Si, з паєм (атомною масою) 65-75.

В тому ж 1869 р. виходить перше видання підручника "Основи хімії", в якому наведена перша періодична таблиця Менделєєва:

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Ir = 198
			Co = Ni = 59	Pd = 106.6	Os = 199
			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
H = 1	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75.6	Th = 118?		

В кінці 1870 р. Менделєєв виступає з доповіддю, в якій передбачає властивості невідкритих ще елементів - аналогів бору, алюмінію і кремнію (відповідно екабор, екаалюміній і екасиліцій).

В 1871 р. Менделєєв в підсумковій статті "Періодична законність хімічних елементів" дає формулювання Періодичного закону: "*Властивості елементів, а тому і властивості утворених ними простих і складних тіл стоять у періодичній залежності від атомної ваги*". Тоді ж Менделєєв надає своїй періодичній таблиці класичний вигляд (т.з. коротка таблиця).

У зв'язку з періодичною таблицею хімічних елементів часто підіймається питання про пріоритет першовідкриття. Тут слід чітко розділяти періодичну таблицю і *періодичний закон* хімічних елементів. В таблицях Одлінга 1864 р, Менделєєва 1869 р. і Мейера 1870 р. не можна не відзначити безперечної схожості; у всіх таблицях залишені місця для невідкритих елементів, і всі вони не позбавлені недоліків. Робота Мейера була подана до друку в 1869 р.; після виходу робіт Менделєєва Мейер додав в свою статтю посилання на Менделєєва, де, зокрема, особливо вказав, що запропонований їм графік чудово ілюструє запропонований Менделєєвим термін "*періодичність*". Таким чином, оскільки Менделєєв і Мейер незалежно один від одного запропонували вельми близькі варіанти таблиці, що використовується в деяких країнах, назву "таблиця Менделєєва-Мейера" можна вважати не позбавленою підстав.

### Періодична таблиця елементів (1871)

Reihen	Gruppe I. — R <sup>0</sup>	Gruppe II. — RO	Gruppe III. — R <sup>0</sup> <sup>3</sup>	Gruppe IV. RH <sup>4</sup> RO <sup>4</sup>	Gruppe V. RH <sup>5</sup> R <sup>0</sup> <sup>5</sup>	Gruppe VI. RH <sup>6</sup> RO <sup>6</sup>	Gruppe VII. RH <sup>7</sup> R <sup>0</sup> <sup>7</sup>	Gruppe VIII. — RO <sup>8</sup>
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Su=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

Разом з тим пріоритет Менделєєва у відкритті періодичного закону хімічних елементів є абсолютно незаперечним (сам Мейер на нього ніколи і не претендував). Мейер, Шанкуртуа, Ньюлендс і Одлінг систематизували елементи, вказуючи на наявність безперечної закономірності в чисельних величинах атомних мас. Проте ніхто до Менделєєва не зважився визнати ці закономірності загальним законом природи. Заслуга Менделєєва полягає в тому, що він не просто розташував елементи в певному порядку, але взяв на себе сміливість на підставі припущення, що саме атомна маса зумовлює властивості елемента, змінити прийнятну атомну масу деяких елементів і детально описати властивості невідкритих ще елементів - перш за все екабора, екаалюмінію і екасиліцію.

Формулювання Менделєєвим періодичного закону і побудова періодичної таблиці означали лише початок розвитку вчення про періодичність властивостей елементів. Прогнози Менделєєва спочатку зустріли з відомим скепсисом; лише після того, як були відкриті передбачені елементи, і знайдено збіг їх реальних властивостей з передбаченими, періодичний закон був визнаний як один з фундаментальних законів хімії.

## **5.2. Розвиток періодичного закону**

В розвитку періодичного закону прийнято виділяти два етапи – хімічний і фізичний.

Хімічний етап розвитку періодичного закону почався з відкриття передбачених елементів. В 1875 р. французький хімік Поль Еміль Франсуа Лекок де Буабодран (1838-1912) відкриває новий елемент, який був названий Галієм. Менделєєв зразу ж вказує, що Галій є екаалюмінієм. Подальші дослідження повністю підтверджують це, причому виявилось, що Менделєєв передбачив густину галію точніше, ніж Лекок де Буабодран визначив експериментально.

В 1879 р. шведський хімік Ларс Фредерік Нільсон (1840-1899) опублікував повідомлення про відкриття Скандію. Властивості Скандію в точності відповідали властивостям менделеевського екабору.

В 1886 р. німецький хімік Клеменс Олександр Вінклер (1833-1904) відкриває Германій. Дослідження властивостей Германію показало, що він ідентичний з екасиліциєм Менделєєва.

Повне підтвердження прогнозів Менделєєва означало торжество періодичного закону. З середини 1880-х років вчення про періодичність було остаточно визнано як одна з основ теоретичної хімії.

Проте, в періодичному законі залишалися деякі проблеми. Належало визначитися з місцем в періодичній таблиці для двох груп елементів - інертних газів, що мають нульову валентність, і тринадцяти рідкоземельних елементів. Не можна не згадати про те, що відкриття великого числа елементів в другій половині XIX століття було значною мірою обумовлено появою спектрального аналізу, методу, який запропонували в кінці 1850-х років німецькі вчені Густав Роберт Кірхгоф (1824-1887) і Роберт Вільгельм Бунзен (1811-1899). В 1900-1902 рр. Д. І. Менделєєв, Уільям Рамзай (1852-1916), першовідкривач інертних газів, і Богуслав Браунер (1855-1935), відомий своїми роботами по уточненню атомних мас хімічних елементів, проводять модернізацію періодичної таблиці. Менделєєв і Рамзай приходять до висновку про необхідність утворення в таблиці нульової групи елементів, до якої увійшли інертні гази. Нульова група чудово вписалася в періодичну таблицю; інертний газ з'явився елементом, перехідним між галогенами і лужними металами. Браунер запропонував вирішення проблеми розміщення в таблиці рідкоземельних елементів. На його думку, рідкоземельні елементи складають особливу групу періодичної системи: Шостий період таблиці, таким чином, повинен бути довшим, ніж четвертий і п'ятий, які у свою чергу довше, ніж другий і третій періоди. В короткому варіанті періодичної таблиці Браунер запропонував помістити всі рідкоземельні елементи в одну клітинку четвертої групи.



Модернізація періодичної системи на початку ХХ століття завершила хімічний етап її розвитку. Хімія у принципі не могла пояснити причину періодичності властивостей елементів і їх сполук. Подальший розвиток періодичного закону в ХХ столітті пов'язаний з блискучими успіхами фізики, що привели до революційних змін в природознавстві.

Фізичний етап розвитку періодичного закону можна у свою чергу розділити на декілька стадій:

1. Встановлення подільності атома на підставі відкриття електрона і радіоактивності (1896-1897 р.);
2. Розробка моделей будови атома (1911-1913 р);
3. Відкриття і розробка системи ізотопів (1913 р.);
4. Відкриття закону Мозлі (1913 р.), що дозволяє експериментально визначати заряд ядра і номер елемента в періодичній системі;
5. Розробка формальної теорії періодичної системи на підставі уявлень про будову електронних оболонок атомів (1921-1923 р.);
6. Створення квантової теорії періодичної системи (1926-1932 р.).

#### ***Питання для обговорення:***

1. Підходи до класифікації хімічних елементів до відкриття періодичного закону.
2. Відкриття періодичного закону хімічних елементів Д.І. Менделєєвим.
3. Передбачення властивостей нових елементів. Закон Мозлі.
4. Фізичний та хімічний етап розвитку Періодичного закону

#### **Тестові питання для контролю знань:**

1. Вкажіть назву однієї з перших спроб систематизації хімічних елементів:
  - 1) Закон триад Деберейнера
  - 2) Закон октав Ньюленса
  - 3) «Земна спіраль» Шанкуртуа
  - 4) Періодична система Менделєєва

2. Вкажіть назву спроби систематизації хімічних елементів Дж. Ньюленса:

- 1) Закон тріад
- 2) Закон октав
- 3) «Земна спіраль»
- 4) Періодична система

3. Вкажіть час відкриття періодичного закону:

- 1) XIX ст.
- 2) XX ст.
- 3) XVIII ст.
- 4) XVII ст.

4. Вкажіть назву способу систематизації хімічних елементів Еміля Бегуйе де Шанкуртуа:

- 1) Синоптична шкала
- 2) Закон октав
- 3) Закон тріад
- 4) «Земна спіраль»

5. Вкажіть закон, відкриття якого підтвердило правильність розташування елементів у Періодичній системі:

- 1) Закон зсуву Содді-Фаянса
- 2) Закон Мозлі
- 3) Закон Гротгуса-Дрепера
- 4) Закон Бугера

6. Вкажіть вченого, що вважається першовідкривачем інертних газів:

- 1) Богуслав Браунер
- 2) Уільям Рамзай
- 3) Клеменс Олександр Вінклер
- 4) Ларс Фредерик Нильсон

7. Вкажіть стадії фізичного етапу розвитку Періодичного закону

- 1) Уточнення атомних мас хімічних елементів
- 2) Відкриття «екаалюмінію» та «екабору»
- 3) Встановлення подільності атома
- 4) Розробка моделей будови атома

8. Вкажіть хімічний елемент, що був відкритий як «екаалюміній»:

- 1) Галій
- 2) Скандій
- 3) Германій
- 4) Індій

9. Вкажіть хімічний елемент, що був відкритий як «екасиліцій»:

- 1) Галій                    2) Скандій                    3) Германій                    4) Індій

10. Вкажіть місце розташування інертних газів в Періодичній системі до 1871р.:

- 1) Нульова група 2) Перша група 3) Сьома група 4) Восьма група

## ЛЕКЦІЯ 6. СТРУКТУРНА ХІМІЯ

### План

- 6.1. Виникнення структурної хімії
- 6.2. Створення теорій структурної хімії
- 6.3. Розвиток графічного зображення валентності і хімічного зв'язку
- 6.4. Стереохімія
- 6.5. Координаційна хімія

### 6.1. Виникнення структурної хімії

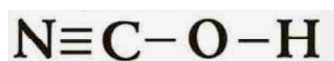
В першій половині XIX століття зароджується принципово нова концепція хімії - структурна хімія, виходячи з передумови про те, що властивості речовини визначаються не тільки її складом, але і структурою, тобто порядком з'єднання атомів і їх просторовим розташуванням. Перші структурні уявлення виникають разом з атомістикою Дальтона. Розвиваючи уявлення про способи об'єднання "простих атомів" в "складні атоми", Дальтон переслідував лише одну мету - створити теорію для пояснення емпірично відкритих стехіометричних законів. Проте, самі вибрані Дальтоном символи хімічних елементів припускали при зображенні складних атомів вибір певного порядку з'єднання атомів між собою. Проте питання про порядок з'єднання атомів виявилось відкладеним на досить довгий час, оскільки хіміки не мали ніяких фактів, що вказують на вплив способу з'єднання атомів на властивості речовини. Хімічна символіка Берцеліуса дозволила обійти це питання, хоча і в електрохімічній теорії Берцеліуса все ж таки розглядаються деякі проблеми ("сили зчеплення", "соположення" і т.п.), що стали згодом фундаментальними питаннями структурної хімії.

Слід підкреслити, що, хоча протягом майже всього XIX століття структурні уявлення були необхідні, перш за все, в органічній хімії, категорично не слід ототожнювати поняття "структурна хімія" і "органічна хімія".

Виникнення структурної хімії слід пов'язувати з відкриттям явища ізомерії. В 1825 р. Іоганн Юстус фон Лібіх (1803-1873) встановив, що елементний склад гримучої (фульмінової) кислоти в точності відповідає складу ціаністої кислоти, яку за рік до цього отримав Фрідріх Велер (1800-1882). Повторні аналізи, проведені Велером і Лібіхом, однозначно встановили існування речовин, однакових по складу, але різних по властивостях.



*Гримуча кислота Лібіха*



*Ціаніста кислота Велера*

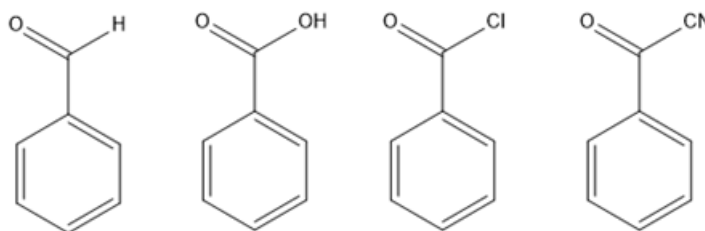
Продовжуючи роботи з ціаністою кислотою, Велер, випарюючи розчин ізоціанату амонію, одержує в 1828 р. ізомерну органічну речовину - сечовину. В 1830 р. Берцеліус встановлює, що виноградна і виннокам'яна кислоти також мають однаковий склад, але відрізняються за властивостями. Берцеліус пропонує для виявленого явища термін "ізомерія" (від грецького ἰσομερον - рівної міри). Незабаром виявляється, що це явище надзвичайно поширене в органічній хімії. До складу органічних речовин входить відносно невелике число елементів - Карбон, Гідроген, Нітроген, Оксиген, Сульфур і Фосфор (т.з. елементи-органогени) - при величезній різноманітності властивостей.

В основу вирішення питання про будову органічних речовин було покладено уявлення Берцеліуса про радикали - полярні групи атомів, які не містять Оксисену та здатні переходити з одних речовин в інші без зміни. Ще в 1810-1811 рр. Жозеф Луї Гей-Люссак і Луї Жак Тенар (1777-1857) показали, що ціанідний радикал -CN поводить себе як одиничний атом (подібно до атому Хлору або Броду). Уявлення про радикали, що добре узгоджуються з електрохімічною теорією Берцеліуса, дозволяє розповсюдити цю теорію і на органічні речовини.

## 6.2. Створення теорій структурної хімії

Теорія складних радикалів починає активно розроблятися після роботи Лібіха і Велера "Про радикал бензойної кислоти". В 1832 р. Лібіх і Велер

показують, що угруповання атомів  $C_{14}H_{10}O_2$  (правильна брутто-формула -  $C_7H_5O$ ) в ланцюгу перетворень:

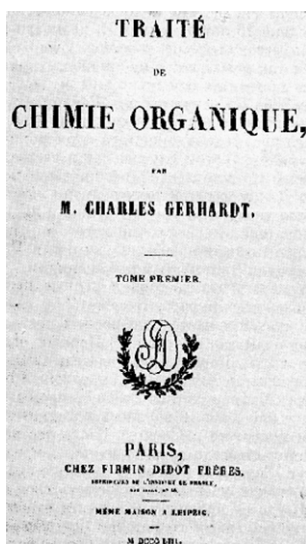


поводиться як єдине ціле - як якийсь "органічний атом". Теорія складних радикалів швидко одержує практично загальне визнання. В 1837 р. в узагальнюючій статті "Про сучасний стан органічної хімії", одним з авторів якої був Лібіх, стверджується, що вивчення складних радикалів - основна задача органічної хімії, оскільки *"ціан, амід, бензоїл, радикали аміаку, жирів, алкоголю і його похідних утворюють істинні елементи органічної природи, тоді як найпростіші складові частини - вуглець, водень, кисень і азот - виявляються лише при руйнуванні органічної матерії"*. Кількість описаних радикалів швидко зростає. Теорія складних радикалів виходить з припущення, що радикали здатні до самостійного існування, але виділити їх не вдається. Берцеліус із цього приводу писав: *"Причина, по якій ми не можемо ізолювати радикалів... не в тому, що вони не існують, а в тому, що вони дуже швидко з'єднуються"*.

В 1834 р. французький хімік Жан Батист Андре Дюма (1800-1884) описує явище металеписії - заміщення Гідрогену в органічних сполуках Хлором, при якому зберігаються основні властивості речовини - отримання з етанолу ( $C_2H_6O$ ) хлоралю ( $C_2H_3Cl_3O$ ). Дюма (до речі, співавтор вищеназваної статті Лібіха) спочатку не надає значення відкритому явищу, але після отримання їм в 1839 р. хлороцтової кислоти різко переглядає свої погляди. Явище металеписії суперечить електрохімічному дуалізму Берцеліуса, спроби якого знайти цим експериментальним фактам які-небудь пояснення в рамках своєї теорії терплять невдачу. Металеписія, проте, добре узгоджується із законом ізоморфізму Мічерліха. Дюма в своїх роботах починає розвивати думку про те, що властивості сполук, як показують експериментальні факти,

визначаються тільки розташуванням атомів в молекулі, а не їх природою. Тому, вважає Дюма, хімікам належить зайнятися виявленням типів розташування атомів в молекулі. *"Необхідно зробити висновок про те, що в органічній хімії існують типи з'єднань, які зберігаються навіть у разі заміщення в них водню галогеном"*. Теорія типів Дюма припускала наявність ряду типів органічних сполук, число яких весь час збільшувалося: типи спирту, альдегіду, кислоти, ефіру і т.п. (типи Дюма можна зіставити з сучасним поняттям класи органічних сполук).

Наступним етапом розвитку структурної хімії стала нова теорія типів, яку розробили французькі хіміки Шарль Фредерік Жерар і Огюст Лоран. В 1840-ті роки Жерар і Лоран висловлюють погляди, що є принципово новим розумінням молекули хімічної сполуки як унітарної (єдиної) системи; вони вважають, що значення електростатичних сил перебільшено. Погляди Жерара і Лорана викликали різку критику з боку Берцеліуса і інших прихильників електрохімічного дуалізму, і лише в 1850-х роках (після смерті Берцеліуса) отримали визнання.



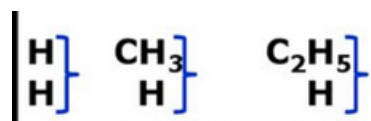
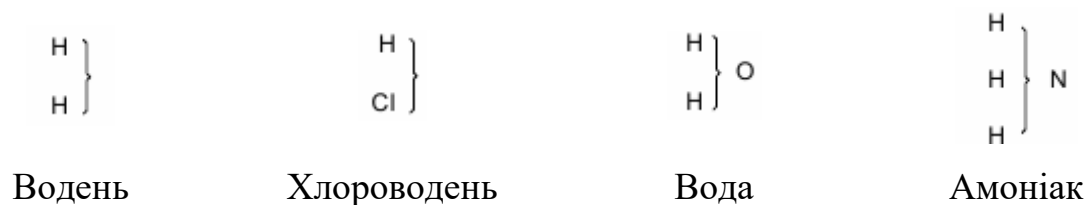
**Титульний аркуш  
«Курса органічної  
хімії» Шарля Жерара**

В 1848 р. Жерар публікує невелику книгу "Вступ у вивчення хімії по унітарній системі", в якій викладає свою унітарну теорію, суть якої можна звести до наступного:

1. Молекула є не подвійним або потрійним тілом - сукупність атомів або радикалів, здатних до самостійного існування, але являє собою принципово нову єдину систему.
2. Утворену хімічну сполуку слід розглядати як повну втрату колишніх властивостей елементів, що її складають.
3. Хімічну здатність атомів або груп атомів (радикалів) в молекулі можна охарактеризувати за допомогою поняття функції, залежної як від природи атома або групи атомів, так і від природи і

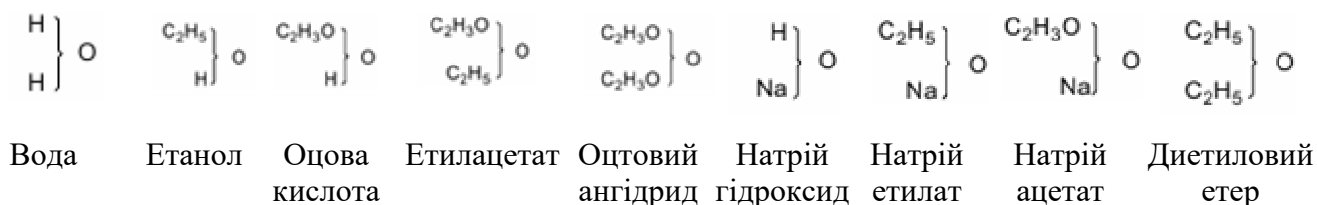
кількості інших атомів (груп атомів).

В 1852 р. в роботі "Про ангідриди органічних кислот" Жерар висловлює положення, що склали нову теорію типів (теорію типів Жерара-Лорана), яка на підставі унітарного підходу включила і уявлення про складних радикалів, і ідеї Дюма про типи молекул. Згідно нової теорії типів, *"органічні сполуки можуть бути зведені до трьох або чотирьом типів; кожний з них здатний давати <гомологічні> ряди...; цими типами є вода H<sub>2</sub>O, водень H<sub>2</sub>, хлористий водень HCl і аміак NH<sub>3</sub>. Обмінюючи свій водень на певні групи, ці типи дають початок кислотам, спиртам, ефірам, гідридам, органічним хлоридам, кетону, лугам"*. Нижче приведені формули Жерара-Лорана для основних типів.



*Приклади сполук типу водню*

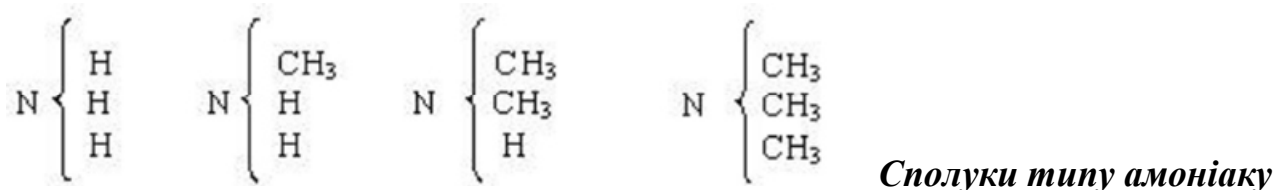
Деякі сполуки, що належать до типу води і отримані заміщенням Гідрогену на відповідні атоми або складних радикалів, зображалися в новій теорії типів таким чином:



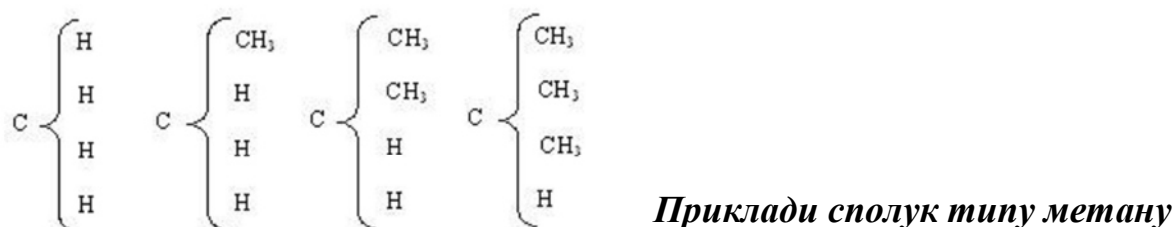
Нова теорія типів завоювала в 1850-ті роки широке визнання; вона дозволила систематизувати органічні сполуки, список яких дуже швидко збільшувався і, що особливо важливо, привела до відкриття багатьох нових сполук (зокрема, існування ангідридів карбонових кислот було передбачено Жераром на підставі даної теорії). Нова теорія типів розвивалася працями багатьох учених: Олександр Уїльям Уїльямсон (1824-1904) показує, що прості



ефіри можна віднести до типу води, Шарль Адольф Вюрц (1817-1884), вивчає аміни, в яких ядром служить атом Нітрогену (тип амоніаку).



В 1854-1855 рр. Фрідріх Август фон Кекуле Штрадонітц (1829-1896) пропонує типи сірководню і (одночасно з Уїльямом Одлінгом) метану (болотяного газу) як побічні типи; Кекуле також починає користуватися змішаними типами, відносячи, наприклад, сульфобензойну кислоту до типу води і водню.



Фрідріх Конрад Бейльштейн (1838-1906) публікує в 1880 р. роботу по органічних сполуках, розміщених в раціональному порядку з використанням теорії Жерара-Лорана.

Проте, нова теорія типів також не може повністю задовольнити хіміків. Нова теорія типів як і раніше обходить стороною питання про молекулярну структуру. Жерар в рамках унітарного підходу стверджує, що формули теорії типів відображають лише минуле і майбутнє молекули, але не її будову, яку, на його думку, можна встановити лише фізичними методами. Тому Жерар скептично відноситься до раціональних формул теорії і протестує проти тверджень, що кожній хімічній сполуці неодмінно відповідає лише одна така формула.

Наступним етапом розвитку структурної хімії стає теорія валентності, до певної міри є відмовою від унітарних уявлень. Проте, саме теорія типів Жерара-Лорана підвела хіміків до уявлення про одиниці спорідненості атомів і радикалів, на основі якої і створюється теорія валентності.

Виникнення поняття валентності (атомності) звичайно пов'язують з ім'ям англійського хіміка Едуарда Франклєнда (1825-1899). Франклєнд, як прихильник теорії складних радикалів, вивчаючи металоорганічні сполуки приходить до висновку про необхідність переглянути теорію радикалів і визнати деякі положення теорії типів. Розвиваючи виказані Жераром, Лораном, Одлінгом, Уїльямсоном і ін. ідеї про зв'язок між *еквівалентністю атомів* і еквівалентністю радикалів, Франклєнд пропонує ввести поняття "сполучної сили" атомів. Втім, хоча Франклєнд і встановлює деякі часткові закономірності, його ідеї не одержують розвитку перш за все тому що він залишався прихильником системи еквівалентів і користувався неправильними значеннями атомних мас.

Вирішальну роль в створенні теорії валентності зіграв Фрідріх Август Кекуле. В 1857 Кекуле в своїй статті по-новому розкриває теоретичне значення трьох основних типів Жерара - водню, води і аміаку: *"Число атомів одного елемента, пов'язаних з одним атомом іншого, залежить від основності або величини спорідненості. Елементи в цьому відношенні розпадаються на три групи:*

1. Одноосновні або одноатомні (I), наприклад H, Cl, Br, K.
2. Двоосновні або двоатомні (II), наприклад O, S.
3. Трьохосновні або трьохатомні (III), наприклад N, P, As.

*Звідси витікають три головні типи сполук: I + I, II + 2 I, III + 3 I, або ж у вигляді найпростіших своїх представників HH, OH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>".*

Тут же Кекуле показує, що Карбон є чотирьохосновним (чотириатомним) елементом, і його найпростішою сполукою є CH<sub>4</sub> - звідси і введений їм тип метану. В 1858 р. Кекуле розвиває ці питання в статті "Про конституцію і перетворення хімічних сполук і про хімічну природу вуглецю". Впевнений в істинності своїх уявлень про валентність атомів, Кекуле вводить їх свій підручник органічної хімії, що вийшов в 1859 р.

Термін валентність (valenz) вперше використовує Кекуле в 1867 р. В 1858 р. погляди, майже співпадаючі з ідеями Кекуле, висловлює в статті "Про

нову хімічну теорію" шотландець Арчібальд Скотт Купер (1831-1892). Проте на відміну від Кекуле, Купер вважає, що деякі елементи здатні проявляти змінну валентність: Карбон характеризується двома ступенями спорідненості - нижчої в оксиді CO і вищої в оксиді CO<sub>2</sub>. Купер пропонує і цілком сучасні (якщо не враховувати подвоєння числа атомів Оксигену через використання помилкової атомної маси, рівної восьми) формули деяких органічних сполук.

Теорії Кекуле і Купера з незвичайною легкістю і простотою пояснювали будову і складних радикалів, і сполук в цілому. Молекула будь-якої хімічної сполуки розглядалася в цих теоріях як цілісне утворення (дань унітарному вченню Жерара), яке складається з атомів за рахунок повного взаємного насичення одиниць спорідненості. Величезною перевагою теорії стала можливість наочного зображення молекули (див. розділ 6.3.).

Теорія валентності, не дивлячись на те, що Кекуле прийшов до неї, як до розвитку теорії типів Жерара-Лорана, абсолютно інакше трактувала ідею про цілісність молекули - лише як нездатність її ділитися на самостійно існуючі радикалів. Інакше кажучи, теорія валентності спочатку представляла молекулу аддитивно - як суму складаючих її атомів.

Проте вже через три роки, у вересні 1861 р. хімік Олександр Михайлович Бутлеров (1829-1886) вносить в теорію валентності найважливіші доповнення. В доповіді "Про хімічну будову речовини", прочитаній на З'їзді німецьких природодослідників і лікарів в Шпейері, він викладає свою теорію хімічної будови. Основні положення цієї теорії Бутлеров сформулював таким чином:

1. *«Вважаючи, що кожен хімічний атом має лише певну та обмежену кількість хімічних сил (спорідненості), за допомогою яких він бере участь у відновленні тіла, я назвав хімічною будовою цей хімічний зв'язок, або спосіб взаємного з'єднання атомів у складному тілі»;*

2. *«...Хімічна натура складної частинки визначається натурою елементарних складових частин, кількістю їх та хімічним складом»*

Бутлеров був певен, що структурні формули не можуть бути просто умовним зображенням молекул, а повинні відображати їх реальну будову. Він

підкреслював, що кожна молекула має певну структуру і не може поєднувати декілька таких структур.

Бутлеров в своїй теорії наводить чітку різницю між вільним атомом і атомом, який вступає у з'єднання з іншим, коли його спорідненість *"зв'язується і переходить в нову форму"*. Бутлеров вводить уявлення про повноту використання сил спорідненості і про *"напругу спорідненості"*, тобто енергетичної нееквівалентності зв'язків, яка обумовлена взаємним впливом атомів в молекулі. В результаті цього взаємного впливу атоми залежно від їх структурного оточення набувають різне *"хімічне значення"*. Теорія хімічної будови Бутлерова, в основі якій лежить теорія валентності, дозволила дати пояснення багатьом експериментальним фактам, ізомерії органічних сполук і їх реакційної здатності. Підручник Бутлерова *"Вступ до повного вивчення органічної хімії"* (1866) вже через рік був опублікований на німецькій мові. Положення Бутлерова про взаємний вплив атомів в молекулі активно розвиває інший хімік - Володимир Васильович Марковніков (1838-1904) в дисертації *"Матеріали з питання про взаємний вплив атомів в хімічних сполуках"* (1869 р.)

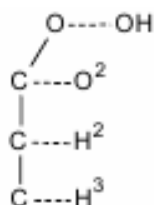
Істотний внесок в розвиток класичної теорії валентності в застосуванні до ненасичених сполук вніс німецький хімік Іоганн Тіле (1865-1918). В 1899 р. Тіле запропонував теорію парціальних валентностей. Згідно цієї теорії, при утворенні кратного зв'язку між атомами Карбону, валентності цих атомів не насичуються повністю, але кожний атом зберігає вільну частину спорідненості - парціальну валентність. Якщо два подвійні зв'язки розділено одинарним, то утворюється система зв'язаних подвійних зв'язків: парціальні валентності середніх атомів Карбону насичуються, а парціальні валентності крайніх залишаються вільними. Теорія парціальних валентностей вдало доповнила первинне вчення про валентність, дозволила дати пояснення багатьом реакціям, зокрема, реакціям приєднання до ненасичених вуглеводнів.

Ще однією спробою вдосконалення теорії валентності стала теорія мезогідрії, яку запропонував італійський хімік Джузеппе Оддо (1865-1954). Оддо припустив, що атом Гідрогену, знаходячись поблизу двох атомів

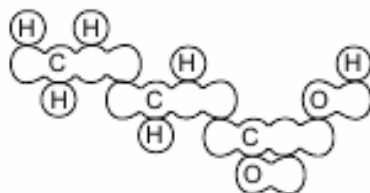
багатовалентних елементів, може ділити свою валентність між ними; його теорія дозволила дати пояснення, зокрема, явищу таутомерії.

### 6.3. Розвиток графічного зображення валентності і хімічного зв'язку

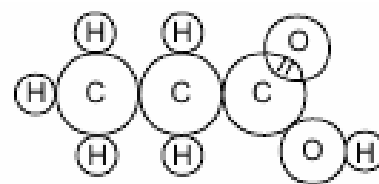
Теорія валентності відіграла важливу роль у розвитку фундаментальних основ хімічної науки, зокрема органічної хімії. На основі уявлень про валентність став можливий перехід від вивчення конституції до розпізнання справжньої хімічної структури органічних речовин. Цей перехід, так само як і становлення вчення про валентність, здійснювалися в рамках розвитку теорії типів Жерара в роботах хіміків-органіків О.У. Вільямсона, В. Одлінга, Ш.А. Вюрца і Ф.А. Кекуле.



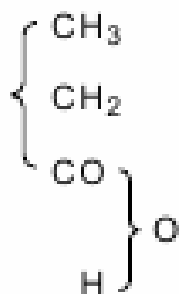
*А. Купер, 1858*



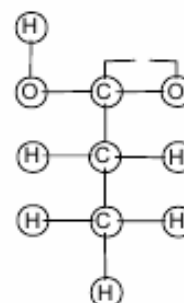
*А. Кекуле, 1857-1861*



*А. Лошмідт, 1861*



*О.М. Бутлеров, 1861*



*А. Крум-Браун, 1864*

**Способи зображення формули пропіонової кислоти в системах 1860-х років.**

Виходячи з припущення про те, що валентність атома Карбону в органічних сполуках дорівнює 4, Кекуле зробив спробу уявити будову найпростіших органічних молекул і радикалів. Розглядаючи будову речовин, що містять декілька атомів Карбону, Кекуле дійшов висновку, що сили спорідненості атомів Карбону можуть бути насичені не тільки приєднанням атомів інших елементів, що входять до складу сполуки, а й взаємним

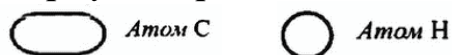
з'єднанням атомів Карбону між собою. Таким чином, Кекуле вивів формулу, згідно з якою можна було визначити число одиниць спорідненості  $N$ , яке в сполуці, що містить  $n$  атомів Карбону, витрачається всіма атомами Карбону на приєднання атомів інших елементів:

$$N = n(4-2) + 2 = 2n + 2.$$

Цей вираз відповідає загальній формулі насичених вуглеводнів  $C_nH_{2n+2}$ . Це правило дозволило пояснити наявність гомологічної різниці  $-CH_2-$  у рядах органічних сполук. Взаємне розташування атомів в органічних сполуках він уявляв як їхнє «прилягання» один до одного та ілюстрував схематичними зображеннями їхньої структури.



*Формули «прилягання» А. Кекуле*



У «формулах прилягання», що представлені в роботах Кекуле 1857-1858 р. спостерігаються спроби розділення понять валентність та хімічний зв'язок елементу. Валентність відповідала об'єму фігури (кількості з'єднаних кульок), а хімічний зв'язок – приляганню атомів.



*Формула «прилягання» А. Кекуле*

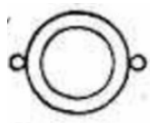
*для метилцианіду*

Ці моделі відображали певні наукові уявлення:

- 1) атоми залишаються незмінними після утворення молекули;
- 2) валентність атомів постійна;
- 3) всі одиниці валентності атомів однакові;
- 4) при утворенні хімічної сполуки використовуються всі одиниці валентності;
- 5) на думку Кекуле, прилягання атомів, що утворюють зв'язки, має умовний характер та не відповідають реальному представленню;
- 6) формули виражають певний розподіл хімічних зв'язків між атомами.

В 1861 р Лошмідт запропонував інший варіант формул – з кружечків

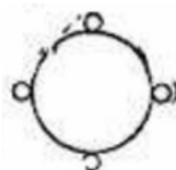
різних розмірів, хімічний зв'язок в цих моделях виражався дотиком відповідних кружечків.



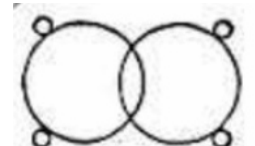
*вода*



*амоніак*



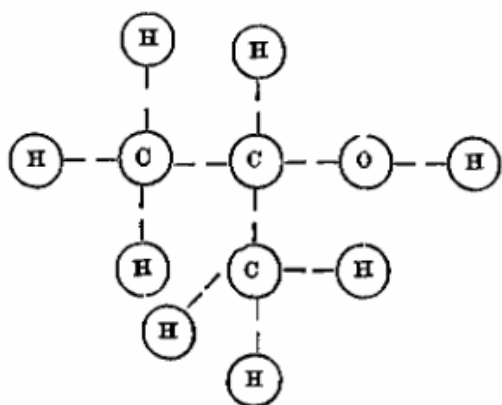
*метан*



*етилен*

### Формули Лошмідта

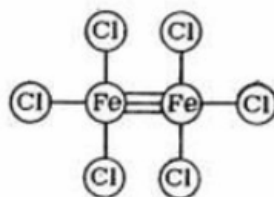
Сучасний спосіб позначення хімічного зв'язку у вигляді рисок між символами елементів запропонував шотландський хімік Олександр Крум-Браун (1838-1922).



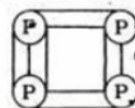
### Приклад формули Крум-Брауна

*Dr A. Crum Brown (1866). 4. On the Use of Graphic Representations of Chemical Formula. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 5, pp 429-432 doi:10.1017/S0370164600041080*

Едуард Франкленд писав: «Для того, щоб дати більш конкретне вираження фактам, атом Гідрогену може бути виражений як той, що має одну точку прикріплення або зв'язок, завдяки якому він може з'єднуватися з іншими елементами; Цинк має 2 таких зв'язки, Бор – 3 і т.д». Франкленд визнавав змінну валентність та максимально можливу валентність. Так, він допускав, що Ферум може мати максимальну валентність 6 та пропонував наступні формули хлоридів заліза:

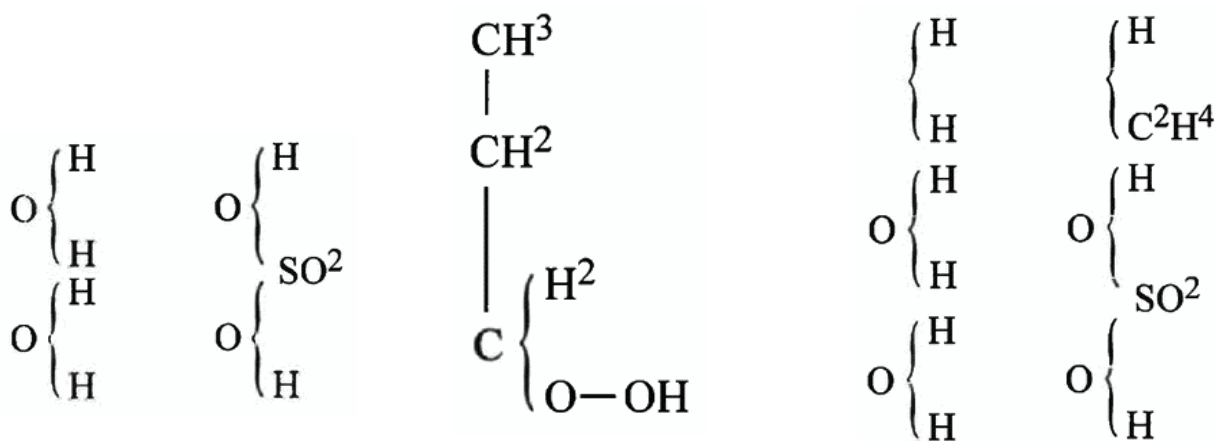


Для азоту і фосфору Франкленд пропонує наступні формули:



Розвиваючи ідею А.У. Вільямсона про кратні типи, Кекуле змінив типові формули з урахуванням валентності атома або радикала. Так з'явилися формули змішаних типів, які являли собою ланцюжок різних типів, багатоатомними (дво- або тривалентними радикалами).

У типових формулах Ф.А. Кекуле число атомів або радикалів, пов'язаних один з одним, чітко відповідало валентностям компонентів. Отже, такі формули вже не були тільки «формулами перетворень» (як у Жерара), а містили в собі інформацію про реальну структуру органічних сполук. Введення формул для змішаних типів призвело до зображення все більш дрібних фрагментів молекули (атомних угруповань) з тією лише метою, щоб відобразити найбільшу кількість перетворень речовини. Це мало привести до побудови моделі молекули безпосередньо з окремих атомів. Таким чином, з теорії типів виростала нова принципово відмінна структурна теорія органічних сполук. У 1858 р. шотландський хімік Арчибальд Скотт Купер, який у цей час працював у лабораторії Вюрца, висловив ідеї про будову органічних сполук, близькі до поглядів Ф.А. Кекуле.



**Формула сульфатної кислоти О. Уільямсона**

**Формула пропанолу А. С. Купера**

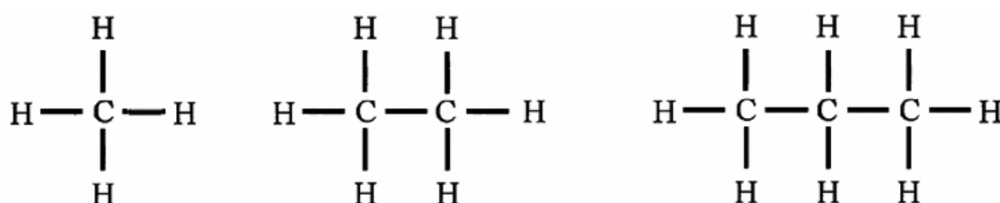
**Формула етилсульфатної кислоти А. Кекуле**

Купер запропонував зображати сили, що з'єднують атоми (зв'язки), у вигляді рисок. На відміну від Кекуле, Купер оцінював наукові теорії як найважливішу основу хімії. «Кінцева мета хімії - це її теорія. Теорія - керівник у хімічному дослідженні», - писав він. Після того, як було побудовано першу структуру органічної сполуки, стало цілком зрозуміло, чому органічні



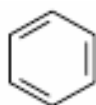
молекули, як правило, значно більші та складніші, ніж неорганічні. Практично одночасно Ф.А. Кекуле та австрійський професор Йозеф Логшмідт вперше висловили припущення щодо можливості існування кратних зв'язків (подвійного або потрійного) між сусідніми атомами Карбону, за допомогою яких можна зобразити структурні формули етилену, ацетилену, метилціаніду, оцтової кислоти та ацетону.

Згідно з уявленнями Ф.А. Кекуле, атоми Карбону можуть з'єднуватися за допомогою одного, двох або трьох з чотирьох своїх валентних зв'язків, утворюючи довгі ланцюги - прямі або розгалужені. Беручи до уваги, що кожен атом Карбону чотирьохвалентний, а в кожного атома Гідрогену лише один такий зв'язок, структурні формули трьох найпростіших насичених вуглеводнів: метану  $\text{CH}_4$ , етану  $\text{C}_2\text{H}_6$  і пропану  $\text{C}_3\text{H}_8$  мали такий вигляд:



Важливим для розвитку системи структурних формул стало встановлення будови молекули бензену і, як наслідок, величезного числа ароматичних сполук. Замкнуте кільце з шести атомів Карбону, зв'язаних поперемінно однією або двома валентностями запропонував в 1865 р. Кекуле.

#### Деякі варіанти структурної формули бензену



*Кекуле, 1865 р.*



*А. Ланденбург, 1869*



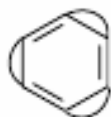
*А. Клаус, 1867*



*Дж. Дьюар, 1867*



*Г. Армстронг, 1887,  
А. фон Байер, 1888*



*І. Тіле, 1899*



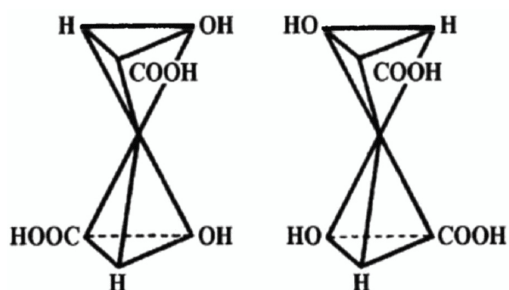
*Дж. Оддо, 1901*

Втім, спроби запропонувати формулу, що пояснює рівноцінність всіх атомів Карбону в молекулі бензену продовжувалися ще довгий час.

## 6.4. Стереохімія

Найважливішим етапом розвитку структурної хімії стало встановлення просторової будови молекул. Ще в 1867 р. Кекуле критикував формули Крум-Брауна, оскільки вважав, що такий вид зображення дає невірне уявлення, ніби всі валентності знаходяться в одній площині. Сам Кекуле висловлює припущення про тетраедричне розташування чотирьох валентностей Карбону.

Виникнення стереохімії було обумовлено цілим рядом відкриттів, які спочатку, здавалося, не мали відношення до хімії. В 1801 р. Томас Юнг (1773-1829) проводить досліди, що доводять хвильову природу світла. Огюстен Жан Френель (1788-1827) близько 1814 р. показує, що світлові хвилі відносяться до типу поперечних хвиль, пояснивши природу плоскополяризованого світла, яке відкрив в 1808 р. Етьєн Луї Малюс (1775-1812). В 1815 р. французький фізик Жан Батист Біо (1774-1862) відкриває явище оптичної активності деяких речовин. Виділені Берцеліусом в 1832 р. ізомерні винна і виноградна кислоти (винна обертає площину поляризації світла вправо, виноградна оптично неактивна) стали першим прикладом оптичної ізомерії.

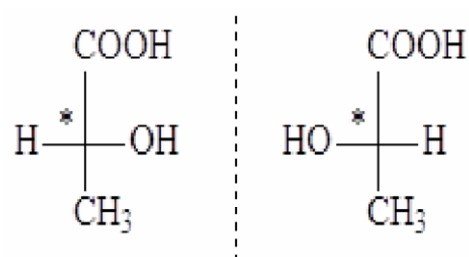


*Тетраедричні моделі для пояснення будови молекули винної кислоти*

*d-винна кислота та l-винна кислота*

В 1848 р. французький хімік і біолог Луї Пастер (1822-1895) встановив, що виноградна кислота є сумішшю двох оптичних антиподів - винної кислоти і її ізомеру, який відрізняється лише тим, що обертає площину поляризації світла вліво. Кристали цих ізомерів виявилися асиметричними; Пастер висловлює припущення про те, що асиметрія кристалів і оптична активність повинна бути обумовлена асиметрією молекул.

Йоганн Адольф Вісліценус (1835-1902), який відкрив ізомери молочної кислоти, які відрізняються лише оптичною активністю, пише в 1873 р.: *"відмінність оптичних ізомерів можна пояснити різним розташуванням їх атомів в просторі, і належить шукати певних уявлень про це розташування"*.



**D- та L- молочна кислота**

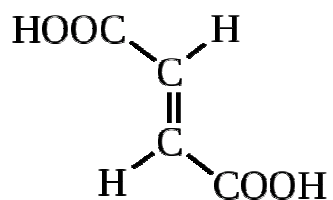
Гіпотезу, пояснюючу оптичну ізомерію - гіпотезу асиметричного атома Карбону - запропонував в 1774 р. датський хімік Якоб Генрік Вант-Гофф (1852-1911). Гіпотеза ґрунтується на припущенні про те, що чотири валентності атома Карбону направлені з центру тетраедра до вершин. Симетрія порушується у тому випадку, коли всі чотири атоми або радикал, сполучені з даним атомом Карбону, різні. Приєднання в цьому випадку може відбутися двома різними способами, і отримані фігури є дзеркальним відображенням один одного - якраз той тип асиметрії, який спостерігав Пастер в кристалах винних кислот.



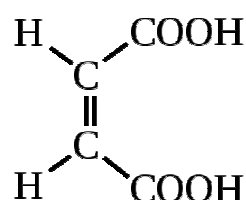
Майже одночасно з Вант-Гоффом подібні припущення опублікував французький хімік Жозеф Ашиль Ле Бель (1847-1930). Гіпотеза Вант-Гоффа - Ле Белля дуже вдало передбачала оптичну активність сполук і кількість оптичних ізомерів. В 1875 р. в новому виданні своєї брошури "Хімія в просторі" Вант-Гофф дає пояснення оптичній активності сполук алленового типу, показавши, що ці речовини володіють асиметричною будовою і тому повинні мати праву і ліву форми навіть за відсутності асиметричного атома Карбону.

Не дивлячись на блискучий збіг висновків Вант-Гоффа з експериментальними даними, нова теорія (активно пропагована Вісліценусом) викликала запеклу дискусію; Кекуле віднісся до неї вельми скептично, а видатний німецький хімік-органік Адольф Вільгельм Герман Кольбе (1818-

1884) виступив в 1877 р. з надзвичайно різкою критикою на адресу Вант-Гоффа і Вісліценуса. Проте, авторитет Кольбе не в силах був затьмарити безперечні переваги теорії. В захист стереохімії виступають Вільгельм Фрідріх Оствальд (1853-1932), Шарль Адольф Вюрц, Альберт Ладенбург (1841-1911). В 1885 р. німецький хімік Іоганн Фрідріх Вільгельм Адольф фон Байер (1835-1917) підсумовує положення класичної теорії валентності і стереохімії, розробивши теорію напруги, для пояснення стійкості циклічних і ненасичених сполук, в основі якої лежить уявлення про тетраедричний атом Карбону. Вісліценус в 1887 р. дає належне пояснення геометричній ізомерії на прикладі малеїнової і фумарової кислот на основі теорії Вант-Гоффа.



*фумарова кислота*



*малеїнова кислота*

Остаточне утвердження теорії Вант-Гоффа відбулося в 1890-х рр. завдяки блискучим синтетичним роботам, які проводять Пауль Вальден (1863-1952), що відкрив т.з. вальденівське обертання стеріоізомерів (інверсія хірального центра молекули в процесі хімічної реакції), і Еміль Герман Фішер (1852-1919), який в своїх роботах передбачив всі можливі форми цукрів, синтезував манозу, глюкозу і фруктозу.

## 6.5. Координаційна хімія

В 1893 р. в історії структурної хімії відбулася подія, яка неможлива переоцінити: швейцарський хімік Альфред Вернер (1866-1919) публікує статтю "Про будову неорганічних сполук". В статті висловлюються положення створеної їм координаційної теорії, для пояснення властивостей комплексних сполук, кількість яких до кінця XIX століття стала стрімко збільшуватися. Теорія Вернера (який вже був відомий своїми роботами по стереохімії органічних сполук Нітрогену) істотно розширила поняття хіміків про

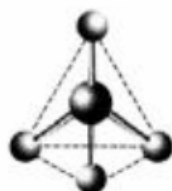
валентність елементів та розповсюдила уявлення структурної хімії на неорганічні сполуки.

Головне положення теорії полягає у визнанні за атомами здатності, разом із зв'язками спорідненості (головна, первинна або звичайна валентність), утворювати додаткові (координаційні) зв'язки (побічна або вторинна валентність). Вернер вводить поняття про комплексний іон – складну комбінацію атомів і молекул, що складається з центрального іона, пов'язаного з декількома молекулами або негативними іонами (лігандами), які створюють внутрішню сферу комплексу; головною характеристикою центрального іона Вернер вважає координаційне число, рівне сумі головної і побічної валентностей.

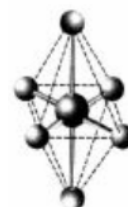
Важливою частиною координаційної теорії є положення, що стосуються стереохімії комплексних сполук. Вернер припускає, що для комплексів з координаційним числом 6 валентності направлені до вершин октаедра, в центрі якого знаходиться центральний іон; для комплексів з координаційним числом 4 валентності направлені або до вершин тетраедра, або до кутів квадрата.



*плоский квадрат*  $Pt(Cl)_4^{3-}$



*тетраедр*  $Cd(CN)_4^{2+}$



*октаедр*  $Co(NH_3)_6^{3+}$

У зв'язку з цими положеннями Вернер детально розглянув можливі випадки ізомерії відповідних комплексів, зокрема, цис-транс ізомерії в квадратних і октаедричних комплексах і оптичної ізомерії в тетраедричних і октаедричних комплексах.

Теорія Вернера наочно пояснила будову комплексних сполук, лягла в основу їх класифікації і дозволила передбачити існування великої кількості нових сполук. Слабкою стороною теорії були положення про два типів валентності, які неможливо було обґрунтувати теоретично. Це зробило ще більш гострою головну проблему структурної хімії XIX століття (та і всієї

атомно-молекулярної теорії): після відмови від електрохімічного дуалізму Берцеліуса не було жодних адекватних уявлень про природу валентних сил. Блискучі успіхи хімічної теорії, здавалося, аніскільки не наблизили природодослідників до відповіді на питання про спосіб сполучення атомів. Як і у випадку періодичного закону, відповідь виявилася за межами предмету хімії.

### **Питання для обговорення:**

1. Віталізм і його спростування в працях Ф. Велера, Ю. Лібиха, А. Кольбе, М. Бертло.
2. Відкриття ізомерії. Початкові уявлення про склад і будову органічних речовин. Ю. Лібих, Ф. Велер, Ж.Б. Дюма. Теорія радикалів. Розвиток теорії складних радикалів.
3. Теорія заміщення. Теорія ядер Лорана. Стара теорія типів. Теорія багатоосновних кислот Ю. Лібиха. Ш. Жерар, його поняття «еквівалент».
4. Класифікація органічних речовин по Жерару. Унітарна теорія. Розвиток О. Лораном ідей Жерара. Теорія типів Жерара.
5. Гетерологічні ряди та ізологічні сполуки Жерара.
6. Дослідження Карла Шеєле в галузі органічної хімії.
7. Розвиток уявлень про будову органічних сполук в ХІХ ст. А. Купер. Вчення про валентність. Г. Кольбе, Е. Франклайд, У. Одлінг, Ф. Кекуле.
8. Історія відкриття та встановлення структури бензену.
9. Відкриття і дослідження оптичних ізомерів.
10. Структурна хімія неорганічних сполук. Історія становлення координаційної теорії А. Вернера.

### **Тестові питання для контролю знань:**

1. Вкажіть визначення поняття «складний радикал» в першій половині ХІХ ст.
  - 1) Група атомів, що поводить себе як єдине ціле у хімічних реакціях
  - 2) Група атомів, що міститься у всіх органічних речовинах
  - 3) Кислотний залишок
  - 4) Група атомів, що руйнується в результаті хімічної реакції

2. Вкажіть засновника теорії валентності:

- 1) Едуард Франкленд                      2) Фрідріх Август Кекуле
- 3) Шарль Жерар                            4) Огюст Лоран

3. Вкажіть вченого, що першим запропонував термін «валентність»:

- 1) Едуард Франкленд                      2) Фрідріх Август Кекуле
- 3) Шарль Жерар                            4) Огюст Лоран

4. Вкажіть автора уявлення про взаємний вплив атомів у молекулі:

- 1) Фрідріх Август Кекуле                      2) О.М. Бутлеров
- 3) Арчібальд Скотт Купер                      4) Фрідріх Велер

5. Вкажіть автора поняття «ізомерія»:

- 1) Юстус Лібіх    2) Енс Якоб Берцеліус    3) Фрідріх Велер    4) Луї Жак Тенар

6. Вкажіть основу теорії утворення координаційних сполук 90pp XIX ст.:

- 1) Уявлення про донорно-акцепторні зв'язки
- 2) Уявлення про основну (первинну) та побічну (вторинну) валентність атомів
- 3) Теорія електронегативності
- 4) Теорія ковалентних зв'язків

7. Вкажіть перші приклади оптичної ізомерії:

- 1) Винна та виноградна кислоти                      2) D- та L-глюкоза
- 3) Гримуча та ціанова кислоти                      4) Виноградна та виннокам'яна кислоти

8. Вкажіть автора гіпотези асиметричного атома Карбону:

- 1) Фрідріх Август Кекуле                      2) О.М. Бутлеров
- 3) Якоб Генрік Вант-Гофф                      4) Адольф Герман Кольбе

9. Вкажіть засновника хімії координаційних сполук:

- 1) Арчібальд Скотт Купер                      2) Альфред Вернер  
3) Якоб Генрік Вант-Гофф                      4) Адольф Герман Кольбе

10. Вкажіть вченого, що вперше одержав бензен:

- 1) А. Баер                      2) А. Кекуле                      3) А. Ланденбург                      4) М. Фарадей

11. Вкажіть вченого який вважається засновником агрохімії:

- 1) А. Гумбольт                      2) Ж. Дюма                      3) Ю. Лібіх                      4) Ф. Велер

12. Згідно нової теорії типів Ш. Жерара формули відображали:

- 1) Взаємозв'язок між атомною масою та валентністю  
2) Оптичну ізомерії органічних сполук  
3) Порядок сполучення атомів та радикалів між собою  
4) Минуле та майбутнє молекули

13. Вкажіть вченого, що першим здійснив синтез сечовини:

- 1) Л. Гмелін                      2) Ф. Велер                      3) Й. Берцеліус                      4) Г. Кольбе

14. Вкажіть тип сполук за теорією Жерара-Лорана до якої належить етанол:

- 1) Водню                      2) Води                      4) Метану                      4) Амоніаку

15. Вкажіть вченого, що проводив дослідження в галузі оптичної хімії:

- 1) Л. Пастер                      2) А. Вюрц                      3) А. Вернер                      4) Д. Оддо



## ЛЕКЦІЯ 7. РОЗВИТОК ВЧЕННЯ ПРО ХІМІЧНИЙ ПРОЦЕС

### План

- 7.1. Термохімія
- 7.2. Термодинаміка
- 7.3. Хімічна рівновага
- 7.4. Хімічна кінетика
- 7.5. Каталіз
- 7.6. Вчення про розчини

Початок XIX століття ознаменувалося стрімким взаємним розвитком фізики і хімії. Атомно-молекулярну теорію навряд чи можна визнати виключно хімічною теорією; вивчення теплових ефектів, супроводжуваних хімічними реакціями, не можна вважати предметом однієї тільки хімії. Створення гальванічного елемента, електроліз, відкриття оптичної активності речовин, встановлення зв'язку між теплоємністю і атомною масою істотно розмили межу між цими науками. До середини XIX століття остаточно сформувалася і почала стрімко розвиватися нова галузь науки - фізична хімія. Предметом вивчення нової науки є хімічний процес - його швидкість, напрям, супроводжувачі його теплові явища і залежність цих характеристик від зовнішніх умов. Закони, що описують хімічний процес, можуть мати однаковий вигляд для абсолютно різних процесів.

### 7.1. Термохімія

Вже в кінці XVIII століття з'являються перші роботи, присвячені вивченню теплових ефектів хімічних реакцій, з яких і починається становлення термохімії. Виділення теплоти як одна з складових хімічного процесу розглядається вже у флогістонній теорії. Слід зазначити, що термохімія одразу набуває важливого практичного значення: визначення теплоти горіння різних видів палива має велике значення для техніки. Проте вже в першій половині XIX століття хіміки розглядають термохімію ще і як

важливий інструмент для вирішення таких найважливіших теоретичних проблем хімії, як вивчення складу і будови речовини і визначення сил хімічної спорідненості. Теплота починає розглядатися і як можлива міра міцності сполучення атомів і взаємодії молекул.

Слід зазначити, що під час виникнення термохімії погляди на природу теплоти істотно відрізнялися від сучасних. Природодослідники виходили з припущення, що існує якась невагома матеріальна субстанція - теплород - що вивільняється або поглинається в ході хімічної реакції.

Інше уявлення про теплоту як про форму руху найдрібніших частинок матерії (атомів) з'явилося ще в XVII столітті. Цих переконань дотримувалися Френсіс Бекон, Рене Декарт, Ісаак Ньютон, Роберт Гук. Данило Бернуллі (1700-1782), пропонує в 1734 р. рівняння, що пов'язує тиск газу з рухом атомів. Михайло Васильович Ломоносов (1711-1765), розвиваючи свою корпускулярну філософію, детально розробляє положення кінетичної теорії теплоти. Проте без доказу існування атомів, кінетичні переконання на природу теплоти не могли знайти загального визнання. В 1798 р. Бенджамін Томпсон граф Румфорд (1753-1814), описавши виділення великої кількості тепла при висвердлюванні каналу в гарматному стовбурі, вважав експериментальним доказом того, що теплота є формою руху. Щоб вивчити це явище, Румфорд у вже просвердлений отвір у металевому циліндрі вставив тупе свердло, щільно припасоване до стінок, і обертав його. Термометр, вставлений у циліндр, показав, що за 30 хв температура піднялася на 70 градусів за Фаренгейтом. Потім Томпсон видозмінив дослід — занурив циліндр і свердло в посудину з водою. У процесі свердління вода нагрівалася та за 2,5 години закипіла. Внаслідок дослідження теплоємність та інші фізичні властивості циліндра не змінилися. Показано, що джерелом тепла, причому невичерпним, є тертя. В своїй праці "An Experimental Enquiry Concerning the Source of the Heat which is Excited by Friction" він показав, природа теплоти полягає не у теплороді, а у формі руху. Б. Томпсон показав, що з обмеженої кількості матерії може бути отриманий необмежена кількість теплоти. Отримання теплоти за допомогою тертя підтвердили дослідни

Деві. Після утвердження атомно-молекулярної теорії теплородна теорія теплоти в значній мірі поколивалася, проте і в першій половині ХІХ століття концепція теплороду розділялася більшістю вчених.

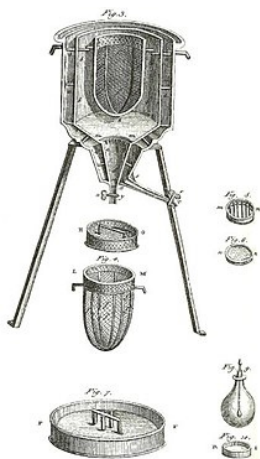
Одним з перших систематичне вивчення теплових явищ починає шотландський хімік Джозеф Блек. Він формулює поняття теплоємності тіл і прихованої теплоти зміни агрегатного стану речовини, вказує на необхідність чіткого розрізнення між кількістю і інтенсивністю теплоти (температурою).



*Джозеф Блек демонструє перед студентами Університету Глазго дослід, присвячений прихованій теплоті*

За допомогою винайденого їм калориметра Блек в 1759-1763 рр. проводить перші вимірювання теплоємностей речовин і прихованої теплоти плавлення льоду і випаровування води.

Перші систематичні досліді по вимірюванню теплот хімічних реакцій починають в 1780 р. французькі хіміки Антуан Лоран Лавуазьє і П'єр Симон де Лаплас (1749-1827).



**Калориметр**

**Лавуазьє-Лапласа**

У 1782-83 роках ними був сконструйований і використаний перший у світі крижаний калориметр для визначення тепла, що виділяється в процесі різних хімічних реакцій, а також під час дослідження тепла, яке виділяють морські свинки під час дихання; розрахунки прихованого тепла ґрунтувалися на попередньому відкритті Джозефа Блека. Узагальнюючи результати своїх досліджень, Лавуазьє і Лаплас формулюють правило, відоме зараз як перший закон термохімії (закон Лавуазьє-

Лапласа): "Якщо при з'єднанні або при будь-якій зміні стану системи відбувається зменшення вільної теплоти, то ця теплота повною мірою

*з'явиться знов, коли речовини повернуться до свого первинного стану, і навпаки...".*

Найважливішу роль в розвитку термохімії зіграв хімік Герман Іванович Гесс (1802-1850). В період з 1830 по 1850 р. ним був проведений ряд систематичних досліджень в області термохімії. В 1840 р. Гесс формулює фундаментальний закон термохімії - закон постійності кількості теплоти: *"Яким би шляхом не здійснювалося сполучення, – мало воно місце безпосередньо чи відбувалося непрямим шляхом в декілька прийомів, – кількість теплоти, що виділяється при його утворенні завжди постійне"*. Гесс не тільки відкриває основний закон термохімії, довівши його експериментально, але і широко застосовує цей закон для розрахунків теплот різних процесів, які неможливо визначити безпосередньо. Закон Гесса виражає принцип збереження енергії стосовно хімічних процесів і є наслідком з першого начала термодинаміки. Гесс одним з перших висловлює припущення, що визначення теплоти реакції може дати можливість виміряти хімічну спорідненість; згодом ця ідея лягла в основу принципу максимальної роботи Бертло-Томсена.

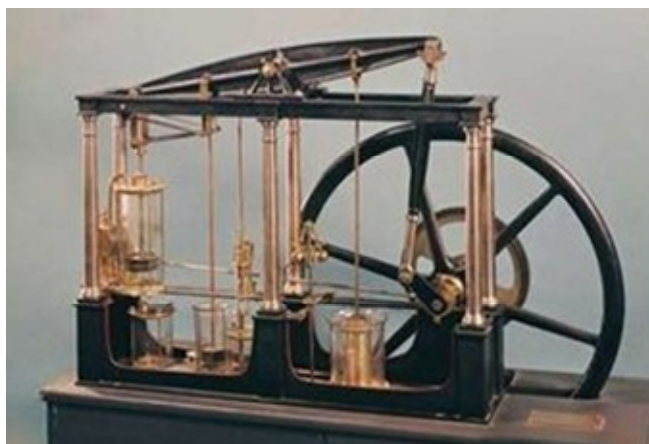
В 60-ті роки ХІХ століття незалежно один від одного два видатних дослідники – П'єр Ежен Марселен Бертло (1827-1907) і Ханс Петер Юрген Юліус Томсен (1826-1909) висловлюють припущення про те, що тепловий ефект реакції є мірою хімічної спорідненості між реагентами.

Основне положення даного підходу Бертло сформулював таким чином: *"Теплота, що виділяється при реакції, служить мірою суми фізичних і хімічних робіт, скоюваних при цій реакції. ...Принцип максимальної роботи полягає в тому, що всяке <самовільне> хімічне перетворення... прагне утворення тіла або системи тіл, які виділяють найбільшу кількість тепла"*. Вважаючи, що реакції мимовільно протікають лише тоді, коли супроводжуються виділенням теплоти, Бертло багато років присвятив систематичному визначенню теплових ефектів хімічних реакцій. На його думку, результати термохімічних вимірювань дозволять обчислювати напрям реакції і передбачати принципову здійсненність хімічної взаємодії.

Слід зазначити, що принцип максимальної роботи Бергло-Томсена критикувався багатьма сучасниками, оскільки далеко не всі мимовільні реакції супроводжуються виділенням теплоти; крім того, вже були відомі оборотні реакції. Хоча принцип максимальної роботи не є загальним законом природи, у ряді випадків (особливо в області низьких температур) його можна було успішно використовувати для прогнозування напрямку протікання реакції.

## 7.2. Термодинаміка

Найважливішу роль в створенні уявлень про хімічну спорідненість і хімічний процес зіграли фізичні дослідження середини ХІХ століття в області термодинаміки..



*Парова машина Джеймса Уатта*

Ще в 1765 р. Джеймс Уатт (1736-1819) починає експериментальні дослідження парової машини, які потім були продовжені широким колом дослідників.

Нікола Леонар Саді Карно (1796-1832), досліджуючи практичну задачу отримання роботи з тепла стосовно парових машин, запропонував розглядати цей принцип в найзагальнішому значенні, сформулювавши тим самим загальний метод вирішення задачі – термодинамічний, що заклав основу термодинаміки. Визначаючи коефіцієнт корисної дії теплових машин, Карно ввів свій знаменитий цикл, ККД якого не залежить від властивостей робочого тіла (пари, газу і т.д.) і визначається лише температурами тепловіддавача і теплоприймача.

Карно першим розкрив зв'язок теплоти з роботою, хоча і виходив спочатку з концепції теплороду, визнаючи теплоту незмінної по кількості субстанцією. Так чи інакше, Карно заклав основи термодинаміки як розділу фізики, що вивчає загальні властивості макроскопічних систем, які знаходяться в стані термодинамічної рівноваги, і процеси переходу між цими станами. Термодинаміка стала розвиватися на основі фундаментальних принципів або начал, є узагальненням результатів численних спостережень і експериментів.

Перше начало термодинаміки (закон збереження енергії в застосуванні до термодинамічних процесів) свідчить: при наданні термодинамічній системі певної кількості теплоти в загальному випадку відбувається приріст внутрішньої енергії системи і вона створює роботу проти зовнішніх сил. Вище наголошувалося, що першим, хто поставив теплоту в зв'язок з роботою, був Карно, але його робота про механічний еквівалент теплоти через запізнілу публікацію не мала вирішальної дії на формування першого начала термодинаміки. Проте ідея про те, що теплота - не субстанція, а сила (енергія), однією з форм якої і є теплота, причому ця сила, залежно від умов, виступає у вигляді руху, електрики, світла, магнетизму, теплоти, які можуть перетворюватися один на одного, існувала в думках дослідників. Для перетворення цієї ідеї в ясне і точне поняття необхідно було визначити загальну міру цієї сили. Це зробили в 40-х роках XIX століття незалежно один від одного Р. Майер, Д. Джоуль і Р. Гельмгольц.

Юліус Роберт фон Майер (1814-1878) в 1842 р. сформулював закон еквівалентності механічної роботи і теплоти і розрахував механічний еквівалент теплоти. Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889) експериментально підтвердив припущення про те, що теплота є формою енергії, і експериментально довів еквівалентність перетворення механічної роботи в теплоту. Герман Людвіг Фердинанд Гельмгольц (1821-1894) в 1847 р. математично обґрунтував закон збереження енергії, показавши його загальний характер.

Рудольф Юліус Іммануїл Клаузіус (1822-1888) і Уїльям Томсон, згодом лорд Кельвін (1824-1907) на початку 50-х років XIX століття формулюють друге начало термодинаміки, що стверджує неможливість мимовільного переходу теплоти від менш нагрітого тіла до більш нагрітому (Клаузіус) і неможливість повного перетворення теплоти в роботу (Томсон).

44

Abhandlung IX.

man daneben zugleich den anderen, seiner Bedeutung nach einfacheren Begriff der *Energie* anwendet, man die den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie entsprechenden Grundgesetze des Weltalls in folgender einfacher Form aussprechen kann:

- 1) *Die Energie der Welt ist constant.*
- 2) *Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.*

*Фрагмент сторінки з книги Клаузіуса з висловлюванням: «Енергія світу постійна. Ентропія світу прагне до максимуму»*

Клаузіус починає детально розробляти механічну теорію теплоти, вводить в термодинаміку найважливіші поняття - внутрішня енергія і ентропія.

Розповсюдивши принцип зростання ентропії замкнутої системи на весь Всесвіт, Клаузіус висловив гіпотезу про теплову смерть Всесвіту. Концепція "теплової смерті" у Клаузіуса викладена у формулюванні другого начала термодинаміки у вигляді наступного положення: "Ентропія Всесвіту прагне максимуму". Постулат Клаузіуса і концепція теплової смерті викликали велику кількість заперечень; були придумані численні експерименти, що здавалося, суперечать принципу Клаузіуса. Дуже тонкий уявний експеримент, наприклад, висунув в 1870 р. Максвелл (т.з. "демон Максвелла").

Розвиваючи погляди Клаузіуса, Людвіг Больцман (1844-1906) і Джеймс Клерк Максвелл (1831-1879) в 70-ті роки XIX ст. показують статистичний характер другого начала термодинаміки. Формулювання другого начала термодинаміки не відповідали традиційним механічним уявленням, згідно яким всі процеси зворотні. Кінетична теорія теплоти робить цю невідповідність суперечністю. Ці труднощі були подолані Максвеллом і Больцманом, які ввели поняття вірогідності фізичних явищ і поставили на місце динамічних законів в механіці статистичні закони в термодинаміці.

Значно пізніше - в 1906-1911 рр. - різні формулювання третього начала термодинаміки, що дозволило розраховувати абсолютні значення ентропії

речовини, пропонує Вальтер Герман Нернст (1864-1941) і розвинув його погляди Макс Карл Ернст Людвіг Планк (1858-1947).

Остаточно взаємозв'язок між механічними процесами і тепловими явищами був встановлений в кінетичній теорії газів. Гельмгольц в 1847 р. висуває гіпотезу про те, що внутрішня причина взаємоперетворення механічної роботи і теплоти лежить в зведенні теплових явищ до явищ механічного руху. В 1856-57 р. німецький фізик Август Карл Кренінг (1822-1879) і Р. Клаузіус розробляють кінетичну теорію теплоти, отримавши рівняння, що зв'язує середню кінетичну енергію молекул з температурою. Статистичний метод в теорію газового стану вводять в 1860-1865 рр. Л. Больцман і Дж. Максвел. Велике значення для створення кінетичної теорії теплоти мали дослідження законів газового стану. На основі законів Бойля і Гей-Люссака французький фізик Бенуа Поль Еміль Клапейрон (1799-1864) одержує в 1834 р. рівняння стану ідеального газу (рівняння Клапейрона), узагальнене в 1874 р. Менделєєвим. В 1871 р. в своїй дипломній роботі Іоганн Дідерік Ван-дер-Ваальс (1837-1923) виводить рівняння стану реальних газів, що враховує взаємне тяжіння молекул газу і їх власний об'єм.

### 7.3. Хімічна рівновага

В результаті поєднання класичної термодинаміки і термохімії з'являється новий розділ фізичної хімії - хімічна термодинаміка. Однією з найважливіших задач хімічної термодинаміки стає вивчення хімічної рівноваги. В середині XIX століття з'являються експериментальні дані, що відродили інтерес до ідей Бертолле, зокрема, до введеного ним поняття хімічної маси, яке, на його думку, визначає протікання реакції і склад її продуктів. В 1850 р. Олександр Уільям Уільямсон, досліджуючи складні ефіри, показує, що реакції етерифікації є оборотними і приводять до настання *динамічної рівноваги*, в якій присутні і вихідні речовини, і продукти реакції. Німецькі хіміки Генріх Розе (1795-1864) і Роберт Вільгельм Бунзен в 1851-1853 рр. показують, що реакції обміну часто є оборотними і напрям реакції можна змінити шляхом підбору відповідних умов



її протікання. В 1857 р. Анрі Етьєн Сент-Клер Девіль (1818-1881) публікує дані про термічну дисоціацію речовин, зокрема, про дисоціацію води на водень і кисень; в 1859 р. Микола Миколайович Бекетов (1827-1911) починає серію робіт по вивченню залежності від зовнішніх умов явища витіснення одним елементом іншого з його сполук. Саме ці дослідження і поклали початок хімічній динаміці: разом з вивченням складу і будови сполук (хімічною статикою, по виразу Бекетова) хіміки починають вивчення закономірностей протікання хімічних процесів.

В 1862-1867 рр. Марселен Бертло і Анрі Дебре (1827-1888) роблять перші узагальнення про залежність межі протікання оборотних реакцій від кількостей вихідних речовин і тиску газоподібних продуктів реакції. Нарешті, в 1862-1867 рр. норвезькі вчені Като Максиміліан Гульдберг (1836-1902) і Петер Вааге (1833-1900) публікують серію робіт, в якій представлено закон діючих мас.



*Maximilian Guldberg. Waage*

**Максиміліан Гульдберг та Петер Вааге**

Представляючи рівновагу оборотної реакції як рівність двох сил спорідненості, діючих в протилежних напрямках, Гульдберг і Вааге показують, що напрям реакції визначається не масами речовин (як у Бертолле), а добутком діючих мас (концентрацій) реагуючих речовин. Закон діючих мас, який свідчив,

що відношення добутоків діючих мас вихідних речовин і продуктів реакції є величина постійна (константа рівноваги), був загальним шляхом обчислення умов рівноваги для будь-яких кількостей реагуючих речовин. Проте, робота Гульдберга і Вааге "Дослідження сил хімічної спорідненості" (1867 р.) була перекладена на німецьку мову лише в 1879 р. і лише після цього набула популярності в науковому товаристві. Після 1880 р. закон діючих мас починає розглядатися як один з основоположних законів хімії.

В 1874-1878 рр. американський фізик Джозайя Уїллард Гіббс (1839-1903) публікує серію робіт, присвячених теоретичному розгляду термодинаміки хімічної рівноваги; Гіббс вводить в термодинаміку поняття вільної енергії, термодинамічного і хімічного потенціалів. Дослідження Гіббса склали фундамент сучасної хімічної термодинаміки. На жаль, роботи Гіббса також стали відомі з великим запізненням, оскільки були опубліковані в "Працях Коннектикутської Академії наук" – виданні, абсолютно не знайомому європейському науковому світу. Внаслідок цього багато висновків Гіббса були згодом отримано незалежно від нього іншими дослідниками.

Величезний внесок у вивчення стану хімічної рівноваги вніс Якоб Генрік Вант-Гофф, що опублікував в 1884 р. фундаментальну роботу "Етюди хімічної динаміки", в якій, зв'язавши уявлення про хімічну рівновагу з двома початками термодинаміки, розглянув вплив температури на хімічну рівновагу.



*Якоб Генрік Вант-Гофф*

Вант-Гофф виводить формулу ізохори хімічної реакції:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

де  $K$  - константа рівноваги,  $Q$  - теплота реакції.

Вант-Гофф сформулював також принцип рухомої рівноваги і на багатьох прикладах показав, що цей принцип виконується для будь-яких типів рівноважних систем: *"Кожна рівновага... при пониженні температури зміщується у бік тієї системи, при утворенні якої виділяється теплота"*. В 1885 р. Вант-Гофф термодинамічно виводить закон діючих мас Гульдберга-Вааге; вивід рівняння ізотерми хімічної реакції, що пов'язує константу рівноваги з термодинамічними потенціалами здійснює в 1886 р. французький фізик П'єр Дюгем (1861-1916).

Принцип рухомої рівноваги в 1884 р. узагальнює Анрі Луї Ле Шательє (1850-1936), розповсюдивши його не тільки на термічні, але і на будь-які інші зміни. В 1887 р. незалежно від Ле Шательє цей загальний принцип сформулював німецький учений Карл Фердінанд Браун (1850-1918). Принцип Ле Шательє - Брауна став одним з найважливіших теоретичних узагальнень хімічної термодинаміки, яке справедливо для будь-яких систем, що знаходяться в стані істинної рівноваги.

Створення вчення про хімічну рівновагу - одне з головних досягнень фізичної хімії XIX століття, значення, що мало, не тільки для хімії, але і для всього природознавства. Саме дослідження хімічної рівноваги поклало початок вивченню залежності ходу і результату хімічного процесу від таких чинників, як температура, тиск, концентрації реагентів, природа розчинника і інших зовнішніх умов.

#### **7.4. Хімічна кінетика**

Паралельно з вивченням стану хімічної рівноваги почалося активне вивчення такої важливої характеристики хімічного процесу, як швидкість реакції і залежність її від зовнішніх умов. В 1850 р. німецький хімік Людвіг Фердінанд Вільгельмі (1812-1864) публікує роботу "Закон дії кислот на

тростинний цукор", в якій вперше вводить поняття швидкості хімічної реакції як зміни кількості речовини в одиницю часу. Вільгельмі показує, що швидкість інверсії (в даному випадку гідролізу) сахарози прямо пропорційна добутку кількостей цукру і кислоти. Хоча запропонована Вільгельмі формула є найпростішим видом загального кінетичного закону, до створення вчення про хімічну рівновагу праця Вільгельмі залишалася абсолютно непоміченою.

В 1862 р. Марселен Бертло і Луї Пеан де Сен Жілль (1832-1863) встановлюють залежність між станом рівноваги і швидкістю хімічної реакції, представляючи рівновагу як стан рівності швидкостей прямої і зворотної реакцій. Вони показали, що швидкість реакції етерифікації прямо пропорційна добутку кількостей вихідних речовин. За роботою Бертло і Сен Жілля послідували численні систематичні дослідження взаємозв'язку реакційної здатності сполук і його хімічної будови, які виконав в 1877-1884 рр. Микола Олександрович Меншуткин (1849-1907).

Істотним недоліком перших робіт по хімічній кінетиці був невдалий вибір головної кінетичної характеристики, за яку приймалася "початкова швидкість". В 1884 р. Вант-Гофф пропонує використовувати константу швидкості реакції - кількість, що перетворюється за одну хвилину при концентрації, рівній одиниці - як міра реакційної здатності речовини. У вже згадуваній роботі "Етюди хімічної динаміки" Вант-Гофф приводить загальну формулу швидкості "нормальної хімічної реакції", що стала основним постулатом хімічної кінетики - швидкість реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагентів:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC^n$$

де  $V$  - швидкість реакції,  $C$  - концентрація,  $n$  - число реагентів,  $t$  - час.

Вант-Гофф класифікує реакції на моно-, бі- і тримолекулярні залежно від числа молекул, при взаємодії яких відбувається перетворення. Вільгельм Фрідріх Оствальд (1853-1932) в 1886 р. пропонує класифікувати хімічні реакції по величині порядку кінетичного рівняння реакції (порядку реакції).

Вант-Гоффом було запропоноване також просте емпіричне правило, що враховує вплив температури на константу швидкості реакції, - правило Вант-Гоффа. Для більш точного опису залежності константи швидкості від температури Сванте Август Арреніус (1859-1927) висловлює припущення, що взаємодія відбувається тільки при зіткненні т.з. "активних молекул", кількість яких різко зростає з підвищенням температури. Арреніус пропонує рівняння (відоме нині як рівняння Арреніуса), що описує дану залежність:

$$\ln k = \ln A - \frac{B}{T} \qquad \ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

де E - енергія активації, T - температура, A і B - деякі постійні.

Роботи Вант-Гоффа, Оствальда і Арреніуса, в яких встановлені основні закономірності розвитку хімічного процесу в часі, закладають основу феноменологічної кінетики сталі основою для всіх подальших досліджень швидкості і механізму хімічних реакцій і їх залежності від різних чинників.

## 7.5. Каталіз

Вже на початку XIX століття були спостереження, які вказували на те, що деякі хімічні процеси не можуть бути пояснені широко поширеним поняттям хімічної спорідненості. В 90-х роках XVIII століття французькі хіміки Нікола Клеман (1779-1842) і Шарль Бернар Дезорм (1777-1862), вивчаючи камерний процес отримання сульфатної кислоти окисленням сірки у присутності селітри, показали, що оксиди азоту грають роль "передавача" кисню сульфатній кислоті. Кількість "азотного газу" в ході процесу не змінюється. Дослідження, виконане Клеманом і Дезормом, є першим описом каталітичного процесу.

Незабаром з'являється безліч повідомлень про реакції, викликані присутністю різних додаткових агентів. В 1811 р. Костянтин Сигізмундович Кірхгоф (1764-1833) відкрив реакцію перетворення крохмалю в глюкозу у присутності кислоти, кількість якої в ході реакції істотно не зменшується. Ф. Фогель в 1812 р. встановлює, що реакція водню і кисню може протікати при

низьких температурах у присутності подрібненого деревного вугілля. Луї Жак Тенар описує в 1818 р. розпад аміаку і перекису водню на деяких металах і оксидах, які при цьому не зазнають ніяких змін. Г. Деві і І. В. Деберейнер встановлюють в 1816-1821 рр., що порошкоподібна платина (платинова чернь) у багато разів прискорює приєднання водню до кисню і органічних сполук, а також окиснення органічних сполук киснем. В результаті численних досліджень взаємодії газів у присутності металів в 1831 р. патентується контактний спосіб промислового отримання сульфатної кислоти у присутності платини.

В 1834 р. Е. Мічерліх робить перші узагальнення в області каталітичних реакцій; він показує, що сульфатна кислота в реакціях етерифікації грає роль не водовіднімаючого засобу, як було прийнято вважати, а контакту (каталізатора). Мічерліх показує схожість між собою безліч різноманітних процесів, які викликаються присутністю різних по своїй природі речовин, що не зазнають в процесі реакції ніяких змін, об'єднавши їх терміном "контактні явища". В 1835-1836 рр. Й. Я. Берцеліус публікує серію робіт, узагальнюючих дані явища, запропонувавши замість терміну "контакт" термін "каталізатор". Берцеліус намагається дати пояснення закономірностям каталітичних процесів, наприклад, специфічності каталізаторів, висунувши припущення про існування деяких каталітичних сил: *"Каталітична сила... полягає в тому, що завдяки одній її присутності, а не завдяки її спорідненості, може прокидатися дрімаючі при цій температурі спорідненість, а унаслідок впливу останніх елементи складного тіла перегруповуються в інших співвідношеннях"*.

З Берцеліусом вступає в полеміку Ю. Лібіх, вважаючи запропоноване поняття каталітичної сили не тільки невірним, але і шкідливим для розвитку науки. В 1839 р. Лібіх висловлює свою точку зору на природу каталізу, запропонувавши гіпотезу молекулярних ударів, згідно якої каталізатор, знаходячись в стані "посиленого руху складових частин" передає свої коливання частинкам реагентів, підвищуючи їх активність. Проте, погляди Берцеліуса і Лібіха близькі тим, що обидва вважають взаємодію каталізатора і

реагентів нестехіометричною. Серед хіміків-органіків набуло широкого розповсюдження стехіометричне пояснення каталітичних процесів, запропоноване Г.І. Гессом, що каталізатор утворює з одним з реагентів проміжну сполуку постійного складу, яка потім взаємодіє з іншим реагентом, вивільняючи каталізатор. Прихильники цих поглядів, до числа яких відносилися, наприклад, О.М. Бутлеров і В.В. Марковников, вважали, що каталітичні реакції не відрізняються принципово від некаталітичних. Слід зазначити, що теорії проміжних сполук виявилися надзвичайно плідними в класичному органічному синтезі, проте вони були абсолютно незастосовні до гетерогенних каталітичних процесів.

Адекватне пояснення каталітичним явищам вдалося запропонувати лише завдяки успіхам хімічної кінетики і хімічної термодинаміки. В 90-х роках XIX століття Вільгельм Оствальд публікує серію класичних робіт по каталізу, в яких визначає каталізатор як *"речовину, яка змінює швидкість реакції, не з'являючись в кінцевому продукті реакції"*. Оствальд доводить, що каталізатори не змінюють стану хімічної рівноваги, а лише прискорюють його досягнення, заклавши в своїх статтях основи термодинаміки і кінетики каталітичних процесів. Вибравши як міру каталітичної дії зміну константи швидкості реакції, він поклав початок кількісним дослідженням в даній області.

## **7.6. Вчення про розчини**

Найважливішою складовою частиною фізичної хімії в XIX столітті стало вчення про розчини. Початок систематичним дослідженням розчинів поклали досліди, які проводили в 30-ті рр. XVIII в. Рене Антуан Реомюр (1683-1757) з водноспиртовими розчинами і Герман Бургаве (1668-1738) з розчинами неорганічних солей. Німецький хімік Фрідріх Гофман (1660-1742) і дещо пізній Бургаве в своєму популярному підручнику "Основи хімії" (1732 р.) висловлюють припущення про те, що при розчиненні відбувається з'єднання розчинника з речовиною, що розчиняється; точка зору Гофмана і Бургаве

витіснила в хімії т.з. корпускулярну теорію розчинення, що розглядає розчинення як просте змішування різнорідних корпускул. На початку XIX століття широко розповсюджуються два різні погляди на природу розчинів: Клод Луї Бертолле розглядає розчини як невизначені (нестехіометричні) сполуки, а Йенс Якоб Берцеліус вважає їх механічними сумішами, при утворенні яких не діють сили хімічної спорідненості, оскільки розчини не підкоряються закону сталості складу. Фізична і хімічна теорії розчинів, що розвинулися з цих уявлень, протягом всього XIX століття існують паралельно, і кожна з них може запропонувати вагомі експериментальні свідчення в свою користь.

Активним і послідовним прихильником хімічної теорії розчинів був Д.І. Менделєєв, що доводить свою позицію такими аргументами, як теплові і об'ємні ефекти при розчиненні, існування певних сполук розчинника і розчиненої речовини в розчині і в твердому стані.

Фізична теорія розчинів у свою чергу досягає істотних успіхів в кількісному описі деяких властивостей розчинів. В 1882-1887 рр. Франсуа Марі Рауль (1830-1901) відкриває закон пружності пари розчинів і закон кріоскопії (відомі зараз відповідно як 1-й і 2-й закони Рауля). Кріоскопічний метод визначення молекулярної маси речовин, який вводить в практику в 1888 р. Ернст Бекман (1853-1923), виявився настільки простим і швидким, що витіснив метод, заснований на визначенні густини пари.

В 1886-1887 рр. Якоб Генрік Вант-Гофф пише блискучі узагальнюючі статті, в яких показує, що газові закони цілком справедливі і для сильно розбавлених розчинів; роль газового тиску грає осмотичний тиск розчину. Вант-Гофф пов'язує свої викладення з експериментальними результатами Рауля про зниження тиску пари, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розбавлених розчинів. Осмотична теорія Вант-Гоффа надала в розпорядження хіміків відразу декілька способів визначення молекулярної маси речовин, що примусило користуватися її практичними



наслідками навіть тих хіміків, які негативно відносилися до фізичної теорії розчинів.

Вже у момент появи осмотична теорія мала ускладнення, що стосуються розчинів солей, кислот і основ, які проводять електричний струм - електролітів. Вант-Гофф був вимушений ввести в свої формули поправочний ізотонічний коефіцієнт. Проте ці утруднення теорії перетворилися на її найблисучішу частину - теорію електролітичної дисоціації.

Слід згадати про те, що перше припущення про здатність солей розщеплюватися у воді на свої полярно-електричні найпростіші частинки без дії електричного струму висловив в 1805-1818 рр. Крістіан Іоганн Теодор фон Гротгус (1785-1822); проте його ідеї в період панування електрохімічної теорії Берцеліуса виявилися забутими. Р. Клаузіус в 1857 р. також висловлював гіпотезу про те, що солі в розчині в деякій мірі розпадаються на два іони навіть в тих випадках, коли струм через розчин не протікає.

Творцем теорії електролітичної дисоціації став шведський хімік Сванте Арреніус, який в 1887 р. показав, що ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, прагнучий при розбавленні розчину до цілочисельного значення, має фізичний зміст числа іонів, на які розпадається в розчині молекула електроліту. Таким чином, всі аномалії осмотичної теорії стали блискучим доказом теорії електролітичної дисоціації. Арреніус виводить формулу, що пов'язує ступінь дисоціації і ізотонічний коефіцієнт. Важливим висновком теорії електролітичної дисоціації стало представлення реакції нейтралізації у вигляді взаємодії іона водню з гідроксид-іоном. Цей висновок Арреніуса вдало пояснив відкритий Г. Гессом закон термонеутральності - однакові величини теплот нейтралізації сильних кислот сильними основами. Протягом декількох років численні дослідження С. Арреніуса, В. Оствальда, В. Нернста і багатьох інших вчених не тільки підтвердили справедливість основних положень теорії електролітичної дисоціації, але і істотно збільшили число експериментальних фактів, пояснення яким можна було знайти із застосуванням теорії Арреніуса. Створена Вант-Гоффом і Арреніусом теорія розчинів жодним чином не була

всеосяжною. До кінця XIX століття стало очевидно, що фізична і хімічна теорії розчинів не взаємовиключаючі, як вважалося раніше, а доповнюють одна одну; кожна є лише крайнім і одностороннім підходом до розгляду проблеми.

### **Питання для обговорення:**

1. *Розвиток хімічної термодинаміки, хімічної кінетики. Праці по вивченню механізмів реакцій.*
2. *Дослідження в галузі хімічного каталізу. Виникнення колоїдної хімії.*
3. *Розвиток електрохімії. Електрохімічні дослідження В.Нернста*
4. *Історія становлення термохімії. Роботи Г.І. Гесса.*
5. *Виникнення і розвиток хімічної кінетики і вчення про каталітичні процеси.*

### **Тестові питання для контролю знань:**

1. Вкажіть закон, що запропонували незалежно один від одного Р. Маєр, Д. Джоуль та Г. Гельмгольц:
  - 1) Перший закон термодинаміки
  - 2) Другий закон термодинаміки
  - 3) Третій закон термодинаміки
  - 4) Закон теплової смерті Всесвіту
2. Вкажіть до якої з концептуальних систем хімії можна віднести термодинаміку:
  - 1) Вчення про структуру
  - 2) Вчення про процес
  - 3) Вчення про хімічні властивості
  - 4) Вчення про будову
3. Вкажіть автора поняття «константа швидкості хімічної реакції»:
  - 1) Марселен Бертло
  - 2) Луї де Сен Жилль
  - 3) Людвіг Фердінанд Вільгельмі
  - 4) Якоб Генрік Вант-Гофф
4. Вкажіть автора принципу хімічної рівноваги:



13. Вкажіть міру спорідненості хімічної реакції, згідно принципу максимальної роботи Бертло-Томсена

- 1) Тепловий ефект реакції
- 2) Вміст теплороду у системі
- 3) Вільна енергія системи
- 4) Внутрішня енергія системи

14. Вкажіть вченого, що першим ввів поняття ендотермічної та екзотермічної реакції:

- 1) М. Бертло
- 2) Ю. Томсен
- 3) Г. Гесс
- 4) С. Лаплас

15. Вкажіть вченого, що відкрив закони пружності пари розчину:

- 1) Е. Бекман
- 2) Ф.М. Рауль
- 3) С. Арреніус
- 4) Й.Я. Берцеліус

## ЛЕКЦІЯ 8. ХІМІЯ ХХ СТОЛІТТЯ

### План

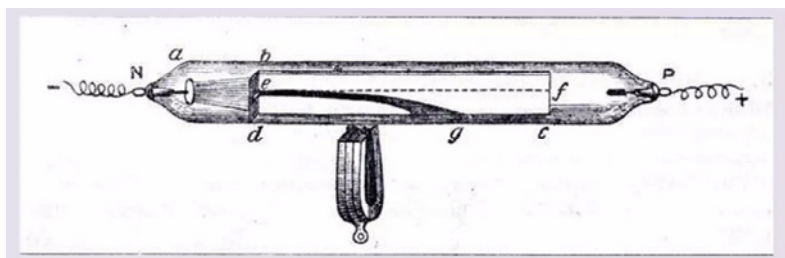
- 8.1. Подільність "неподільного"
- 8.2. Моделі будови атома
- 8.3. Розвиток уявлення про природу хімічного зв'язку
- 8.4. Квантова хімія

### 8.1. Подільність "неподільного"

Відкриття подільності атома, що ознаменувало собою кінець пануючого в природознавстві механістичного атомізму, відбулося на рубежі ХХ століття. Це відкриття має достатньо довгу передісторію. Вже в 1870-ті роки, після створення періодичного закону хімічних елементів, серед природодослідників знов відроджується інтерес до гіпотези Праута. Хоча найточніші визначення атомних мас і показали, що у ряді випадків їх нецілочисельність не можна пояснити помилками експерименту, гіпотеза про протіл - якусь найпростішу складову частину атома знов починає активно дискутуватися. Англійський астрофізик Джозеф Норман Лок'єр (1836-1920), який вивчав спектри зірок і показав, що вони складаються в основному з водню, виступає в 1873 р. з ідеєю еволюції елементів. Широку популярність одержує книга "Про походження хімічних елементів", яку написав в 1886 р. англійський фізик Уїльям Крукс (1832-1919), фахівець в області спектрального аналізу. Крукс вважає, що всі елементи виникли з протіла, яким, мабуть, є Гідроген *" шляхом еволюції, подібно тому, як відбулися члени нашої сонячної системи згідно теорії Лапласа, і як відбулися рослини і тварини нашої планети - по Ламарку, Дарвіну і Уоллесу"*. У гіпотези про еволюцію елементів було, втім, немало супротивників, які вказували, що ця гіпотеза не має ніяких експериментальних доказів.

Основною експериментальною передумовою встановлення подільності атома стали дослідження електричного струму, що проводяться фізиками протягом всього ХІХ століття. В 1874 р. ірландський фізик Джордж Джонстон

Стоуні (1826-1911) висловлює ідею про те, що електрика складається з елементарних зарядів, пов'язаних з атомами, і обчислює величину цього елементарного заряду; в 1891 р. Стоуні пропонує для нього термін електрон. Дослідження електричних розрядів в розріджених газах і вакуумі, які починає в 1859 р. німецький фізик Юліус П्लюккер (1801-1868), призводять до того, що Йоганн Вільгельм Гітторф (1824-1914) і Уїльям Крукс відкриває в 1869-1875 рр. невидиме катодне проміння, що розповсюджується у вакуумі від катода до анода.



*Трубка Крукса*

Природа катодного проміння, яке розповсюджується прямолінійно і викликає флюоресценцію (світіння) скла навкруги анода, залишається невідомою; німецькі фізики припускають хвильову, англійські - корпускулярну природу катодного проміння. В 1886 р. німецький фізик Еуген Гольдштейн (1850-1930), експериментуючи з ґратчастим катодом, відкриває каналне проміння, що розповсюджується протилежно катодним; висловлюється гіпотеза про те, що каналне проміння складається з позитивно заряджених частинок.

В 1895 р. французький фізик Жан Батист Перрен (1870-1942) встановлює відхилення катодного проміння електричним полем, довівши тим самим, що вони є потоком негативно заряджених частинок. Нарешті, в 1897 р. німецький фізик Ерїх Віхерт (1861-1928) і англієць Джозеф Джон Томсон (1856-1940) незалежно один від одного визначають відношення заряду електрона до його маси, остаточно довівши його існування. Маса електрона, за їх даними, складала від  $1/4000$  до  $1/2000$  маси атома Гідрогену, тобто електрон був значно менше найлегшого атома. Дж. Дж. Томсон зразу ж висловлює припущення про те, що електрони є складовою частиною атома. Значення

заряду електрона визначив в 1917 р. англійський фізик Роберт Ендрюс Міллікен (1868-1953).

Вивчення катодного проміння приводить і до іншого відкриття. Вільгельм Конрад Рентген (1845-1923) встановлює в 1895 році, що при падінні катодного проміння на антикатод виникає новий вид випромінювання - X-промені (рентгенівське проміння), які володіють високою проникаючою здатністю і викликають флюоресценцію різних речовин. Природа рентгенівського проміння також спочатку тлумачиться по-різному - крім думки, що X-промені схожі з ультрафіолетом, висловлювалися і припущення про їх корпускулярну природу. Остаточно хвильова природа X-променів була доведена лише в 1913 р., коли Макс Теодор Фелікс фон Лауе (1879-1960) довів їх дифракцію при проходженні через кристали.



*Перший рентгенівський знімок - знімок кисті руки дружини Вільгельма Конрада Рентгена Анни, 1895 рік*

Намагаючись перевірити висловлене французьким математиком Анрі Пуанкаре (1854-1912) припущення про те, що X-промені не пов'язані з катодним промінням, Антуан Анрі Беккерель (1852-1908) починає вивчення флюоресценції солей урану.

Беккерель публікує повідомлення про те, що сульфат ураніла після опромінювання сонячним світлом дає випромінювання, що засвічує загорнену в чорний папір фотопластину. Проте вже через декілька днів Беккерель встановлює, що солі урану викликають почорніння фотопластин, навіть не будучи опроміненими сонячним світлом: вони постійно випускають проникаюче випромінювання. Слід зазначити, що про здатність нітрату ураніла розкладати соли срібла в темноті повідомляв ще в 1858 р. французький



*Зображення фотопластинки Беккереля, яка була засвічена випромінюванням солей урану*

природодослідник Ньепс де Сен-Віктор, проте його дослідження у той час не викликали інтересу.

В 1897-1898 рр. французькі вчені П'єр Кюрі (1859-1906) і Марія Склодовська-Кюрі (1867-1934) встановлюють, що випуск уранового випромінювання є властивістю атома Урану; ця властивість не залежить від того, в якій сполуці знаходиться уран.



*П'єр Кюрі і Марія Склодовська-Кюрі  
в лабораторії*

В 1898 р. подружжя Кюрі встановлюють, що такою ж властивістю володіє і інший елемент - Торій. В тому ж році вони починають дослідження богемської смоляної обманки - одного з природних мінералів Урану, випускаючим більш сильне випромінювання (подружжя Кюрі пропонує термін радіоактивність), ніж чисті солі урану. Результатом стає відкриття двох нових радіоактивних елементів - Полонія і Радія.

В 1899 р. Анрі Беккерель і англійський фізик Ернест Резерфорд (1871-1937) знаходять неоднорідність уранового випромінювання: в магнітному полі проміння розділяється таким чином, що можна виділити дві складових, відповідних потокам частинок з позитивними і негативними зарядами. Поль Біллар (1860-1934) в 1900 р. виділяє ще один тип: проміння, що не відхиляється магнітним полем. Резерфорд позначає ці випромінювання



першими буквами грецького алфавіту: альфа-промені, бета-промені і гамма-промені. Беккерель показує, що  $\beta$ -промені відхиляються магнітним полем в тому ж напрямі і на ту ж величину, що і катодне проміння, і, отже, є потоком електронів.

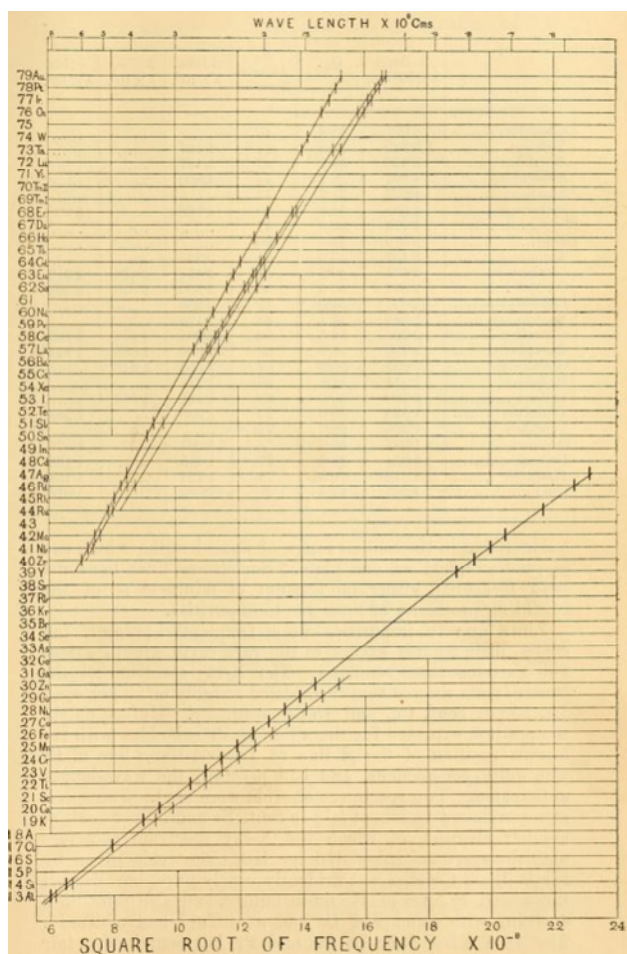
В 1900 р. Резерфорд встановлює, що сполуки торія безперервно виділяють радіоактивний газ - еманацию Торія (Радон), поклавши тим самим початок дослідженням продуктів радіоактивного розпаду. В 1903 р. Уільям Рамзай і Фредерік Содді (1877-1956) доводять, що при  $\alpha$ -распаді радіо утворюється гелій. В тому ж році Е. Резерфорд і Ф. Содді закладають основи теорії радіоактивного розпаду, показавши, що Уран, Торій і актиній є родоначальниками сімейств радіоактивних елементів, що є продуктами їх розпаду; кінцевим продуктом розпаду є Плюмбум. Як найважливіша характеристика радіоактивних елементів пропонується введено П'єром Кюрі поняття період напіврозпаду.

Дослідження радіоактивності докорінно змінили класичне поняття атома; стало очевидним, що атом належить розуміти як складну систему, в утворенні якої беруть участь якісь більш прості корпускули. Хоча для хімії встановлення подільності атома не привело до принципових змін в теорії, серйозну проблему складала необхідність розміщення в періодичній таблиці елементів численних продуктів радіоактивного розпаду, що мають близькі атомні маси, але значно відмінні періоди напіврозпаду. З одного боку, Теодор Сведберг (1884-1971) в 1909 р. показав, що багато продуктів радіоактивного розпаду хімічно тотожні. З другого боку, було встановлено, що атомні маси Плюмбуму і Неону, отриманого в результаті радіоактивного розпаду, достовірно відрізняються від атомних мас "звичайних елементів". Проблема була вирішена в 1913-1914 рр. Фредеріком Содді. Хімічно однакові елементи, що мають різні атомні маси - ізотопи - Содді запропонував розміщувати в одному елементі періодичної таблиці. Для визначення місця короткоживучих продуктів розпаду Содді пропонує використовувати *закон зсуву*, який одночасно з ним сформулював в 1913 р. Казимір Фаянс (1887-1975). Згідно

цьому закону, продуктом  $\alpha$ -распаду є елемент, розташований в періодичній таблиці на дві клітинки лівіше вихідного, а продуктом  $\beta$ -розпаду - елемент, що знаходиться на одну клітинку правіше. Для позначення атомів різних елементів, що мають однакові маси, був запропонований термін ізобари.

В 1914 р. у фізиків і хіміків з'являється спосіб безпосереднього визначення положення елемента в періодичній таблиці: англійський фізик Генрі Гвін Джефріс Мозлі (1887-1915) встановлює, що частота характеристичного рентгенівського випромінювання знаходиться в лінійній залежності від цілочисельної величини - атомного номера, який співпадає з номером елемента в періодичній таблиці:

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$



*Таблиця з статті Мозлі 1914 р.*

*(Moseley, Henry G. J.. Moseley, Henry G. J. (1914). "The High-Frequency Spectra of the Elements. Part II". Philosophical Magazine. 6 27: 703-713)*

*На горизонтальній осі відкладено корінь частоти і довжина хвилі, на вертикальній - зарядове число. Для елементів від Al (Z=13) до Ag (Z=47) наведено спектри K-ліній, для елементів от Zr (Z=40) до Au (Z=79) — спектри L-ліній*

Закон Мозлі дозволив експериментально підтвердити правильність розміщення елементів, у тому числі і радіоактивних ізотопів, в періодичній

таблиці; підтвердилася також справедливність відступу в ряді випадку порядку елементів від порядку зростання атомних мас (т.з. аномалії періодичної таблиці). Саме атомний номер, співпадаючий, як припустив Антоніус Ван ден Брук (1870-1926), з величиною позитивного заряду ядра атома, стає основою класифікації хімічних елементів.

	VII	0	I	II	III	IV	V	VI
1	2 (H)	4 He 4	6 Li 7,03	8 Be 9,1	10 B 11	12 C 12	14 N 14,04	16 O 16
2	18 F 19	20 Ne 20	22 Na 23,05	24 Mg 24,36	26 Al 27,1	28 Si 28,4	30 P 31	32 S 32,06
3	34 Cl 35,45	36 Ar 39,9	38 K 39,15	40 Ca 40,1	42 Se 44,1	44 Ti 48,1	46 V 51,2	48 Cr 52,1
4	50 Mn 55	52	54	56 Fe 55,9	58 Co 59	60 Ni 58,7	62	64
5	66	68	70 Cu 68,6	72 Zn 65,6	74 Ga 70	76 Ge 72,6	78 As 75	80 Se 79,2
6	82 Br 79,96	84 Kr 81,8	86 Rb 85,5	88 Sr 87,6	90 Y 89	92 Zr 90,6	94 Nb 94	96 Mo 96
7	98	100	102	104 Ru 101,7	106 Rh 103	108 Pd 106,5	110	112
8	114	116	118 Ag 107,93	120 Cd 112,4	122 In 115	124 Sn 119	126 Sb 120,2	128 Te 127,6
9	130 J 126,97	132 Xe 128	134 Cs 132,9	136 Ba 137,4	138 La 138,9	140 Ce 140,25	142 Nd 143,6	144 Pr 140,5
10	146	148	150 Sa 150,8	152	154 Cd 156	156	158 Tb 160	160
11	162	164	166 Er 166	168 Tu 171	170 Yb 173	172	174 Ta 183	176 W 184
12	178	180	182	184 Os 191	186 Ir 193	188 Pt 194,8	190	192
13	194	196	198 Au 197,2	200 Hg 200	202 Tl 204,1	204 Pb 206,9	208 Bi 208,5	208
14	210	212	214	216	218	220	222	224
15	226	228	230	232 Ra 226	234	236 Th 232,5	238	240 U 238,5

a)

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2 H	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	
4 He	6,9	9,1	11,0	12,0	14,0	16	19,0	
10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	
20,2	23,0	24,3	27,1	28,3	31,0	32,1	35,5	
18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe
39,9	39,1	40,1	44,1	48,1	51,0	52,0	54,9	55,8
	31 Co	32 Ni	33 Cu	34 Zn	35 Ga	36 Ge	37 As	38 Se
	63,6	65,4	69,0	72,5	75,0	76,2	79,0	80
41 Ga	42 Ge	43 As	44 Se	45 Br	46 Kr	47 Rb	48 Sr	49 Y
81,0	85,5	89,6	93,6	97,9	101,1	106,4	112,4	118,7
	54 Ag	55 Cd	56 In	57 Sn	58 Sb	59 Te	60 I	61 Xe
	107,9	114,4	118,7	124,7	132,9	140,9	149,1	158,9
64 Cu	65 Zn	66 Ga	67 Ge	68 As	69 Se	70 Br	71 Kr	72 Rb
132,9	137,4	144,9	153,9	164,0	175,9	187,8	199,6	212,0
	77 Au	78 Pt	79 Ir	80 Pd	81 Ag	82 Cd	83 In	84 Sn
	197,0	195,1	192,2	186,9	180,9	174,9	168,5	162,0
87 Cs	88 Ba	89 La	90 Ce	91 Pr	92 Nd	93 Pm	94 Sm	95 Eu
132,9	137,3	138,9	140,2	140,9	140,9	140,9	140,9	140,9
	100 Th	101 Pa	102 U	103 Np	104 Pu	105 Am	106 Cm	107 Bk
	232,0	231,0	238,0	237,0	244,0	243,0	244,0	243,0
110 Ac	111 Th	112 Pa	113 U	114 Np	115 Pu	116 Am	117 Cm	118 Bk
227,0	232,0	231,0	238,0	237,0	244,0	243,0	244,0	243,0

b)

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H	Li	Be	B	C	N	O	F
2	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn		
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								
22								
23								
24								
25								
26								
27								
28								
29								
30								
31								
32								
33								
34								
35								
36								
37								
38								
39								
40								
41								
42								
43								
44								
45								
46								
47								
48								
49								
50								
51								
52								
53								
54								
55								
56								
57								
58								
59								
60								
61								
62								
63								
64								
65								
66								
67								
68								
69								
70								
71								
72								
73								
74								
75								
76								
77								
78								
79								
80								
81								
82								
83								
84								
85								
86								
87								
88								
89								
90								
91								
92								
93								
94								
95								
96								
97								
98								
99								
100								
101								
102								
103								
104								
105								
106								
107								
108								
109								
110								
111								
112								
113								
114								
115								
116								
117								
118								
119								
120								
121								
122								

e)

Періодичні системи Антоніуса Ван ден Брука:

a) «Альфаїдна» (1907)

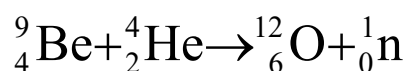
b) «Кубічна» (1911)

v) «Розширена» (1913)

В 1920 р. англійський фізик Джеймс Чедвік (1891-1974) експериментально визначає ядерні заряди Купруму, Аргентуму і Платини, отримавши для них значення 29,3, 46,3 і 77,4 відповідно, що практично співпадає з їх атомними номерами: 29, 47 і 78.

До початку 20-х років ХХ століття змінюється саме поняття хімічного елемента, що бере початок від Бойля. Замість елемента як хімічно нерозкладної речовини, що складається з тотожних неподільних атомів, виникає уявлення про елемент, як про сукупність атомів з однаковим зарядом ядра. В 1919 р. Резерфорд здійснює першу штучну ядерну реакцію, перетворивши Нітроген в Оксиген бомбардуванням  $\alpha$ -частинками, і

експериментально доводить існування протона; в 1920 р. він же висловлює гіпотезу про існування нейтрона (експериментально знайдений Чедвіком в 1931 р.).



Примітно, що назва ядра найпростішого атома - протон - співзвучно праутовському протілу. Відкриття основних складових частин атома і можливості перетворень елементів (виявилось, алхіміки були не так вже і не праві, кажучи про те, що трансмутація - лише питання мистецтва!) приводить до корінного перегляду уявлень про будову речовини.

## 8.2. Моделі будови атома

Перші моделі будови атома з'являються на початку ХХ століття. Жан Перрен в 1901 висловлює припущення про ядерно-планетарну будову атома. Подібну модель пропонує в 1904 р. японський фізик Хантаро Нагаока (1865-1950). В моделі Нагаоки атом подібний до планети Сатурн; роль планети виконує позитивно заряджена куля, що являє собою основну частину обсягу атома, а електрони розташовуються подібно супутникам Сатурна, утворюючи його кільця. Однак, більш широке поширення одержує т.з. кексова модель атома: в 1902 г. У. Томсон (лорд Кельвін) висловлює припущення про те, що атом являє собою згусток позитивно зарядженої матерії всередині якого рівномірно розподілені електрони. Найпростіший атом – атом Гідрогену – являє собою позитивно заряджену кулю, в центрі якої знаходиться електрон.

Детально дану модель розробляє Дж. Дж. Томсон, вважаючи що електрони всередині позитивно зарядженої кулі розташовані в одній площині і утворюють концентричні кола. Дж. Дж. Томсон запропонував спосіб визначення числа електронів в атомі, заснований на розсіюванні рентгенівських променів, вважаючи, що саме електрони повинні бути центрами розсіювання.

Проведені експерименти показали, що кількість електронів в атомах 92 елементів дорівнює приблизно половині величини атомної маси. Дж. Дж.

Томсон, припустив, що число електронів в атомі неперервно зростає при переході від елемента до елемента, вперше намагався пов'язати будову атомів з періодичністю властивостей елементів.

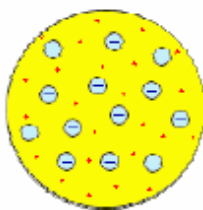
Німецький фізик Філіпп Ленард (1862-1947) намагався створити модель, не припускаючи роздільного існування в атомі протилежних зарядів.

Атом, згідно моделі Ленарда, складається нейтральних частинок (т.з. динамід), кожна з яких являється електричним дуплетом. Проведені Ленардом розрахунки показали, що ці частинки повинні мати досить малі розміри, і, відповідно, велика частина обсягу атома являє собою порожнечу.

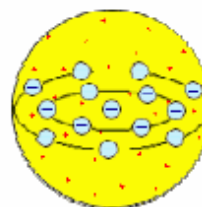
Знаходження маси атома в невеликій частині його обсягу частково підтверджено проведеними Ленардом в 1903 р. дослідженнями, в яких пучок швидких електронів легко проходив крізь тонку металічну фольгу.

Всі згадані моделі - Томсона-Томсона, Перрена-Нагаоки і Ленарда були суто гіпотетичними і виключно якісними

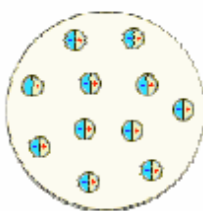
### Перші моделі атома



У. Томсон, 1902 г.



Дж. Дж. Томсон, 1904 г.



Ф. Ленард, 1904 г.

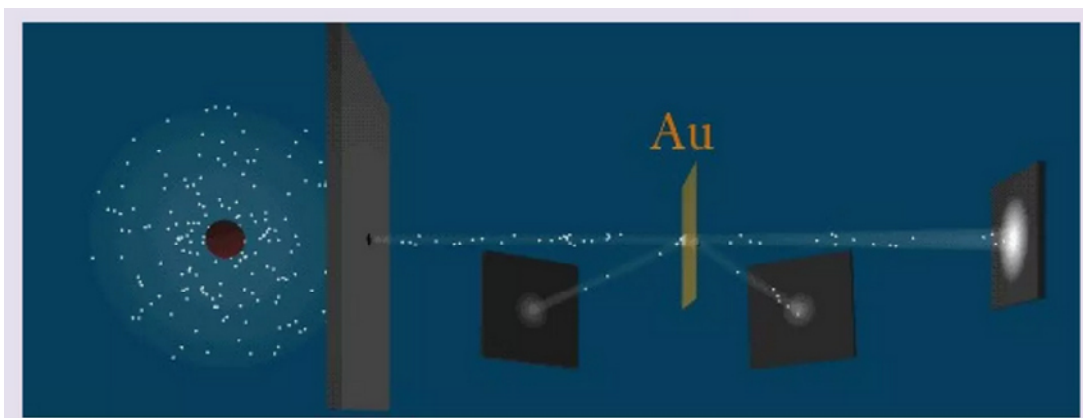


Х. Нагаока, 1904 г.

В 1906-1909 рр. Ернест Резерфорд, Ганс Гейгер (1882-1945) і Ернст Марсден (1889-1970), намагаючись знайти експериментальні підтвердження моделі Томсона, проводять свої знамениті дослідження по розсіюванню  $\alpha$ -частинок на золотій фользі.

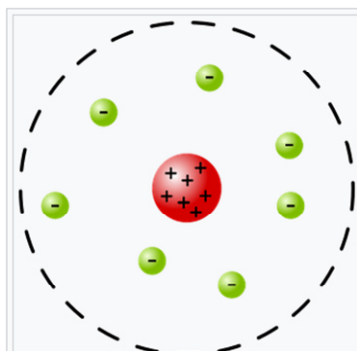
Вони використовували  $\alpha$ -частинки замість електронів, оскільки завдяки своїй більшій масі (в 7350 разів більше маси електрона)  $\alpha$ -частинки не

зазнають помітного відхилення при зіткненні з електронами, що дозволяє реєструвати тільки зіткнення з позитивною частиною атома. Як джерело  $\alpha$ -частинок був взятий Радій, а частинки, що зазнавали розсіювання в тонкій золотій фользі, реєструвалися по сцинтиляційних спалахах на екрані з сульфїду цинку, що знаходиться в затемненій кімнаті.



*Схема дослїду Резерфорда*

Результат виявився абсолютно протилежним очікуваному. Більшість  $\alpha$ -частинок проходила через золоту фольгу по прямим або майже прямим траєкторіях, але в той же час деякі  $\alpha$ -частинки відхилялися на дуже великі кути, що свідчило про наявність в атомі надзвичайно щільної позитивно зарядженого утворення. Грунтуючись на цих експериментальних фактах, Резерфорд в 1911 р. пропонує свою планетарну модель атома: в центрі атома знаходиться позитивно заряджене ядро, обсяг якого нікчемно малий в порівнянні з розмірами атома; навколо ядра обертаються електрони, число яких приблизно рівно половині атомної маси елемента.

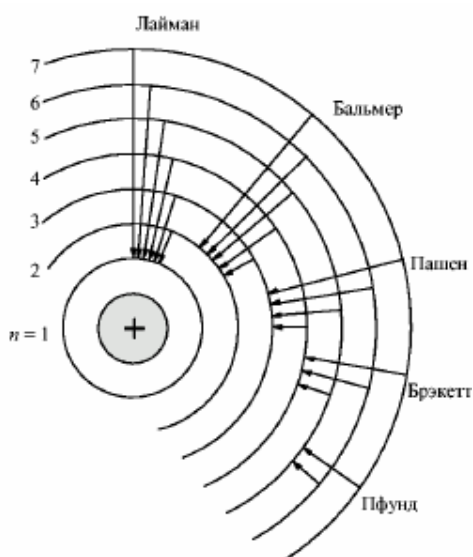


*Схематичне зображення будови атома згідно планетарної моделі Резерфорда*

Модель атома Резерфорда при безперечних перевагах містила важливу суперечність: відповідно до законів класичної електродинаміки, електрон, що обертається навколо ядра, повинен був безперервно випускати електромагнітне випромінювання, втрачаючи енергію. Внаслідок цього радіус орбіти електрона повинен був швидко зменшуватися, і розрахований з цих уявлень час життя атома виявився нікчемно малим. Проте, модель Резерфорда послужила основою для створення принципово нової теорії, яку запропонував в 1913 р. датський фізик Нільс Хенрік Давид Бор (1885-1962).

Модель Бора спиралася на квантову гіпотезу, яку висунув в 1900 р. німецький фізик Макс Карл Ернст Людвіг Планк (1858-1947). Планк постулював, що речовина може випускати енергію випромінювання тільки кінцевими порціями, пропорційними частоті цього випромінювання. Застосувавши квантову гіпотезу для пояснення фотоефекту, Альберт Ейнштейн (1879-1955) в 1905 р. запропонував фотонну теорію світла.

Ще однією передумовою для боровської моделі атома стали серії спектральних ліній водню, які виявили в 1885 р. швейцарський вчений Іоганн Якоб Бальмер (1825-1898), в 1906 р. американський фізик Теодор Лайман (1874-1954) і в 1909 р. німецький фізик Фрідріх Ріллі (1865-1947). Ці серії (у видимій, ультрафіолетовій і інфрачервоній областях спектру) підкорялися дуже простій закономірності: частоти були пропорційні різниці зворотних квадратів цілих чисел.

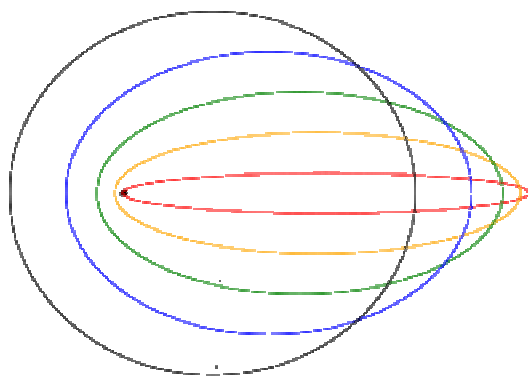


*Спектральні серії Гідрогену у моделі атома Бора*

Бор пояснив стійкість планетарної моделі атома і одночасно ці спектральні дані з позицій квантової теорії, сформулювавши ряд постулатів, що накладають на модель атома квантові обмеження. Згідно постулатам Бора, електрон може обертатися навколо ядра лише по деяких певних дозволених ("стаціонарних") орбітах, знаходячись на яких, він не випромінює енергію. Найближча до ядра орбіта відповідає "нормальному (найстійкішому) стану" атома. При наданні атому кванта енергії, електрон переходить на більш віддалену орбіту. Зворотний перехід з "збудженого" в "нормальний стан" супроводжується випуском кванта випромінювання. Як показав розрахунок на підставі спектральних даних, радіуси електронних орбіт відносяться як  $1^2:2^2:3^2:\dots:n^2$ . Інакше кажучи, момент кількості руху електрона, що обертається, пропорційний цілочисельному головному квантовому числу (номеру орбіти).

Максимально можливе число електронів на кожному рівні рівно подвоєному квадрату головного квантового числа; це число виявилось рівним кількості елементів в періодах періодичної таблиці. Модель Бора, таким чином, виявила безперечний зв'язок періодичності властивостей елементів з будовою електронних оболонок атомів.

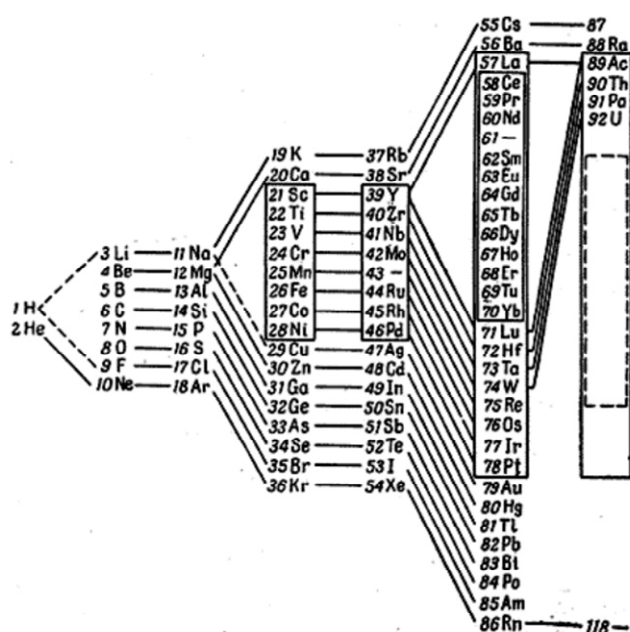
Для атома Гідрогену розрахунки спектрів на основі моделі Бору добре узгоджувалися з експериментом, але для інших елементів виходила істотна розбіжність з експериментальними даними. В 1916 р. німецький фізик Арнольд Іоганн Вільгельм Зоммерфельд (1868-1951) уточнив модель Бору. Зоммерфельд висловив припущення, що окрім кругових, електрон може рухатися і по еліптичних орбітах.



*Еліптичні орбіти електрону в атомі Гідрогену згідно моделі Бора — Зоммерфельда*



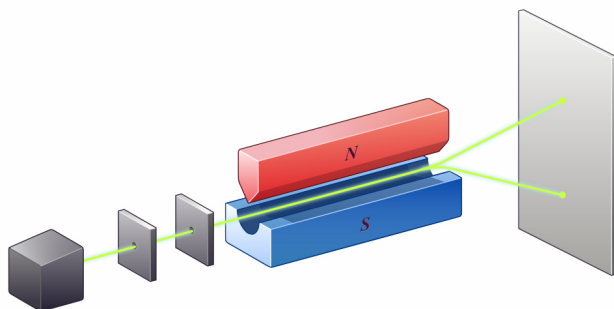
При цьому майже однаковому рівню енергії відповідає число типів орбіт, рівне головному квантовому числу. Зоммерфельд доповнює модель побічним (орбітальним) квантовим числом (визначаючим форму еліпсів) і залежністю маси електрона від швидкості. Грунтуючись на моделі атома Бора-Зоммерфельда, що є компромісом між класичними і квантовими уявленнями (в класичну картину вводилися квантові обмеження), Нільс Бор в 1921 р. заклав основи формальної теорії періодичної системи. Причина періодичності властивостей елементів, на думку Бора, полягала в періодичному повторенні будови зовнішнього електронного рівня атома.



*Періодична система елементів, запропонована Нільсом Бором в 1921 році*

В 1925 р. Вольфганг Паулі (1900-1958) опублікував свою роботу, формулювання принципу заборони, що носить його ім'я: в даному квантовому стані може знаходитися тільки один електрон. Паулі вказав, що для характеристики стану електрона необхідні чотири квантові числа: головне квантове число  $n$ , азимутне квантове число  $l$  і два магнітні числа  $m_1$  і  $m_2$ . Незабаром після виходу роботи Паулі молоді фізики Джордж Юджін Уленбек (1900-1988) і Семюел Абрам Гаудсміт (1902-1978) вводять в атомну фізику уявлення про спіні електрона. Американський фізик Артур Холлі Комптон (1892-1962), грунтуючись на атомних спектрах високої роздільної здатності, ще в 1921 р. висловив припущення про квантоване обертання електрона, а наступного року Отто Штерн (1888-1969) і Вальтер Герлах (1889-1979)

експериментально спостерігали розділення пучка атомів Аргентуму в магнітному полі на дві частини, відповідні орієнтації електронних спінів.



*Експеримент Штерна-Герлаха:  
атоми Аргентуму рухаються  
через неоднорідне магнітне поле і  
відхиляються вгору або вниз  
залежно від їх спіна*

В 1927 р. Фрідріх Хунд (1896-1986) формулює правила заповнення електронних оболонок. Із застосуванням заборони Паулі і принципу насичення рівнів в 1927 р. була в цілому побудована електронна структура всіх відомих на той час 92 елементів. Створення вчення про будову електронних оболонок атомів дозволило створити фізичну теорію періодичної системи, що пояснила причини періодичності властивостей елементів і їх сполук.

### **8.3. Розвиток уявлення про природу хімічного зв'язку**

Протягом всього ХІХ століття хімія, заснована на атомно-молекулярній теорії, не могла дати ніяких пояснень природі зв'язку між атомами. Поняття валентності, при всій плідності його застосування, залишалось суто емпіричним. Лише після відкриття подільності атома і встановлення природи електрона як складової частини атома виникли реальні передумови для розробки перших теорій хімічного зв'язку.

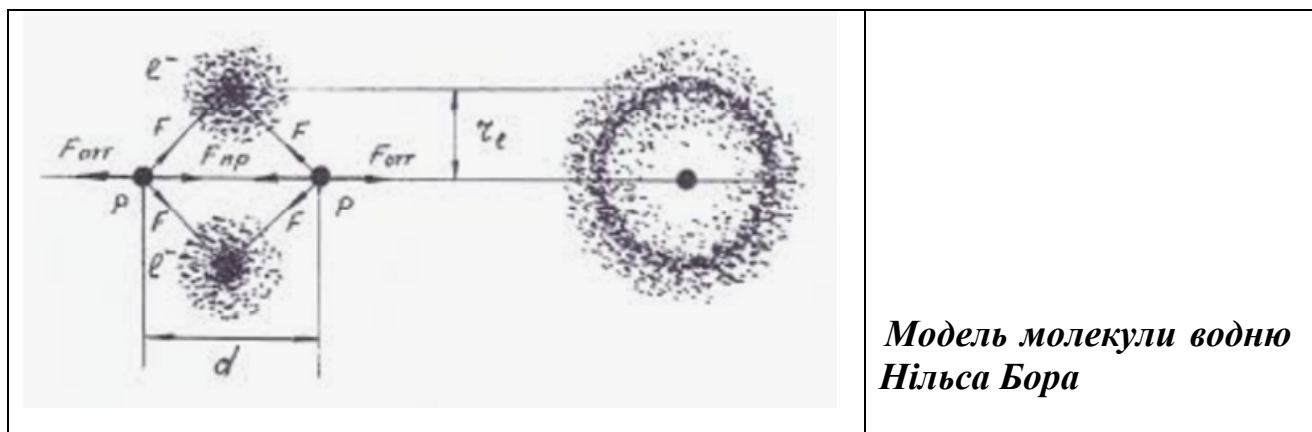
Ріхард Вільгельм Генріх Абегг (1869-1910) і Гвідо Бодлендер (1856-1904) в 1899 р. висловлюють ідею про спорідненість атомів до електрона – здатності атомів приєднувати електрон: *"Внаслідок того, що для існування неорганічних сполук спорідненість атомів або окремих груп до електричного заряду виявляється набагато більш важливою, ніж спорідненість їх один до одного, здається цілком доцільним прийняти за основу систематики неорганічних речовин саме цю спорідненість елементів і радикалів до електрики..."*.

На основі цих уявлень Абеґґ в 1904 р. розробляє теорію електровалентності. Валентністю, на думку Абеґґа, володіють іони, і величина валентності рівна заряду іона. Кожний елемент характеризується двома максимальними валентностями - позитивної і негативної, сума яких рівна восьми. Одна з них, що проводить більш сильну дію, нормальна, інша - контрвалентність. Для семи груп періодичної системи Абеґґ приводить наступні значення нормальних і контрвалентностей:

Група	I	II	III	IV	V	VI	VII
Нормальна валентність	+1	+2	+3	+4	-3	-2	-1
Контрвалентність	-7	-6	-5	-4	+5	+6	+7

Слід зазначити, що формули вищих оксидів і водневих сполук, що наводяться Менделєєвим в своїй таблиці, аналогічні побудовам Абеґґа.

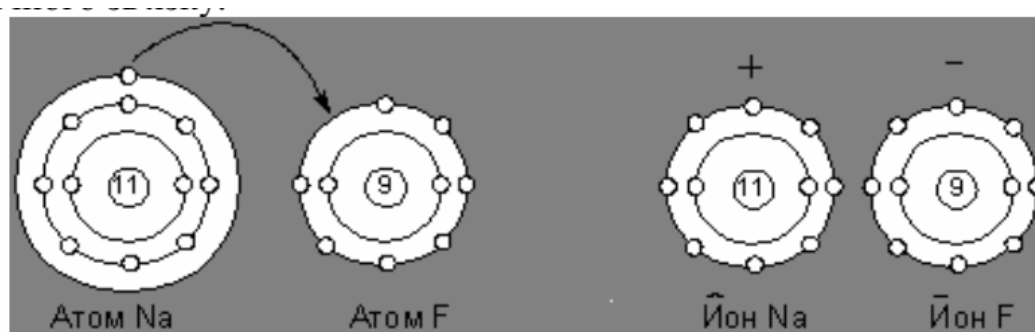
Всі подальші спроби пояснення природи валентних сил знаходяться в тісному зв'язку з уявленнями про будову атома. Дж. Дж. Томсон в своїй моделі будови атома вказує на участь електронів в утворенні зв'язку між атомами. В 1908 р. Уїльям Рамзай висловлює ідею про зв'язок атомів за допомогою загального електрона. Нільс Бор в 1913 р. пропонує динамічну модель молекули, в якій хімічний зв'язок виникає за рахунок електронів, що знаходяться на загальній для двох атомів орбіті; площина цієї орбіти перпендикулярна лінії, що сполучає ядра.



В 1915 р. Іоганнес Штарк (1874-1957) вводить поняття про валентні електрони: згідно Штарку, валентність атома визначається числом

поверхневих електронів. Уявлення Штарка про валентні електрони і модель атома Резерфорда-Бора лягли в основу нових теорій хімічного зв'язку.

Уявлення про електровалентність або полярну валентність розвиває німецький фізик Вальтер Коссель (1888-1956). Коссель в 1916 р. викладає теорію, засновану на моделі атома Бору і уявленні про особливу стабільність двох- або восьмиелектронних оболонок інертних газів. Реакційна здатність атома, по Косселю, визначається його прагненням набути таку електронну конфігурацію. Враховуючи той факт, що більшість неорганічних сполук полярні і здатні дисоціювати на іони, він припустив, що природа валентних сил полягає в електростатичному притяжінні іонів, що утворюються за рахунок віддачі одним атомів одного або декількох електронів іншому. Нижче наведена схема утворення молекули натрій фториду по Косселю:



В 1916 американський хімік Джілберт Ньютон Льюїс (1875-1946) пропонує теорію кубічного атома. Згідно Льюїсу, хімічна інертність елементів нульової групи періодичної системи пояснюється тим, що групи з двох або восьми електронів є дуже стійкими. На думку Льюїса, атом Гелію має два електрони; атом Неону - два електрони, розташовані усередині куба, утвореного вісьма електронами.



***Позитивні та негативні валентності елементів (зображення зі статті I. Ленгмюра «The Arrangement Of Electrons In Atoms And Molecules» [doi:10.1021/ja02227a002](https://doi.org/10.1021/ja02227a002))***

Ковалентність визначається числом електронних пар, якими атом може володіти спільно з іншими атомами. На початку 20-х рр. англійський хімік Невілл Вінсент Седжвік (1873-1955) розповсюдив поняття ковалентності на неорганічні і координаційні сполуки, постулював існування схожого типу зв'язку, в якому обидва електрони зв'язуючої електронної пари спочатку належали одному з атомів, що з'єднуються (семиполярний або донорно-акцепторний зв'язок).

В цілому можна відзначити, що теорії Косселя і Льюїса-Ленгмюра дозволили вельми вдало пояснити, як утворюються хімічні зв'язки між атомами в неорганічних і органічних сполуках. Засновані на "напівкласичній моделі" атома Бора-Зоммерфельда, теорії іонного і ковалентного зв'язку вдало поєднували простоту і наочність з новітніми сучасними уявленнями про будову атома.

Спираючись на теорії Косселя і Льюїса-Ленгмюра, в 1923 р. датський хімік Йоханнес Ніколаус Бренстед (1879-1947) і Томас Мартін Лоурі (1874-1936) розробляють протонну, а Джілберт Льюїс - електронну теорії кислот і основ.

Проте багато питань як і раніше залишалися без відповідей. Теорія Льюїса-Ленгмюра не могла пояснити причини зв'язуючої дії електронної пари; крім цього, було безліч відхилень від правила октету. Остаточне встановлення природи зв'язку між атомами стало можливим лише на підставі принципово нових – квантово-механічних уявлень.

#### **8.4. Квантова хімія**

Для того, щоб пояснити стійкість атома, Бор поєднав в своїй моделі класичні і квантові уявлення про рух електрона. Проте штучність такого поєднання була очевидна із самого початку. Розвиток квантової теорії привів до

зміни класичних уявлень про структуру матерії, рух, причинність, простір, час і т.д., що сприяло корінному перетворенню картини світу. В кінці 20-х - початку 30-х років ХХ століття на основі квантової теорії формуються принципово нові уявлення про будову атома і природу хімічного зв'язку.

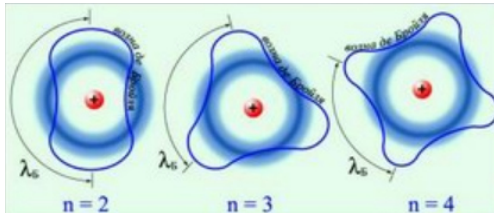
Після створення Ейнштейном фотонної теорії світла (1905) і виведення ним статистичних законів електронних переходів в атомі (1917) у фізиці загострюється проблема хвиля-частинка. Якщо в XVIII-XIX століттях були розбіжності між різними вченими, які для пояснення одних і тих же явищ в оптиці застосовували або хвильову, або корпускулярну теорію, то тепер суперечність набула принципового характеру: одні явища (дифракція) інтерпретувалися з хвильових позицій, а інші (фотоефект) - з корпускулярних. Вирішення цієї суперечності запропонував в 1924 р. французький фізик Луї Віктор П'єр Раймон де Бройль (1892-1987), що приписав хвильові властивості частинці. Розповсюдивши ідею про подвійну природу світла на речовину, де Бройль припустив наявність у матеріальних частинок хвильових властивостей, однозначно пов'язаних з масою і енергією. Він показав, що руху електрона може відповідати деяка хвиля матерії, так само як руху світлового кванта відповідає світлова хвиля.



*Поштова марка Нікарагуа 1971 р. та її зворотня сторна присвячені дослідженням де Бройля*

Де Бройль запропонував пояснити квантові умови теорії Бора за допомогою уявлення про хвилі матерії. Хвиля, що рухається навкруги ядра

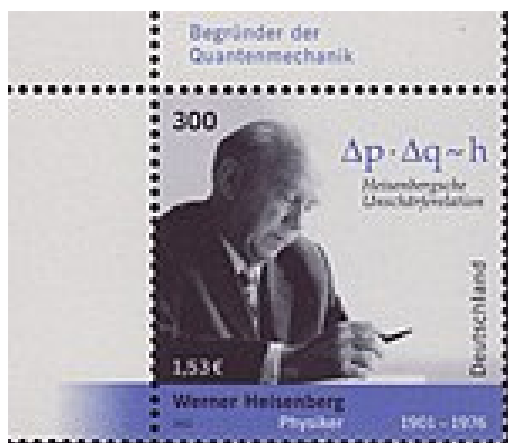
атома, по геометричних міркуваннях може бути тільки стаціонарною хвилею; довжина орбіти повинна бути кратною цілому числу довжин хвиль. Гіпотеза де Бройля про наявність у електронів хвильових властивостей отримала підтвердження відкритим в 1927 р. явищем дифракції електронів: виявилось, що пучок електронів дає дифракційну картину (пізніше буде знайдена дифракція і у молекул).



*Хвилі Де Бройля для електрону з  $n = 2, 3, 4$*

Виходячи з ідеї де Бройля про хвилі матерії, німецький фізик Ервін Шредінгер (1887-1961) в 1926 р. вивів основне рівняння т.з. хвильової механіки, яке містить хвильову функцію і дозволяє визначити можливі стани квантової системи і їх зміну в часі. Шредінгер дав загальне правило перетворення класичних рівнянь в хвильові. В рамках хвильової механіки атом можна було представити у вигляді ядра, оточеного стаціонарною хвилею матерії. Хвильова функція визначала густину вірогідності знаходження електрона в даній точці.

В тому ж 1926 р. інший німецький фізик Вернер Карл Гейзенберг (1901-1976) розробляє свій варіант квантової теорії атома у вигляді матричної механіки, відштовхуючись при цьому від сформульованого Бором принципу відповідності.



*Німецька марка з зображення співвідношення невизначеностей (випущена до 100-річчя з дня народження Гейзенберга)*



Згідно принципу відповідності, закони квантової фізики повинні переходити в класичні закони, коли квантова дискретність прагне нуля (при збільшенні квантового числа). В більш загальному вигляді принцип відповідності можна сформулювати таким чином: нова теорія, яка претендує на більш широку область застосовності в порівнянні із старою, повинна включати останню як окремий випадок. Квантова механіка Гейзенберга дозволяла пояснити існування стаціонарних квантованих енергетичних станів і розрахувати енергетичні рівні різних систем.

Результати, до яких приводили методи, що використовуються в хвильовій механіці Шредінгера і матричній механіці Гейзенберга, виявилися однаковими, тому обидві концепції і входять в єдину квантову теорію як еквівалентні.

Проте спочатку хвильовий і матричний механіки мали принципові відмінності в підходах. У Шредінгера частинка виступає як чисто хвильове утворення, тобто частинка є місце хвилі, в якому зосереджена найбільша енергія хвилі. Інтерпретація Шредінгера була, по суті, спробою створити більш менш наочні моделі у дусі класичної фізики. Гейзенберг же сформулював принцип невизначеності, відповідно до якого точність визначення координати частинки обернено пропорційна точності визначення її швидкості. Принцип невизначеності указує на те, що частинки можуть поводитися як хвилі - вони як би "розмазали" в просторі, тому можна говорити не про їх точні координати, а лише про вірогідність їх виявлення в певному просторі. Таким чином, квантова механіка фіксує корпускулярно-хвильовий дуалізм - в одних випадках зручніше за частинку вважати хвилями, в інших, навпаки, хвилі частинками.

З принципом невизначеності спочатку погоджувалися далеко не всі фізики; його загальному визнанню передувала досить тривала дискусія. Здійснена Гейзенбергом і розвинута Бором інтерпретація квантової теорії отримала назву копенгагенської. В рамках даній інтерпретації основним положенням квантової теорії виступає принцип додатковості, що означає вимогу застосовувати для отримання цілісної картини об'єкту, що вивчається, класи понять, приладів і дослідницьких процедур, які використовуються в своїх

специфічних умовах і взаємно доповнюють один одного, що взаємовиключають. Принцип додатковості, таким чином, дозволив доповнити класичні теорії квантовими, а не протиставити їх один одному.

Незабаром після того, як Гейзенберг і Шредінгер розробили квантову механіку, Поль Адрієн Морріс Дірак (1902-1984) запропонував більш загальну теорію, в якій елементи спеціальної теорії відносності Ейнштейна поєднувалися з хвильовим рівнянням. Рівняння Дірака застосовують до частинок, що рухаються з довільними швидкостями.

Спін і магнітні властивості електрона виходили з теорії Дірака без будь-яких додаткових припущень. Крім того, теорія Дірака передбачала існування античастинок, таких, як позитрон і антипротон, – двійників частинок з протилежними по знаку електричними зарядами.

Квантово-механічний підхід до будови атома привів до створення принципово нових уявлень про природу хімічного зв'язку. Вже в 1927 р. Вальтер Генріх Гейтлер (1904-1981) і Фріц Лондон (1900-1954) починають розробляти квантово-механічну теорію хімічного зв'язку і виконують наближений розрахунок молекули водню. Розповсюдження методу Гейтлера-Лондона на багатоатомні молекули приводить до створення методу валентних зв'язків, який створюють в 1928-1931 рр. Лайнус Карл Полінг (1901-1994) і Джон Кларк Слетер (1900-1976). Основна ідея цього методу полягає в припущенні, що атомні орбіталі зберігають при утворенні молекули відому індивідуальність. В 1928 р. Полінг пропонує теорію резонансу і ідею гібридизації атомних орбіталей, в 1932 р. - нове кількісне поняття електронегативності, шкалу електронегативностей, виражає залежність між електронегативністю і енергією хімічного зв'язку.

Фрідріх Хунд, Роберт Сандерсон Маллікен (1896-1986) і Джон Едвард Леннард-Джонс (1894-1954) в 1929 р. створюють основи методу молекулярних орбіталей. В основу методу закладено уявлення про повну втрату індивідуальності атомів, що з'єдналися в молекулу. Молекула, таким чином, складається не з атомів, а є новою системою, утвореною декількома атомними

ядрами і що рухаються в їх полі електронами. Хундом створюється також сучасна класифікація хімічних зв'язків; в 1931 р. він приходить до висновку про існування двох основних типів хімічних зв'язків - простого, або  $\sigma$ -зв'язку, і  $\pi$ -зв'язку. Еріх Хюккель (1896-1980) поширює метод молекулярних орбіталей на органічні сполуки, сформулювавши в 1931 р. правило ароматичної стабільності ( $4n+2$ ), що встановлює приналежність речовини до ароматичного ряду.

Таким чином, в квантовій хімії відразу виділяються два різні підходи до розуміння хімічного зв'язку: метод молекулярних орбіталей і метод валентних зв'язків. Порівнюючи ці два методи, неважко помітити відомі аналогії з теоріями структурної хімії ХІХ століття - відмінності цих методів нагадують відмінності між новою теорією типів і теорією валентності. Метод молекулярних орбіталей, як ніколи нова теорія типів, розглядає молекулу як принципово нове, єдине утворення; метод валентних зв'язків, подібно теорії валентності, в значній мірі є аддитивним підходом. Оскільки квантово-механічна модель атома виявилася куди менш наочною, ніж класична, метод валентних зв'язків як уявлення, яке, зберігши наочність, не дуже суперечило істині, набуває (особливо спочатку) більш широкого розповсюдження. Проте, не дивлячись на відмінності в підходах, обидва методи приводять до практично однакових результатів.

Завдяки квантовій механіці до 30-х років ХХ століття в основному був з'ясований спосіб утворення зв'язку між атомами (що, до речі кажучи, було найважчим питанням атомізму, починаючи від Левкіппа і Демокріта). Крім того, в рамках квантово-механічного підходу отримало коректну фізичну інтерпретацію менделєєвське вчення про періодичність.

### ***Питання для обговорення:***

1. *Успіхи неорганічної хімії в кінці ХІХ ст. Відкриття інертних газів. Відкриття і дослідження рідкоземельних елементів. Одержання фтору.*

2. Дослідження радіоактивності. Радіоактивність і будова атома. Роботи М. і П. Кюрі, Е. Резерфорда, А.Беккереля. Радіоактивні перетворення.
3. Теорія хімічного зв'язку. Теорія ковалентного зв'язку, метод валентних схем, молекулярних орбіталей. Праці Г.Льюїса, В.Косселя, Л.Полінга, Р.Маллікена.
4. Створення планетарної і квантово-механічної моделей атома. Праці Е.Резерфорда, Н.Бора, Е.Шредінгера. Теорія будови атома Н. Бора, Х. Нагаока.
5. Виникнення і розвиток хімії високомолекулярних сполук.
6. Основні етапи розвитку біологічної хімії. Встановлення будови макромолекул білків і нуклеїнових кислот. Дослідження фотосинтезу.
7. Історія становлення хімії елементоорганічних сполук
8. Методи аналізу хімічних сполук: електронна спектроскопія, хроматографія, мас-спектроскопія, ІЧ-аналіз, атомно-адсорбційний аналіз та ін.
9. Розвиток медичної та фармацевтичної хімії у ХХ та ХХІ ст.
10. Комп'ютерне моделювання молекул і хімічних реакцій. Комбінаторна хімія
11. Нанохімія. Синтез фуллеренів та нанотрубок.
12. «Зелена» хімія.

### **Тестові питання для контролю знань:**

1. Вкажіть автора кексової моделі будови атома:

- 1) Х. Нагаока                      2) У. Томсон                      3) Ф. Ленард                      4) Ж.Перрен

2. Вкажіть одного з засновників метода молекулярних орбіталей:

- 1) Р. Маллікен    2) А. Енштейн    3) Д. Слетер                      4) Г. Гейтлер

3. Вкажіть напрям дослідження, що стали передумовою відкриття електрона:

- 1) Спектроскопічні дослідження Сонця і зірок
- 2) Дослідження  $\beta$ -розпаду радіоактивних елементів
- 3) Дослідження радіоактивного випромінювання
- 4) Дослідження електричних розрядів в розріджених газах та вакуумі



8. Вкажіть розробників методу молекулярних орбіталей

- |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| 1) Лайнус Карл Полінг        | 2) Роберт Сандерсон Маллікен |
| 3) Джон Кларк Слетер         | 4) Фрідріх Хунд              |
| 5) Джон Едвард Леннард-Джонс |                              |

9. Вкажіть твердження, що покладено в основу методу молекулярних орбіталей:

- 1) Атомні орбіталі зберігають при утворенні молекули свою індивідуальність
- 2) Молекула, складається не з атомів, а є новою системою, утвореною декількома атомними ядрами і електронами що рухаються в їх полі

10. Вкажіть автора правила ароматичності органічних сполук:

- |                             |                      |
|-----------------------------|----------------------|
| 1) Фрідріх Хунд             | 2) Ерїх Хюккель      |
| 3) Поль Адрієн Морріс Дірак | 4) Джон Кларк Слетер |

11. Вкажіть авторів протонної теорії кислот і основ:

- |                               |                   |
|-------------------------------|-------------------|
| 1) Йоханнес Ніколаус Бренстед | 2) Джїлберт Люїс  |
| 3) Томас Мартїн Лаурї         | 4) Ірвінг Ленгмюр |

12. Вкажіть автора електронної теорії кислот і основ:

- |                               |                   |
|-------------------------------|-------------------|
| 1) Йоханнес Ніколаус Бренстед | 2) Джїлберт Люїс  |
| 3) Томас Мартїн Лаурї         | 4) Ірвінг Ленгмюр |

## ЛЕКЦІЯ. 9 РОЗВИТОК ХІМІЧНОЇ НАУКИ В УКРАЇНІ

### План

- 9.1. Донауковий період розвитку хімічних знань на території України
- 9.2. Дослідження із загальної та неорганічної хімії в Україні
- 9.3. Відкриття українських хіміків в сфері органічної хімії
- 9.4. Розвиток біохімії в Україні
- 9.5. Дослідження із колоїдної та аналітичної хімії. Хімічна технологія

### **9.1. Донауковий період розвитку хімічних знань на території України**

На території сучасної України хімічні виробництва існували з найдавніших часів. Одним з найдавніших було чинбарство – чинення та дублення шкір. Для їхньої обробки тоді використовували попіл, відвари дубової кори та інших рослин. Кіммерійці Північного Причорномор'я вміли виплавляти із болотної руди залізо. У Скіфських похованнях (VI-IV ст. до н.е.) було виявлено бронзові, срібні та золоті вироби. На території сучасної Запорізької області археологи знайшли визначний центр металургії та металообробки. Знахідки на території сучасної Донецької області свідчили про виробництво міді ще 4000 років тому.

В добу Середньовіччя в Україні високого рівня досягли технології фарбування тканин, виготовлення ліків, барвників, винокуріння, скловаріння, а особливо виробництва поташу, селітри та курного пороху. Так, запорізькі козаки у бою з ворогом в 1516 р. застосували дивовижний винахід – шестиступінчасті порохові ракети, що падаючи вибухали, летіли далі, знову падаючи вибухали, і так шість разів. У другій половині XIX ст. в Україні почало бурхливо розвиватися цукроваріння.

На території України донауковий період сягає ще старої Київської Русі, але алхімічного періоду не було, існували зачатки іатрохімії як мистецтво лікування травами. Перші літописні свідоцтва залишились про народного лікаря і фармацевта Агапіта Печерського, що жив наприкінці X ст. Деякі писемні пам'ятки залишились про лікування та рецептури з пізніших козацьких часів (травники, рецептурні збірники). У відділі рукописних фондів Публічної

бібліотеки України в Києві в 60-ті роки зберігався рукопис “Типика” Нектарія, який приписують єпископові Нектарію. Це збірник кінця XVI ст. написаний старослов’янською мовою. Перша частина “Типика” містить рецептури (так звані укази) і технології виготовлення свинцевих білил, свинцевого сурику, кіноварі та інших пігментів. Детально описана технологія нанесення золота на срібло, мідь, папір, приводяться методи одержання штучного (твореного) золота. Описані способи дублення шкіри, фарбування хутра, виготовлення запалювальних ядер і гармат, виготовлення пороху, зберігання плодів, виготовлення чорнил, вугільної солі (поташу). Друга частина “Типика” присвячена техніці іконного та настінного письма. В указах “Типика” для виготовлення золота рекомендувалося взяти живу курку-наслідку, яка слугувала термостатом. В указі “Як золото творене составит” говориться: *“Поклади курячий жовток з ртуттю і тримай місяць під куркою” у шкаралупі і тоді “таки ртуть і жовток составитя аки злато”* (для писання ікон). Застосовували також гаряче фільтрування, герметизований посуд, снігову й дощову воду замість дистильованої. Укладачі “Типика” знали кислоти, вміли замінити оцтову кислоту на молочну в солях.

Для формування хімії як науки на Україні необхідні були центри, якими стали університети, створені у Львові (1661), Харкові (1805), Києві (1834), Одесі (1865), в яких проводилось багато досліджень у сфері хімії. Серед інших навчальних закладів важливими для розвитку хімічних наук були також Львівський політехнічний (1884) і Харківський технологічний (1885) інститути. На базі університетів діяли товариства природодослідників та багатопрофільні об’єднання вчених, одним з яких було Наукове товариство ім. Шевченка (м. Львів). До складу Товариства входила математико - природнича секція, у виданнях якої друкувалися праці з хімії на українській мові. У 1905 р. у виданнях секції І. Я. Горбачевським вперше були викладені основи української хімічної термінології, яка повністю відповідала тодішнім вимогам.

У 1919 р. створено Академію наук України, першим президентом якої став Володимир Іванович Вернадський (1863 – 1945) – видатний природодослідник,



мінералог і кристалограф, один із основоположників геохімії і біогеохімії. В 1918 р. Вернадський вже був всесвітньо визнаним авторитетом в своїй галузі і продовжував дослідження, зокрема вивчення геологічної діяльності живих організмів, тобто питання біогеохімії. Тут Вернадський прийшов до висновків про хибну думку про “паразитичну роль” життя, яке ніби тільки живиться соками Землі та сонячними проміннями і вводить поняття циклічних хімічних елементів, концентрація яких у вигляді корисних копалин здійснюється і за допомогою біомаси.

## 9.2. Дослідження із загальної та неорганічної хімії в Україні

Перший науковий центр досліджень із неорганічної хімії знаходився у Харківському університеті. Засновником його був Василь Назарович Каразін (1773–1842) – меценат, організатор, винахідник. Зокрема, ним створена оригінальна піч для сухої перегонки деревини, спосіб вдосконалення видобутку селітри, відкрито креозит.

В Одесі існувала радіологічна лабораторія, яку у 1910 р. організував Євген Самойлович Бурксер (1887 – 1965), пізніше відомий український геохімік. Основні його дослідження відносяться до геохімії гірських порід та гідрохімії; займався вивченням будови і фізичних властивостей метеоритів. Є.С. Бурксер створив лабораторії, у яких під його керівництвом проводилось систематичні вимірювання радіоактивності атмосфери, вод та мінералів України.

В Одеській області народився Семен Ісаакович Вольфович (1896 –1980), основні роботи якого присвячені технології виробництва мінеральних добрив і неорганічній хімії. Розробив промислову схему одержання калійних солей, технологію одержання концентрованих фосфорних добрив, а також методи одержання комплексних добрив, сполук фосфору та фтору.

Із вчених, які народилися на Україні, але працювали за її межами, слід згадати Ісака Ілліча Китайгорського (1888–1965), що народився у Кременчуці, вчився у Києві. Основні роботи Китайгорського присвячені хімії силікатів. Ним було розроблено методи виробництва нових типів скла, зокрема піноскла і

надміцного штучного каменю, створено новий клас склокристалічних матеріалів – ситали. Сформулював правило упаковки молекул в органічних кристалах, є автором книг з технології скла – “Теорія склоутворень і методи виготовлення скла” (1935) та “Технологія скла” (1939).

Відомими хіміками - неорганіками, які працювали у ХХ ст. і займалися практичними дослідженнями із неорганічної хімії були також Ю.В.Гагаринський, К.Б. Яцимирський.

Юрій Володимирович Гагаринський (1915–1976) народився у Полтавській області. Працював на підприємстві хімічної промисловості в Україні. Основні праці присвячені вивченню термодинамічних властивостей галогенідів, оксидів та інших сполук урану, а також кристалічних структур неорганічних сполук і хімічних зв'язків у них. Один з перших застосував метод ядрено – магнітного резонансу для вивчення електронної структури та хімічних зв'язків у неорганічних сполуках.

Із 1966 р. в Україні під керівництвом Костянтина Борисовича Яцимирського почалися роботи із біонеорганічної хімії. Він народився у Вінницькій області, закінчив Середньоазіатський інститут, працював в Інституті загальної та неорганічної хімії в Україні та викладав у Київському університеті. Основні праці вченого присвячені хімії комплексних сполук, зокрема термохімії, застосуванню спектральних і радіоспектроскопічних методів для визначення структури і параметрів хімічного зв'язку в координаційних сполуках. Вивчав закономірності будови та властивості комплексних сполук перехідних металів і лантаноїдів у водних і неводних середовищах. Крім того, запропонував метод визначення константи стійкості комплексних сполук.

У Львівському університеті досліджували кристалічну будову і властивості інтерметалевих сполук (І.Е. Гладішевський), в Ужгородському і Чернівецькому університетах вивчали хімію твердого тіла.

Неорганічна хімія як наука на Україні сформувалась у XIX–XX ст., українськими хіміками - неорганіками були досліджені методи одержання та вивчення різних класів речовин.

Досягнення сучасної мікроелектроніки неможливі без новітніх неорганічних матеріалів, що були одержані завдяки досягненням неорганічної хімії за останні десятиліття. Багато нових неорганічних матеріалів з надзвичайними властивостями використовується в космічній, ядерній, військовій техніці. Загалом всі сучасні досягнення у “високих технологіях” стали можливими значною мірою саме завдяки розвитку неорганічної хімії та дослідженням вчених – неорганіків.

Професор Лев Володимирович Писаржевський створив електронну теорію будови молекул і зробив видатний вклад у теорію хімічних реакцій. Академік Володимир Олександрович Плотніков є засновником теорії хімічних та електрохімічних процесів в неводних розчинах. Володимир Олексійович Ізбеков першим у світі почав систематично вивчати процеси в розплавлених солях, професор Володимир Вікторович Удовенко заклав основи хімії важливого класу координаційних сполук d-металів.

Вчені-хіміки Київського політехнічного інституту працювали також і над іншим важливим напрямком – створення дрібнодисперсних матеріалів з розміром частинок 100 нанометрів і нижче – тих, що називаються наноматеріалами й інтенсивно вивчаються в багатьох провідних наукових центрах світу. Їм вдалося одержати кілька нових матеріалів цього класу, зокрема, нанодисперсний оксид олова з розміром частинок близько 10 нм.

Ще один важливий напрямок дослідження у неорганічній хімії на сучасному етапі базується на розвитку галузі хімії координаційних сполук. В роботах проф. В. В. Удовенка та його учнів і послідовників Л.Г. Рейтера, О.М. Степаненка, Г.Б. Померанца, Т.Ф. Мазанка, А.М. Герасенкової, Н.І. Потаскалової, В.В. Голубкової та інших вивчено величезну кількість комплексів d-елементів з аміноспиртами, відкриті та узагальнені закономірності їх перетворень та властивості. Ці результати, що опубліковані в

багатьох оригінальних та оглядових наукових статтях є прикладом фундаментальної науки.

### **9.3. Відкриття українських хіміків в сфері органічної хімії**

У Харківському університеті на факультетах, де вивчалися фізичні та математичні науки читався і курс хімії. Наукові інтереси хіміків у той час були зосереджені на вивченні якісного і кількісного складу руд, мінералів, методів їх аналізу. Курс технічної хімії у Харківському університеті викладав Фердинанд Іванович Гізе (1781–1821). Він опублікував “Підручник фармації”, “Курс загальної хімії для навчальних закладів” та ін. Це був перший підручник з хімії, виданий на Україні. В підручнику Гізе детально виклав питання теоретичної та експериментальної хімії. Книга складалася з 5 томів, з яких у перших чотирьох томах були описані неорганічні сполуки, а в останньому – органічні.

У Київському університеті курс органічної хімії викладав український хімік Степан Федорович Зенович (1779-1856). Програма курсу складалася з теоретичних і практичних питань вивчення речовин рослинного походження (смоли, цукру, волокна, кислоти, жиру). Другий розділ курсу складався з хімії речовин тваринного походження (крові, молока, шерсті, кісток).

Відомий професор Михайло Іванович Коновалов у Київському політехнічному інституті ввів курс лабораторних робіт з органічної хімії. В результаті досліджень які проводились в Київському політехнічному інституті, Коновалов отримав продукт реакції нітрування. До кола його наукових інтересів також входила хімія металоорганічних сполук, зокрема синтези з магнійорганічними сполуками. При вивченні природи нафти М.І. Коновалов розробив методи виділення, очистки і отримання нового класу циклічних насичених вуглеводнів, названих нафтенами. В 1888 році він встановив, що розбавлена нітратна кислота діє на циклічні вуглеводні з утворенням нітросполук. Пізніше М.І. Коновалов досліджував реакції нітрування органічних сполук: гексану, гептану, октану, толуолу, пропілбензолу. Було

показано, що метод нітрування дозволяє вводити нітрогрупу в побічний ланцюг ароматичних вуглеводнів.

Вчений відкрив кольорову реакцію між натрієвими і калієвими солями нітросполук з трихлористим залізом (яскраво – червоне забарвлення). Найбільш ефективною була реакція відновлення 2-ефенілнітроетану цинковими ошурками в лужному розчині. Коноваловим були отримані нітросполуки в жирно-ароматичному ряді змішаного типу. Механізм дії таких реакцій вивчався на реакції нітрування ізопропілбензолу. Значний інтерес представляють дослідження із нітрування вуглеводнів з двома ізопропільними групами. М.І. Коновалов показав, що напрямок і швидкість реакції залежать від будови вуглеводнів. Легше всього заміщувався третинний, потім вторинний атом гідрогену, що свідчило про полегшення нітрування при розгалуженій молекулярній структурі. Відкрита реакція нітрування відіграла велику роль у розвитку органічного синтезу.

Вивченням хімії барвників займався також Андрій Іванович Кипріанов (1896 – 1972), який працював професором Київського університету. Основні праці вченого відносяться до хімії органічних барвників. Синтезував ряд нових ціанінових барвників. Дослідив залежність кольору барвника від його будови, а також здійснив синтез природного антибіотика іодініна (1950).

Дослідженням барвників займався хімік Володимир Георгійович Шапошніков. У праці “Дослідження в області азинових і амонієвих речовин” він описав повний огляд розвитку технології азинових і амонієвих барвників, їх синтез і застосування, даються енциклопедичні свідчення про 900 важливих сполук цього ряду. Основна частина праці присвячена експериментальним дослідженням по синтезу різних амонієвих сполук із алкільними радикалами. При вивченні хімізму фарбування прямими і субстантивними барвниками В. Г. Шапошніков запропонував методи кількісного визначення барвників на волокні – за вмістом сульфоксилів азоту і прямим зважуванням зразків на приладі за точного кондиціонування волокнистих речовин.

Вивченню будови органічних сполук присвятив свою наукову діяльність український вчений Георгій Леонтійович Стадніков (1880–1973), уродженець Дніпропетровської області. Основні праці присвячені вуглекислоті та будові органічних сполук. Разом з Миколою Дмитровичем Зелінським відкрив реакцію одержання  $\beta$  – амінокислот (1906). Розробив метод обезводнення гідроторфу, вивчав колоїдно – хімічні властивості, будову гумінових кислот. Розвинув органічну теорію походження і еволюції вугілля та нафти.

Вивченням будови і фізіологічної активності органічних сполук займався Ісаак Якович Постовський (1898–1980). Вчений народився і працював в Одесі, вивчав таутомерію та теорію кольоровості, досліджував будову природних органічних пігментів, створив нові протитуберкульозні препарати, брав участь в організації виробництва фторорганічних сполук.

Дмитро Петрович Коновалов проводив дослідження в Харківському університеті. Основні його дослідження відносяться до хімічної термодинаміки і кінетики. Відкрив закони, які встановлюють залежність відносного складу компонентів у газовій і рідкій фазах розчинів від тиску пари і температури кипіння подвійних рідинних систем (закони Коновалова). Створив основи теорії перегонки рідких сумішей. Детально дослідив гетерогенні каталітичні процеси, вперше ввів поняття активної поверхні, сформулював уявлення про автокаталіз.

Лев Володимирович Писаржевський (1874–1938) став відомим завдяки дослідженням будови пероксидних сполук, також досліджував теорію розчинів, зокрема неводних. Обчисливши більше ста констант рівноваги, Писаржевський виявив значний вплив на них розчинника (1903–1914); встановив правило постійності межі добутку молярної електропровідності на в'язкість. Писаржевський висунув гіпотезу, яку пізніше експериментально підтвердив, що атоми металів розкладаються на іони і вільні електрони, а здатність металу переходити у розчин пояснюється дисоціацією металу на катіони та електрони і взаємодію утворених іонів із молекулами розчинника. Писаржевський, один із перших починає займатися радіохімією і показує, що  $\beta$  - частинки вбирають

багато електронів із атомів, а під дією електронів радіо ( $\beta$ - випромінювання) відбувається їх відновлення. Крім того, Писаржевський запропонував теорію гальванічного елемента, створив електронну теорію каталіза та вивчив дію різноманітних факторів на каталітичну активність металів.

Цікаві роботи по боротьбі з корозією і металознавству належать відомому хіміку Івану Микитовичу Францевичу (1905–1983). Основні дослідження відносяться до електрохімії та хімії поверхневих явищ, металургії і металофізики. Ним вперше встановлено дифузійний механізм повзучості металів створена оригінальна теорія електрохімічного окислення сплавів (1936). Багато робіт Францевича мали практичний характер, зокрема одержання матеріалів методом порошкової металургії, створення сплаву кальцію для проектного захисту систем із питною водою, який не утворював би шкідливих домішок.

У сфері радіохімії відомим українським дослідником був Олександр Ілліч Бродський (1895–1968). В 20-ті роки він досліджував електродні потенціали, встановив кількісну залежність електродного потенціалу від діелектричної проникності розчинника. Саме йому, одному з найвідоміших фізико-хіміків, доручили одержати важку воду, яка була одержана в 1934 р. Бродський виділив ряд важких ізотопів, застосував стабільні ізотопи для вивчення механізмів хімічних реакцій, дослідив ізотопний обмін. Актуальним по нинішній день залишається розроблений Бродським метод термодифузійного розділення ізотопів урану у парах його гексафториду. Він є автором підручника для вищої школи “ Фізична хімія”.

На Дніпропетровщині працював Володимир Андрійович Ройтер (1907–1973) – відомий спеціаліст в різних галузях фізичної хімії і особливо по каталізу. Він є одним з творців макрокінетики – науки про процеси переносу речовин реакторів із твердим каталізатором.

Микола Аркадієвич Ізмайлов (1907 – 1961), працював у Харківському інституті. Основні дослідження відносяться до електрохімії розчинів. Розробив метод тонкошарової хроматографії, розвинув теорію кислотно – основних

реакцій. Створив нові методи фізико – хімічного аналізу, які застосовуються до неводних розчинів та розвинув теорію дії скляних електродів.

Георгій Костянтинович Боресков (1907-1984), працював в Одеському хіміко-реологічному інституті. Основні праці присвячені каталізу. Запропонував спосіб проведення каталітичних реакцій в шарі каталізатора. Встановив дію енергії зв'язку на каталітичну активність реагуючих речовин з поверхнею каталізатора, також встановив дію реакційної суміші на тверді каталізатори і на кінетику гетерогенно – каталітичних реакцій в стаціонарних і нестаціонарних умовах.

Багато українських вчених, дослідження яких є важливими для хімічної науки, працювали за кордоном. Серед них Володимир Олександрович Кістяківський (1865–1952) – один з корифеїв фізичної хімії, народився у Києві. Він одним із перших об'єднав хімічну і фізичну теорію розчинів, ввів уявлення про сольватацію іонів, зробив значні відкриття в галузі хімічної термодинаміки, створив новий напрямок – колоїдоелектрохімію. Є автором плівкової теорії корозії, створив таблицю електродних потенціалів і провів дослідження в області електрохімії різних металів, розвинув методи захисту металів від корозії, вивчав електрохімію.

В Житомирі народився Анатолій Федорович Капустинський (1906 – 1960), дослідження якого відносяться до кристалохімії, термохімії та хімічної термодинаміки. Йому належить формулювання “другого принципу” кристалохімії та рівняння для енергії кристалічної ґрадки. Вчений розвинув теорію теплоємності іонів в розчинах, розробив термохімічний метод визначення координаційних чисел іонів у водних розчинах, вивчав теплопровідність водних розчинів електролітів.

Фізична хімія на Україні широко розвивається і в останні роки, особливо в області гетерогенного каталізу, адсорбції, фото- і електрохімічних процесів, хімії розчинів, твердого тіла тощо.



#### 9.4. Розвиток біохімії в Україні

В Харківському університеті була відкрита перша в Україні кафедра медичної хімії. На кафедрі у 1885 – 1892 рр. працював уродженець Харкова, всесвітньо відомий біохімік Олександр Якович Данилевський (1838 – 1923). Ним, зокрема, розроблено метод вибіркової адсорбції, за яким вченим вперше розділено амілазу і трипсин підшлункової залози (приймають активну участь у процесі травлення), встановлено, що дія цього соку на білки є гідролізом, причому процес є оборотним. Данилевським також запропоновано теорію білкових молекул, згідно якої вони в основному складаються із амінокислотних залишків (1888).

Величезний внесок в розвиток науки зробив Олександр Володимирович Паладін (1885 – 1972), який вивчав біохімію тваринних організмів, особливо м'язову діяльність. Ним детально досліджено значення креатину (бере участь в енергетичному забезпеченні м'язового скорочення), біохімічні процеси стомлювання, відпочинку і тренування м'язів. Із 1919 року вчений першим в колишньому СРСР почав дослідження вітамінів і авітамінозу, синтезував водорозчинний аналог вітаміну К – вікасол, який широко використовується в медицині. Паладін також вивчав питання біохімії головного мозку.

Кафедра біохімії Львівського університету до 1939 року займалася вивченням процесів, які проходять у м'язових тканинах. Цією проблемою займався Яків Олександрович Парнас (1884 – 1949), родом з Львівської області, працював директором Інституту медичної хімії Львівського університету. Він досліджував тканинний обмін речовини і ферментативні процеси м'язового скорочення. Парнасом було відкрито процес фосфоролізу – розщеплення глікогену за участю фосфорної кислоти (1935). Разом із датськими фізиками вчений запропонував шляхи використання радіоактивного ізотопу фосфору як мітки при біологічних дослідженнях; вчені значно розширили і доповнили картину метаболізму вуглеводів у м'язах, яка зараз носить назву – схема Ембдена – Мейєргофа – Парнаса.

На Тернопільщині народився один з найвидатніших біохіміків Іван Якович Горбачевський (1854 – 1942). Жив і працював він у Відні та Празі. Певний час був міністром народного здоров'я Австрії, викладав в Українських університетах Праги та Відня. За освітою Горбачевський був лікарем, що і визначило шляхи його наукових інтересів. Основні його праці відносяться до органічної хімії та біохімії. Основним дослідженням є синтез сечової кислоти, яка разом з солями - уратами завжди міститься у тканинах, сечі і поті ссавців та при порушенні обміну речовин накопичується у вигляді каміння, падагричних відкладів. Горбачевським також відкрито фермент ксантиноксидазу, який бере участь в утворенні сечової кислоти в організмі; здійснено синтез гліцерину і креатину.

Максим Федорович Гулій (1905 - 1972), родом із Чернігівської області, працював в Українській сільськогосподарській академії. Основні дослідження присвячені вивченню властивостей білків і їх біосинтезу. Встановив зміну первинної структури та властивості білків, які синтезуються в організмі. Розробив методи виділення і очистки, а також промислового виробництва деяких ферментів – глюкозооксидази і каталази. Запропонував методи нормалізації обміну при діабеті.

Рудольф Йосипович Салганик (1923 - 1984), народився в Києві, працював в Інституті цитології та генетики. Основні дослідження відносяться до біохімії та молекулярної генетики. Запропонував спосіб дії на вибрані гени з допомогою комплементарних РНК та ДНК, які несуть реакційно-здатні групи (1978). Розробив принцип лікування вірусних захворювань людей і тварин ферментами – нуклеазами.

У Києві народився також Сергій Миколайович Виноградський (1856 – 1953). Вчений-хімік був членом французької Академії Наук, працював у Пастерівському інституті (Париж). Займався дослідженнями питань загальної мікробіології, а також ґрунтової, творцем якої вважається. Виноградським відкрито явище хемосинтезу – утворення організмами різних компонентів клітин завдяки енергії окислення органічних і неорганічних сполук. При

дослідженні сіркобактерії він виявив, що окислення сірководню для них аналогічне “диханню”.

Отже, разом з біохімією в Україні розвивалась і медицина. Великий внесок у розвиток цих наук здійснили згадані вище вчені, які дослідили позитивну і негативну дію різноманітних речовин на живі організми, зокрема на організм людини. Були відкриті нові антибіотики, вітаміни, ферменти, які беруть участь в утворенні різних речовин в організмі та процесах обміну.

### **9.5. Дослідження із колоїдної, аналітичної хімії та хімічної технології**

У 50-тих роках ХХ століття на Україні з’явилися перші дослідження з колоїдної хімії. Дослідження пов’язані з іменем Іллі Григоровича Борщова, який є одним із основоположників в цій області хімії в світі. Вчений, зокрема, стверджував, що одні і ті ж речовини можуть існувати у кристалічній і колоїдній формі. Він також встановив, що між величиною частинок різних колоїдів і швидкістю їх дифузії існує обернена залежність.

В 1968 році створено інститут колоїдної хімії і хімії води АН України, названий на честь Антона Володимировича Думанського (1880 – 1967), одного з засновників колоїдної хімії на Україні. Серед наукових здобутків українського періоду діяльності вченого є ультрамікроскопічні дослідження розмірів колоїдних частинок, розроблення методів кількісного визначення зв’язаної води, пояснення її впливу на діелектричні властивості дисперсних систем. Основні праці вченого присвячені створенню нових методів визначення зв’язаної води та дослідженню умов утворення та осадження колоїдних розчинів.

Важливі роботи з аналітичної хімії ртуті, фізико – хімічних методів дослідження складу сполук здійснив Микола Сергійович Полуектов (1910 – 1986). Вчений запропонував декілька нових органічних реактивів для виявлення і визначення металів, зокрема широко відомий дипікриламін (реактив на йони Калію). Полуектов займався вивченням хімії координаційних

сполук, їх складом і стійкістю в розчинах, розробив полум'яно – фотометричні методи аналізу для визначення ртуті.

Юрій Костянтинович Делимарський (1904 - 1972), працював у Київському політехнічному інституті. Вніс значний вклад в термодинаміку та електрохімічну кінетику іонних розплавів, створив метод полярографії розплавлених солей. Його вважають одним з творців нової галузі промисловості – електролітичного виробництва важких і легкоплавких металів.

Василь Іванович Атрощенко (1906 - 1974), працював в Харківському хіміко-технологічному інституті. Основними напрямками досліджень вченого були: технологія зв'язаного азоту, кінетика хімічних процесів, розробка теоретичних основ хімічної технології; також вивчав дію тиску на каталітичні та масообмінні процеси.

Анатолій Семенович Бережной (1910 - 1985) працював у Харківському політехнічному інституті. Основні праці відносяться до фізхімії силікатів та хімічної технології. Вчений розробив теоретичні проблеми будови багатокомпонентних систем, технологію одержання шпінельних і інших вогнестійких речовин.

Отже, колоїдна, аналітична хімія та хімічна технологія в Україні почали розвиватись аж у ХХ ст. Створенням нових хімічних технологій зараз широко займаються у наукових закладах АН України, таких як Інститут фізико – органічної хімії та вуглехімії, а також у інших багаточисленних науково – дослідних центрах, як академічних, так і відомчих.

### ***Питання для обговорення:***

- 1. Технічна та ятрохімія Київської Русі.*
- 2. Історія розвитку біологічної хімії в Україні.*
- 3. Історія розвитку аналітичної хімії в Україні*
- 4. Історія розвитку неорганічної хімії в Україні*
- 5. Історія розвитку фізичної хімії в Україні*
- 6. Історія розвитку органічної хімії в Україні.*

7. *Розвиток медичної та фармацевтичної хімії в Україні*

8. *Досягнення українських хіміків ХХІ ст.*

**Тестові питання для контролю знань:**

1. Вкажіть українського вченого-органіка, що досліджував реакції нітрування насичених вуглеводнів:

- 1) М.І. Коновалов      2) Н.Д. Зелінський      3) В.В. Марковніков  
4) О.М. Зайцев      5) Д.П. Коновалов

2. Вкажіть вченого, що був першим президентом Академії наук України:

- 1) В.І. Вернадський      2) В.Н. Карабін      3) М.І. Коновалов      4) О.М. Зайцев

3. Вкажіть галузь хімічної науки, в якій працював К.Б. Яцимирський:

- 1) Біонеорганічна хімія      2) Органічна хімія  
3) Фізична хімія      4) Колоїдна хімія

4. Вкажіть основні наукові досягнення М.М. Ворожцова

- 1) Встановлення будови бісульфідних сполук нафтолів  
2) Організація промисловості анілобарвників  
3) Синтез ціанінових барвників  
4) Розробка методів кількісного визначення барвників на волокні  
5) Розроблення методів зневоднення гідроторфу  
6) Вивчення властивостей гумінових кислот

5. Вкажіть основні напрямки дослідження Є.С. Бурксерера:

- 1) Геохімія гірських порід та гідрохімія  
2) Вивчення будови і фізичних властивостей метеоритів  
3) Вдосконалення технології мінеральних добрив  
4) Вивчення термодинамічних властивостей сполук Урану

- 5) Створення дрібнодисперсних матеріалів
- 6) Дослідження координаційних сполук d-металів

6. Вкажіть основні наукові досягнення А.І. Кипріянова:

- 1) Синтез нових ціанінових барвників
- 2) Дослідження залежності кольору барвника від його будови
- 3) Синтез природного антибіотика іодініна
- 4) Розроблення методів кількісного визначення барвників на волокні
- 5) Розроблення методів виділення, одержання нафтенів

7. Вкажіть українських вчених-органіків:

- |                     |                 |                  |
|---------------------|-----------------|------------------|
| 1) А.І. Кипріянов   | 2) Є.С. Бурксер | 3) М.М. Ворожцов |
| 4) К.Б. Яцимирський | 5) О.В. Паладін |                  |

7. Вкажіть українських біохіміків:

- |                       |                 |                       |
|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| 1) О. Я. Данилевський | 2) Є.С. Бурксер | 3) О. Я. Данилевський |
| 4) К.Б. Яцимирський   | 5) О.В. Паладін | 6) Я.О.Парнас         |

8. Вкажіть українських вчених, що проводили дослідження в галузі фізичної хімії:

- |                       |                     |                   |
|-----------------------|---------------------|-------------------|
| 1) Л.В. Писаржевський | 2) А.І. Кіпріанов   | 3) Д.П. Коновалов |
| 4) В.А. Ройтер        | 5) К.Б. Яцимирський | 6) О.В. Паладін   |

9. Вкажіть основні наукові досягнення Д.П. Коновалова:

- 1) Відкриття законів, що стосуються рівноваги рідина – газ в системах з необмеженою змішуваністю в рідкій фазі
- 2) Дослідження реакції нітрування насичених вуглеводнів
- 3) Дослідження будови пероксидних сполук
- 4) Відкриття реакції одержання  $\alpha$  – амінокислот
- 5) Розроблення методів виділення, одержання нафтенів

10. Вкажіть основні наукові досягнення Л.В. Писаржевського:

- 1) Дослідження будови пероксидних сполук
- 2) Встановлення дифузійного механізму повзучості металів
- 3) Встановлення правила постійності межі добутку молярної електропровідності на в'язкість
- 4) Запропонував теорію гальванічного елемента
- 5) створення електронної теорії каталіза

11. Вкажіть основні наукові досягнення В. О.Кістяківського:

- 1) Об'єднання хімічної і фізичної теорії розчинів
- 2) Встановлення дії реакційної суміші на кінетику гетерогенно – каталітичних реакцій
- 3) Ввів уявлення про сольватацію іонів
- 4) Створення таблиці електродних потенціалів
- 5) Створення електронної теорії каталіза
- 6) Створення плівкової теорії корозії металів

12. Вкажіть основні наукові досягнення А.Ф. Капустинського:

- 1) Дослідження фотокаталітичних процесів
- 2) Проведення досліджень в галузі кристалохімії
- 3) Створення плівкової теорії корозії металів
- 4) Формулювання “другого принципу” кристалохімії
- 5) Створення електронної теорії каталіза
- 6) Розвинення теорії теплоємності іонів в розчинах

13. Вкажіть основні наукові досягнення О. Я. Данилевського:

- 1) Розділення амілази і трипсину методом вибіркової адсорбції
- 2) Дослідження значення креатину в енергетичному забезпеченні м'язового скорочення

3) Запропоновано теорію білкових молекул

4) Здійснено синтез вікасолу

5) Відкриття процесу фосфоролізу

14. Вкажіть основні наукові досягнення О.В. Паладіна:

1) Синтез сечової кислоти

2) Вивчення біохімічних процесів стомлювання, відпочинку і тренування м'язів

3) Відкриття явища хемосинтезу

4) Дослідження значення креатину в енергетичному забезпеченні м'язового скорочення

5) Синтез вікасолу

6) Встановлення біохімічної топографії нервової тканини

15. Вкажіть основні наукові досягнення Я.О.Парнаса:

1) Відкриття ферменту ксантиноксидаза

2) Запропонував використання радіоактивного ізотопу фосфору як мітки при біологічних дослідженнях

3) Дослідження значення креатину в енергетичному забезпеченні м'язового скорочення

4) Відкриття процесу фосфоролізу

5) Вивчення біохімічних процесів стомлювання, відпочинку і тренування м'язів

16. Вкажіть основні наукові досягнення І.Я. Горбачевського:

1) Синтез сечової кислоти

2) Здійснено синтез вікасолу

3) Відкриття процесу фосфоролізу

4) Дослідження метаболізму вуглеводів у м'язах

5) Відкриття ферменту ксантиноксидаза

17. Вкажіть основні наукові досягнення О.М. Баха:

1) Дослідження метаболізму вуглеводів у м'язах



2) Розроблення методів афінної хроматографії

3) Відкриття явища хемосинтезу

4) Відкриття ферменту ксантиноксидаза

18. Вкажіть основні наукові досягнення А.В. Думанського:

1) Ультрамiкроскопiчні дослідження розмірів колоїдних частин

2) Розроблення методів кількісного визначення зв'язаної води

3) Дослідження умов утворення та осадження колоїдних розчинів

4) Розроблення полум'яно – фотометричних методів аналізу для визначення ртуті

5) Створення методу полярографії розплавлених солей

19. Вкажіть основні наукові досягнення М.С. Полуєктова:

1) Розроблення технології одержання вогнестійких речовин

2) Запропонував використання дипікриламіну для виявлення і визначення металів

3) Вивчення електрохімічної кінетики іонних розплавів

4) Розроблення полум'яно – фотометричних методів аналізу для визначення ртуті

5) Створення методу полярографії розплавлених солей

6) Розроблення методів кількісного визначення зв'язаної води

20. Вкажіть основні наукові досягнення Ю.К. Делімарського:

1) Дослідження технології зв'язаного азоту

2) Є одним з засновників електролітичного виробництва тяжких і легкоплавких металів

3) Вивчення електрохімічної кінетики іонних розплавів

4) Дослідження умов утворення та осадження колоїдних розчинів

5) Розроблення методів кількісного визначення зв'язаної води

## ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА:

1. Камінський О.М., Денисюк Р.О., Кондратенко О.У. Історія хімії: навч. посіб. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2019. 197 с.
2. Максимов О.С., Шевчук Т.О. Історія хімії: підруч. для студентів хім. спеціальностей вищих навчальних закладів. Мелітополь: ФОП Однорог Т.В., 2020. 302 с.
3. Голяченко О., Ганіткевич Я. Історія медицини. Тернопіль: ЛПЛЕЯ, 2004. 248 с.
4. Ковтун Г.О. Про хіміків. К.: Академперіодика, 2006. 264 с.
5. Олійник М. Романенко Ю. Історія та методологія хімії. Курс лекцій: методичний посібник. Донецьк, 2006. 159с.
6. Семрад О.О., Лендел В.Г., Кохан О.П. Історія хімії: навч. посібник. Ужгород: ВАТ «Патент», 2003. 207 с.
7. Шуліка В.М. Видатні хіміки. Матеріали до уроків. Харків: Вид. група «Основа», 2004. 128 с.
8. Леонт'єв Д. В. Кочергіна А.В. Світ алхімії. Велика ілюстрована енциклопедія Харків: Веста, 2011. 272 с
9. Яворський В., Блажівський К. Історія хімічної, хіміко-технологічної освіти і науки у Львівській політехніці (1844–1991). Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. 184 с.
10. Панчук О. Е. Історія хімії: конспект лекцій. 2-ге вид, випр. і доп. Чернівці: Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, 2010. 53 с.
11. Історія розвитку хімії: від зародження до становлення класичної хімії ХХ століття [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» за освітньою програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів», КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: Л.М. Спасьонова. Електронні текстові дані (1 файл: 1,34 Мбайт). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 54 с.
12. Глосарій термінів з хімії / Укладачі Й.Опейда, О.Швайка. Київ, 2017. 738с