

О ФОРМУЛЕ АВОГАДРО — МЕНДЕЛЕЕВА

М. Г. ФАЕРШТЕЙН [Кишинев]

Как известно, признание молекулярной гипотезы Авогадро (1811) задержалось на 50 лет. Главной причиной этого явилось смещение понятий атома, молекулы и эквивалента. Развитие химии с течением времени создало те объективные условия, которые способствовали возрождению и утверждению гипотезы Авогадро. Прежде всего нужно назвать крушение дуализма Берцелиуса. Дуалистические формулы Берцелиуса для химических соединений были основаны кроме аналитических данных о составе веществ на представлениях о дуалистическом (электрохимическом) строении веществ. Эти формулы в большинстве случаев были «четырёхобъемными», а в некоторых — «двухобъемными»¹. Этот факт противоречил сущности гипотезы Авогадро, ибо она требовала, чтобы все вещества в газообразном состоянии имели бы *одинаковый* молекулярный объем [1].

На смену электрохимическому дуализму пришло *унитарное* направление Ш. Жерара. Оно исходило из представления о молекуле как едином целом. Необходимость установления объективного критерия для рациональной классификации огромного эмпирического материала органической химии, накопленного к этому времени, требовало унификации систем атомных весов и химических формул. Это было невозможно без четкого разграничения понятий атома, молекулы и эквивалента. Исследуя химические реакции органических соединений, Жерар пришел к выводу, что все сложные вещества должны иметь одинаковый молекулярный объем в газообразном состоянии, равный двум (принимая объем одной весовой части водорода за единицу).

Ш. Жерар, как и А. Авогадро, при определении молекулярного веса сложного вещества исходил из предполагаемой химической формулы, полученной на основе химического анализа вещества. *Теоретическая* относительная плотность газообразного вещества по воздуху определялась как полусумма относительных плотностей элементов-компонентов. Достоверность предполагаемой химической формулы (и молекулярного веса) Авогадро и Жерар устанавливали, сравнивая теоретическую (расчетную) плотность с экспериментальной. Таким образом, опытная относительная плотность использовалась только для *контроля*, а не в качестве исходной величины. Метод Жерара для определения молекулярного веса сложных газообразных веществ был до некоторой степени произвольным, ибо зависел от достоверности химического анализа вещества и от гипотетических плотностей некоторых твердых компонентов (простых веществ) в парообразном состоянии [2].

Немалый вклад в развитие атомно-молекулярной теории внес Д. И. Менделеев. В своей магистерской диссертации «Удельные объемы» (1856 г.) он дал историко-критический анализ проблемы молекулярных и атомных объемов и на этой основе развивал идеи и методы Жерара, связанные с использованием молекулярных объемов. Менде-

¹ Если принять объем одной весовой части водорода за единицу, то молекулярный (грамм-молекулярный) объем соединения в газообразном состоянии выражался, по Берцелиусу, четырьмя объемами, а иногда двумя.

леев в 1856 г. впервые предложил формулу для определения молекулярного веса сложных веществ в газообразном состоянии *непосредственно* по относительной плотности этих веществ, независимо от знания их качественного и количественного состава. Вывод этой формулы является одним из положений (тезисов) его магистерской диссертации [3—6].

Менделеев писал: «Так как объем частицы (молекулы.— *М. Ф.*) газа или пара относится к объему атома (атома.— *М. Ф.*) кислорода как два относится к единице

$$\frac{P}{\Delta} : \frac{100}{1,10564} = 2 : 1,$$

то для всех газообразных тел вне температуры разложения и при известном расстоянии от точки кипения почти справедливо уравнение:

$\frac{P}{\Delta} = 180$. Это дает легчайший способ по удельному весу газа узнавать вес частицы (P) и обратно» [4, с. 316].

В данной формуле P — молекулярный вес, Δ — относительная плотность газообразного вещества по воздуху; $\frac{P}{\Delta}$ — относительный объем молекулы вещества, а $\frac{100}{1,10564}$ — относительный объем атома кислоро-

да. Значение молекулярного веса выражено по отношению к кислороду, атомный вес которого принят за 100. Если же выразить атомный вес кислорода по отношению к $H=1$, то вышеприведенная формула в современных обозначениях будет выглядеть так:

$$\frac{M}{D} = 28,8,$$

где M — молекулярный вес, а D — относительная плотность по воздуху.

Такой пересчет Менделеев приводит в конце своей диссертации, после чего заключает: «Эта формула должна заменить существующий ныне априорический способ определения удельного веса (плотности.— *М. Ф.*), судя по его *составу* (судя по удельному весу составляющих)» [5, с. 222].

Критикуя метод Жерара, Менделеев писал: «Тогда должно было для соединения C, S, P, As (этих элементов.— *М. Ф.*) брать гипотетический удельный вес» [4, с. 192].

В 1858 г. Менделеев снова приводит подробный вывод формулы в статье «О соотношении некоторых физических свойств тел с их химическими реакциями» [7, с. 327, 343—344]. Характеризуя впоследствии эту статью, ученый писал: «Считаю, что здесь выступило первый раз мое личное отношение к задачам химии и что формула $\frac{P}{D} = \text{const}^2$ для паров выразила все жераровское в лучшем виде» [8, с. 266].

В письме А. А. Воскресенскому по поводу Международного конгресса химиков в Карлсруэ (1860) Менделеев, касаясь выступления Канниццаро, в котором тот говорил о применении относительной плотности для определения молекулярного веса, писал: «...подобные мнения я сам высказал в начале известной Вам статьи в „Бюллетене академии“ за январь 1858 г.» [9, с. 168].

Затем Менделеев дал вывод своей формулы, близкий к современному, в книге «Органическая химия», опубликованной в 1861 г. [10, с. 46—47]. Он указывал: «...веса частиц относятся между собой как веса равных объемов паров и газов..., тогда плотности газов и паров относятся между собой как веса химических частиц: $\frac{P}{D} = \frac{P_1}{D_1} = \frac{P_2}{D_2} = \dots$, т. е. это

частное равно постоянной величине $[10]^2$. Далее он рассчитывал, что эта величина равна 28,8.

Необходимо отметить, что С. Канниццаро только в 1858 г. предложил, независимо от Менделеева, применять *относительную* плотность для определения молекулярного веса газообразных веществ, используя плотность по водороду ($M=2D_{H_2}$) [11]. Это не явилось принципиально новым методом по сравнению с методом Менделеева.

Таким образом, Д. И. Менделеев впервые предложил в 1856 г. формулу для определения молекулярного веса газообразных веществ по их относительной плотности. Заслуга Менделеева становится еще большей, если учесть те правильные выводы, которые он сделал из своей формулы. Это привело его к дальнейшему развитию идей Жерара. Так, Менделеев писал: «По теории Жерара объем частицы всех сложных тел принимается равным двум, т. е. $\frac{P}{\Delta} K=2$. То же самое мы распространи-

ли и на *простые* тела, потому что, по нашим понятиям, простое тело отличается от сложного только тем, что все его атомы, образующие частицы одинакового состава, насколько это нам известно, а для сложного тела атомы имеют различный состав. Принимая это правило, частица кислорода будет O^2 , водорода H^2 , фосфора P^4 , серы S^6 . Итак, *объем частицы газообразного тела, простого и сложного, равен двум*» [3, с. 185].

К этому выводу Д. И. Менделеев приходит на основе своей формулы, измеряя относительную плотность паров этих веществ. Таким образом, Менделеев указывал, что его формула дает возможность установить атомный состав молекул простых веществ в парообразном состоянии. Между прочим, Ш. Жерар считал молекулы всех простых веществ *двуатомными*.

Другой важный вывод Д. И. Менделеева относился к интерпретации отклонений относительной плотности некоторых парообразных веществ при высокой температуре, плотность которых была *меньше*, чем этого требовала их химическая формула. Это наблюдается, например, у паров NH_4Cl , PCl_5 , H_2SO_4 . Д. И. Менделеев объяснял эти отклонения термической диссоциацией веществ [3, с. 190].

Следует отметить, что Менделеев сделал данный вывод за год до того, как А. Сент-Клэр-Девиль экспериментальным путем доказал явление термической диссоциации паров некоторых веществ. Отстаивая идею термической диссоциации, Менделеев тем самым отстаивал общность закона Авогадро, способствуя его утверждению.

Используя свою формулу, Менделеев объяснил также, почему отношение $\frac{M}{D}$ бывает меньше двух. В «Органической химии» он объяснил эти отклонения «полимеризацией» таких веществ, как этилен (C_2H_4) и амилен (C_5H_{10}), у которых одинакова «простейшая» формула CH_2 , но различны числа атомов углерода и водорода [10, с. 51]. Он считал, что бромистый алюминий является димером, на основе измерения его плотности в парообразном состоянии. Димеризацией он объяснял переход NO_2 в N_2O_4 [12, с. 235]. Молекулы S^6 , P^4 , As^4 Менделеев считал полимерами S^2 , P^2 , As^2 [5, с. 122].

В «Основах химии» (5-е изд.) Менделеев кроме двух случаев отклонения величин плотности паров разбирает и третий случай, когда причиной отклонения является наличие примеси [12, с. 236]. «Таким образом, все случаи, сколько-либо исследованные, оправдывают закон Авогадро — Жерара, и так как по нему из определения плотности пара (число физического свойства) получается вывод о величине частицы (молекулы) или о количестве вещества, вступающего в химические реакции,

² P — молекулярный вес, D — относительная плотность газообразного вещества (прим. М. Ф.).

то законом этим связываются две области знания — физика и химия — крепчайшим способом. Сверх того с законом Авогадро—Жерара получают для понятий о *частицах* (молекулах) и *атомах* незыблемые основания, которых до него не существовало», — заключал Д. И. Менделеев [12, с. 236].

Менделеев, предложив впервые формулу для определения молекулярного веса газообразных веществ, в немалой степени способствовал утверждению закона Авогадро и атомно-молекулярного учения в целом. Если Авогадро использовал относительную плотность *только* для определения молекулярного (и атомного) веса *простых* газообразных веществ, то Менделеев впервые предложил применять относительную плотность газообразных веществ для определения молекулярного веса *всех веществ*, как простых, так и сложных. Поэтому данная формула должна по праву называться формулой Авогадро — Менделеева [2, 6, 13—15].

В «Основах химии» (5-е изд.) кратко рассмотрен исторический аспект формирования и утверждения закона Авогадро. Подчеркивая заслуги Жерара в возрождении этого закона, Менделеев предлагал назвать его законом Авогадро—Жерара. Он считал, что этот закон имеет три выражения: физическое — связанное с именем А. Авогадро, химическое — с именем Ш. Жерара, и алгебраическое (математическое) [12, с. 231, 233]. Последнее должно быть связано с именем Д. И. Менделеева.

Согласно Менделееву, Ш. Жерар пришел к закону на основе изучения химических реакций между органическими соединениями. Химическая формулировка закона Авогадро, по Ш. Жерару, в изложении Менделеева, следующая: «Количества веществ, вступающих в химическое взаимодействие, занимают в газообразном и парообразном состоянии равные объемы» [12, с. 228]. Нельзя считать эту формулировку универсальной, хотя она применима ко многим химическим реакциям.

Давая вывод формулы определения молекулярного веса газообразных веществ («алгебраическое» выражение закона Авогадро), Д. И. Менделеев в первых изданиях «Основ химии» пользовался методом, применявшимся в «Удельных объемах», а начиная с 4-го издания (1881 г.) — другим, который близок к методу, применявшемуся в «Органической химии» (1861). Полагая, что отношение молекулярного (грамм-молекулярного) веса к удельному весу (абсолютной плотности) является величиной постоянной, представляющей собой объем молекулы (грамм-молекулы), и сделав соответствующие преобразования, он приходит к формуле $M=2D$. Следует отметить, что Д. И. Менделеев, как это было обычно для того времени, смешивает плотность с удельным весом газов («вес данного объема газа»), а молекулярный вес с грамм-молекулярным.

Однако в данном случае мы имеем дело с чисто терминологическим смешением. В действительности Д. И. Менделеев четко представлял себе различие. Еще в 1869 г. он писал в «Основах химии»: «При 0° и 760 мм давления *граммовый вес* частицы занимает объем 22, 33 литра» [16, с. 428].

Ни в одном учебнике по химии 60-х годов прошлого века мы не находим ни понятия грамм-молекулы, ни значения грамм-молекулярного объема газов при нормальных условиях.

Последовательное применение Менделеевым закона Авогадро привело его в 1874 г. к выводу обобщенного уравнения идеальных газов — уравнению Клапейрона — Менделеева [17]. Оно объединяет помимо законов Бойля—Мариотта и Гей-Люссака (формула Клапейрона) также и закон Авогадро. Д. И. Менделеев вскрывает значение *молярного* количества газа и выводит соответствующую константу. Приводя свою формулу $pV=6255 \frac{m}{M} (273+t)$, он писал: «...взяв вес газа, равный весу

его частицы (грамм-молекулы), получим $pV=6255 (273+t)$ для *всех*

газов» [17, с. 691]. Это уравнение равноценно современной формуле $pV=RT$.

Уравнение Клапейрона — Менделеева расширило рамки формулы Авогадро — Менделеева. Если последняя дает возможность определять молекулярный вес при определенных условиях (нормальных), то уравнение Клапейрона — Менделеева позволяет находить это значение при любых условиях и связывает между собой все параметры идеальных газов.

Формула Авогадро — Менделеева имеет общехимическое значение. Она явилась важнейшим шагом в развитии теоретической химии в середине XIX века. Пользуясь ею, Канниццаро пришел к новым выводам об атомном весе элементов и химических формулах, способствовал утверждению атомно-молекулярного учения.

Литература

1. Быков Г. В. Амедео Авогадро. Очерк жизни и деятельности. М.: Наука, 1970.
2. Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). М.: Изд-во АН СССР, 1961.
3. Менделеев Д. И. Удельные объемы. — Горный журнал, 1856, ч. 7, 8 и 9, см. Менделеев Д. И. Соч., т. I, Л., 1937.
4. Менделеев Д. И. Положения, избранные для зачисления на магистра химии Д. Менделеева. Спб., 1856. См. Менделеев Д. И., Соч., 1937, т. I.
5. Менделеев Д. И. Соч., М. — Л., 1952, т. 25.
6. Фаерштейн М. Г. О роли Д. И. Менделеева в утверждении закона Авогадро. — Тр. Ин-та истории, естествознания и техники, 1955, т. 6.
7. Менделеев Д. И. Bulletin de la classe Physico-mathématiques de l'Académie des sciences de St. Peterbourg, 1858—59, 17, Melanges physiques et chimiques. См. Менделеев Д. И., Соч., 1937, т. I.
8. Младенцев Д. И., Тищенко В. Е. Дмитрий Иванович Менделеев, его жизнь и деятельность. М. — Л., 1938, т. I, ч. 1 и 2.
9. Менделеев Д. И. Соч., 1949, т. 15.
10. Менделеев Д. И. Органическая химия. Соч., т. 8.
11. Cannizzaro S. Nuova Cimeñto. 1858, t. 7, Ostwald's Klassiker, 1891.
12. Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 5-е, 1889.
13. Шишочкин В. П. Рец. на книгу: Фаерштейн М. Г. История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). — Журн. прикл. химии, 1964, т. 37, вып. 2.
14. Фаерштейн М. Г. Д. И. Менделеев и атомно-молекулярное учение. — Химия в школе, 1969, № 1.
15. Мусабеков Ю. С., Черняк А. Я. Выдающиеся химики мира. М.: Книга, 1971.
16. Менделеев Д. И. Соч., 1949, т. 13.
17. Менделеев Д. И. Соч., 1939, т. 6.

ON THE FORMULA OF AVOGADRO — MENDELEEV

M. G. FAIERSTEIN (Kis !

Mendeleev's point of view regarding Avogadro's formula of the gas density calculation is discussed in the article. Improvement of this formula by the great scholar allows to call it «the formula of Avogadro — Mendeleev».

К 100-летию со дня рождения А. Е. Ферсмана

ИСТОРИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ В ТВОРЧЕСТВЕ А. Е. ФЕРСМАНА

Н. М. РАСКИН, И. И. ШАФРАНОВСКИЙ [Ленинград]

В богатейшем, многогранном творчестве А. Е. Ферсмана история естествознания занимает видное место. В этом нет ничего удивительного. Уже в первые годы своей деятельности, в самом начале нашего столетия, ученый наблюдал быструю смену, обновление научных знаний и скоро убедился в том, что старые достижения науки не отбрасываются, а входят как составные части в новые теории. Знание истории науки является, по мысли А. Е. Ферсмана, в то же время средством понимания и оценки современных научных достижений и путем к познанию тенденций развития науки.

А. Е. Ферсман всегда обращался к изучению прошлого науки, стремясь в нем найти ответы на волнующие его вопросы, а также помочь в их разрешении и другим. Воспитанник школы В. И. Вернадского, он хорошо усвоил мысли своего учителя о значении исторического подхода в науке для понимания путей ее развития. Недаром одной из первых своих работ, посвященных этой проблеме, — статье «Из истории естествознания» [1], А. Е. Ферсман предпослал слова В. И. Вернадского: «Натуралист и математик всегда должен знать прошлое своей науки, чтобы понимать ее настоящее».

О том, как высоко ценил историю знаний А. Е. Ферсман, свидетельствует тот факт, что он в примечании к этой работе писал: «Настоящий исторический очерк составляет VIII выпуск из серии статей по химии земной коры. Непосредственным его продолжением явится очерк развития успехов минералогии и геохимии в XIX веке, их современное состояние и пути в будущее» [2, с. 11, 12]. Таким образом, весь этот исторический материал включался автором в его научное исследование и служил ему основой для последующих выводов.

Для правильного понимания творчества А. Е. Ферсмана в области истории естествознания нужно прежде всего знать, что он часто не ограничивался материалами, которые подготовили его предшественники. Его широчайшая эрудиция, постоянные поиски позволили ему привлекать и новые факты. Так, в двух ранних статьях «К истории естествознания в России» [2, 3] он вспоминал забытые страницы из прошлого минералогии в России: книгу А. М. Теряева «История минералогии» (Спб., 1819) и речь А. А. Нартова — известного русского научного и общественного деятеля конца XVIII и начала XIX в., произнесенную им на заседании Вольного Экономического общества 23 сентября 1797 г.

Интерес к истории знаний никогда и в дальнейшем не покидал Александра Евгеньевича. Он постоянно обращается к ним как в своих исследовательских трудах, так и, конечно, в научно-популярных книгах и статьях. Он посвящает истории геолого-минералогических наук и специальные сочинения. Но если в его исследованиях исторические экскурсы давали возможность проследить и установить некоторые общие тенден-