

# ИЗ ИСТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Одним из крупных достижений в теоретической химии XIX в. явилось выяснение закономерностей течения химических реакций. опыты свидетельствовали о том, что вещества обладают различным химическим сродством: одни из них вступают во взаимодействие, а другие — нет. Химические реакции могут протекать с различной скоростью, происходить с выделением или с поглощением тепла, быть обратимыми и необратимыми и т. д. Многие известные ученые уделяли внимание этим вопросам. Химическое сродство исследовали Анри Ле Шателье, Като Максимилиан Гульдберг, Петер Вааге и многие другие химики, которые открыли эмпирические законы его зависимости от условий протекания реакций. Этими вопросами занимался нидерландский физико-химик Якоб Хендрик Вант-Гофф, разносторонний исследователь, который в 1901 г. первым был удостоен Нобелевской премии по химии; свои исследования он проводил, основываясь на законах термодинамики.

Термодинамика как наука сформировалась в первой половине XIX в. Как видно из ее названия, она изучает тепловое движение и связанные с ним процессы и явления. Разработанная вначале для объяснения различных физических процессов, термодинамика вскоре нашла применение и в химии. Многие химические реакции связаны с тепловыми эффектами, и ученые сначала считали, что их исследование может послужить ключом к раскрытию тайн химического сродства элементов — свойства, которым обусловлена способность атомов и молекул соединяться между собой в различные комбинации.

Действительно, при взаимодействии веществ с большим химическим сродством реакции протекают бурно и сопровождаются выделением большого количества тепла.

Измерение этого тепла служит указанием на степень химического сродства элементов. Не все реакции, однако, протекают таким образом. Иногда вместо выделения тепла происходит его поглощение; это указывает на то, что вопрос не так прост. Положение решительно изменилось, когда Джозайя Уиллард Гиббс, один из крупнейших ученых XIX в., ввел в химическую термодинамику понятие энтропии.

Коротко говоря, энтропия характеризует степень неупорядоченности физической системы. Изменение этой термодинамической величины определяется сравнительно просто: она равна отношению изменения количества теплоты, выделяющейся в реакции, к температуре (выраженной в Кельвинах — градусах по абсолютной шкале). Одно из основных свойств энтропии состоит в том, что она может только возрастать. Например, кусок сахара без труда растворяется в воде, но невозможно молекулы растворившегося сахара собрать снова в кусок. Применительно к химическим реакциям это означает,

что осуществимы лишь такие процессы, при которых энтропия системы увеличивается.

Любое вещество характеризуется определенной энтропией. Она выражается конкретной величиной и измеряется в калориях. При изменении состояния вещества его энтропия также изменяется. Рассмотрим в качестве примера воду. При таянии льда энтропия системы возрастает в 1,5 раза, а при превращении воды в пар — в 4 раза. В водяном паре молекулы движутся хаотически, тогда как в куске льда они строго фиксированы; это показывает, что энтропия действительно служит мерой неупорядоченности.

Если знать величины энтропии веществ, то определение условий, при которых возможно протекание химической реакции, становится совершенно реальным. Можно написать уравнения любых химических реакций, но на практике реализуются только те из них, в которых энтропия увеличивается. Если в принципе реакция возможна, но идет медленно, то можно подобрать подходящий катализатор, ускоряющий течение реакции. Но никакой катализатор не в состоянии «запустить» реакцию, которая в принципе невозможна.

Из сказанного видно, сколь велико значение понятия энтропии как для теоретического объяснения химических процессов, так и для их практического осуществления.

Многие пытались применить эти представления, но впервые удалось достигнуть цели видному немецкому физико-химику Вальтеру Нернсту. Он пришел к выводу, что соответствующие измерения необходимо проводить при температуре, возможно более близкой к абсолютному нулю. Тогда тепловые эффекты, связанные с состоянием вещества, становятся независимыми от температуры; в равной мере это относится и к химическому средству элементов. Подобный подход позволяет путем точных измерений теплоемкости, а также теплоты и температуры фазовых переходов определить энтропию вещества.

Выводы Нернста о том, что энтропия химически однородного твердого или жидкого тела при абсолютном нуле температуры равна нулю, обычно называют третьим началом термодинамики или тепловой теоремой Нернста. Макс Планк показал, что третье начало термодинамики равносильно условию: энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к абсолютному нулю. Так как энтропия не может исчезнуть, это означает, что абсолютный нуль недостижим, но можно все более приближаться к нему.

Эти фундаментальные открытия позволили решить ряд теоретических проблем и довольно быстро нашли применение в химической промышленности, в частности сделали возможным создание технологии производства аммиака и других соединений при высоких температурах и давлении. За свои работы в области термодинамики Вальтер Нернст был удостоен в 1920 г. Нобелевской премии по химии.

Дальнейшие исследования энтропии при сверхнизких температурах связаны с экспериментами американского ученого Уильяма Фрэнсиса Джиока. До него самая низкая температура, которой удалось достигнуть, составляла 1 К. Джиок сумел довести это значение до 0,01 К. Это имело огромное значение для научных исследований, так как в этой температурной области тепловое движение атомов практически отсутствует.

Успех Уильяма Джиока был достигнут благодаря созданному им совместно с Д. Мак-Дугласом в 1927 г. оригинальному методу получения сверхнизких температур — методу адиабатического размагничивания.

Эксперименты Джиока, задуманные в 1924 г. и осуществленные в течение следующего десятилетия, дали возможность в 10 раз повысить точность измерения энтропии. Благодаря им физики смогли еще глубже проникнуть в мир сверхнизких температур, где столь сильно изменяются свойства вещества. За свой вклад в развитие химической термодинамики, и особенно за исследования при сверхнизких температурах, Уильям Джиок был удостоен в 1949 г. Нобелевской премии по химии.

В химии классическая термодинамика исследует химическое равновесие и вообще равновесные процессы. Однако уже в 20-е годы появились первые работы по термодинамике неравновесных процессов.

В 1929 г. на встрече скандинавских ученых в Копенгагене молодой американский исследователь Ларе Онсагер (норвежец по происхождению) сообщил о полученных им соотношениях, выражающих зависимость электропроводности, активности и некоторых других характеристик электролита от его концентрации (уравнения Онсагера). В 1931 г. в известном журнале *Physical Letters* им была опубликована статья, в которой рассматривались различные термодинамические процессы, такие, как перенос теплоты, диффузия, смешение, растворение веществ и т. д. Описывающие эти процессы уравнения имеют определенные коэффициенты, между которыми существует взаимозависимость. Это и есть теорема Онсагера — основа феноменологической термодинамики неравновесных процессов.

Работы Онсагера далеко опередили свое время. Лишь в конце 40-х годов начал проявляться интерес к термодинамике необратимых процессов, и это в значительной степени связано с исследованиями бельгийского ученого Ильи Пригожина.

Он родился в Москве в 1917 г., но вскоре семья переехала в Бельгию. Закончил Брюссельский университет и с 1947 г. заведует там кафедрой химической физики. В том же году он опубликовал свою первую монографию по термодинамике необратимых процессов, которая сыграла огромную роль в дальнейшем развитии этой области науки.

Пригожин выдвинул ряд оригинальных идей, в том числе принцип локального равновесия. Согласно этому принципу, в неравновесной системе могут быть области, находящиеся в квазиравновесном состоянии. Другое положение, получившее название теоремы Пригожина, гласит, что в стационарном состоянии при фиксированных внешних параметрах скорость произ-

водства энтропии в термодинамической системе минимальна. Этот вывод очень важен для биологии.

Принцип локального равновесия, теорема Пригожина и соотношение взаимности Онсагера положены в основу современной термодинамики необратимых процессов. Значение этой науки особенно возросло в 60-е годы. С учетом этого Ларе Онсагер был удостоен Нобелевской премии по химии в 1968 г., а его коллега Илья Пригожин стал лауреатом этой премии в 1977 г.

## ***Химическая связь***

В 1800 г. английский исследователь Уильям Николсон, сконструировав вместе с А. Карлейлем электрическую батарею, разложил воду с помощью электрического тока. Так впервые была продемонстрирована связь между химическими и электрическими взаимодействиями. Но только через столетие была создана удовлетворительная теория, описывающая природу химической связи.

Открытие того факта, что электрический ток может вызывать химические изменения, в начале XIX в. было поистине сенсацией. В 1819 г. известный шведский химик Йене Якоб Берцелиус использовал его в своей теории, которая утверждала, что в атомах различных элементов преобладает либо положительный, либо отрицательный электрический заряд и связь атомов в соединения обусловлена силами электростатического притяжения. Теория Берцелиуса была проста и казалась вполне логичной, однако вскоре появились данные, которые она не могла объяснить, и хорошая идея Берцелиуса была поставлена под сомнение. Трудности возникли при попытках объяснить, каким образом связываются одноименные атомы, в частности в двухатомных молекулах газов. Обнаружилось также, что атомы одних и тех же элементов в одних химических реакциях как бы имеют положительный электрический заряд, а в других — отрицательный. Главный удар был нанесен органической химией. Когда Берцелиус создавал свою теорию, этой науки, по существу, еще не было, и ее развитие привело к окончательному отказу от его идеи.

Как мы теперь знаем, шведский ученый фактически открыл один из видов химической связи, который через сто лет получил название ионной связи. Здесь особенно отчетливо проявляется электрический характер химической связи, поэтому-то она и была открыта раньше других. Электрическая природа остальных видов химической связи не столь очевидна; почти до самого конца XIX в. ученые предпочитали не высказываться на эту тему или ограничивались весьма туманными предположениями.

Открытие процесса электролиза положило начало электрохимии. Ее основой служит тот факт, что под действием электрического тока молекулы раствора химического соединения распадаются на ионы отдельных веществ,

входящих в состав соединения<sup>1</sup>. В 80-е годы прошлого века шведский ученый Сванте Август Аррениус доказал, что процесс разложения на ионы (так называемая электролитическая диссоциация) возможен и без воздействия электрического тока. Эти выводы были подкреплены исследованиями Вант-Гоффа осмотического давления: оно возникает, когда растворы различной концентрации разделены полупроницаемой мембраной, через которую проникают молекулы растворителя и не проникают молекулы растворенного вещества.

Первые измерения осмотического давления провел в 1877 г. Вильгельм Пфеффер, а вскоре Вант-Гофф дал объяснение этому процессу. Данные об осмотическом давлении имели большое значение для исследования атомов и молекул, так как позволили применить закон Авогадро к веществам, не находящимся в газообразном состоянии. Это дало возможность определять молекулярную массу растворенных соединений.

Однако теория Вант-Гоффа не «работала» в случае таких веществ, как сильные кислоты, щелочи и их соли. При измерении осмотического давления у этих веществ оказывалось значительно выше, чем следовало из предполагаемого числа молекул. Именно этот факт подтвердил, что молекулы раствора распадаются на ионы. За исследования по осмотическому давлению и химической динамике Якоб Вант-Гофф был первым удостоен в 1901 г. Нобелевской премии по химии. Однако этот ученый наиболее известен своими теориями пространственного строения молекул, которые положены в основу стереохимии.

Сванте Аррениус получил Нобелевскую премию по химии в 1903 г. за теорию электролитической диссоциации, которая объяснила электропроводность раствора и ее связь с химическим сродством элементов. Это означало как бы возврат к представлению об электрической природе сил, связывающих атомы, которое стало преобладающим в начале нашего столетия.

Сразу же после открытия электрона начали предприниматься попытки связать его с проблемой химической связи. Автором первой теории был сам Джозеф Джон Томсон; его идеи развил Йоханнес Штарк, который ввел понятие валентных электронов, связывая валентность элемента с числом электронов на периферии атомов. Планетарные модели атома, предложенные Резерфордом и Бором, сразу же были использованы Гильбертом Ньютоном Льюисом и Вальтером Косселем<sup>2</sup> для объяснения природы химических связей. Льюис выдвинул гипотезу электронных пар, которые становятся «общей собственностью» связанных атомов. Он развил положение о том, что наиболее устойчивые группировки характерны для внешних электронов атомов инертных газов. Их два у гелия и восемь — у остальных газов этой группы. У дру-

---

<sup>1</sup> Теорию электролиза разработал в 1805 г. прибалтийский ученый Теодор Гроттус. Основным постулатом теории была идея о полярности молекул, инициируемой электрическим током или возникающей при взаимной электризации атомов. Гроттус установил также, что свет, поглощенный веществом, может вызывать в нем химическую реакцию.

<sup>2</sup> В. Коссель — сын лауреата Нобелевской премии биохимика Альбрехта Косселя.

гих химических элементов число валентных электронов меньше, и они стремятся пополнить их число, чтобы образовать такую же конфигурацию, как у инертных газов. Согласно представлениям Косселя, атомы либо присоединяют, либо отдают электроны, приобретая при этом соответственно отрицательный или положительный заряд, в результате чего связываются в молекулы.

Льюис и Коссель были светилами в своей области, но их представления не совсем соответствовали новейшим достижениям физики. Следующий шаг в развитии теории химической связи был связан с применением идей квантовой теории. Первую попытку такого рода предприняли Фриц Лондон и Вальтер Гайтлер. В 1927 г. они опубликовали свои работы, положившие начало квантовой химии.

В соответствии с квантовыми представлениями уже нельзя считать, что электрон движется по определенной орбите. Это обусловлено соотношением неопределенностей Гейзенберга, в соответствии с которым координаты микрочастиц не могут быть точно определены. Поэтому вместо электронной орбиты следует говорить о своего рода электронном «облаке» — электрон как бы «размазан» в пространстве, и вероятность его нахождения в той или иной области характеризуется квадратом волновой функции.

В 30-е годы значительных успехов в квантово-механическом толковании химических связей добился американский ученый Лайнус Карл Полинг. Он развил и усовершенствовал так называемый метод атомных орбиталей, используя его для объяснения структуры сложных молекул. Свои идеи он изложил в известной монографии, посвященной химическим связям. Наибольшую известность получили опыты Полинга, касающиеся исследования атомной структуры молекул белков. Он проводил эти опыты в конце 40-х годов, а в 1954 г. был удостоен Нобелевской премии по химии за развитие теории химических связей и ее применение для исследования структуры молекул белков.

В то время как Гайтлер, Лондон, Полинг и другие ученые исследовали электронную структуру атома и применяли полученные результаты для объяснения химической связи, Роберт Малликен пошел обратным путем. Создав метод молекулярных орбиталей, он ввел представление о молекуле как о целостной системе, состоящей из нескольких положительных ядер, окруженных общими электронными «облаками». В сущности, оба таких подхода преследуют одну цель — найти максимально приближенное математическое описание конфигурации электронных структур в молекулах.

С самого начала была ясно, сколь большие возможности открывает использование квантово-механических представлений в химии, однако исключительная трудоемкость математических расчетов сдерживала развитие этого подхода. В 20—30-е годы теоретики произвели соответствующие вычисления для молекул водорода и гелия и на этом остановились, не имея возможности двигаться дальше. Брешь была пробита в конце 40-х годов с появлением ЭВМ. Пионером в проведении этих исследований был Роберт Малликен. Еще

в 50-е годы он предсказывал, что когда-нибудь наступит эра химиков-математиков. Сегодня, когда электроника достигла небывалого уровня, пророчество Малликена постепенно становится реальностью. С помощью ЭВМ моделируются все более сложные молекулы и исследуются их свойства.

Из экспериментов по изучению химического сродства, которые были проведены в прошлом веке, и успехов атомной физики возникла современная теория, связывающая в единое целое структуру молекул и химическую активность. От наивных представлений об атомах, цепляющихся друг за друга «крючками», ученые пришли к непрерывно меняющимся электронным конфигурациям, исследование которых позволяет понять и предсказать характер химического взаимодействия между молекулами.

Роберт Малликен, который за полвека своей деятельности внес исключительно большой вклад в развитие теории химической связи, был удостоен в 1966 г. Нобелевской премии по химии за фундаментальные исследования в этой области.

Развитие квантовой химии дало возможность по-новому подойти к проблеме химических реакций. Термодинамика, сыгравшая большую роль в этой области, описывает не отдельные микрообъекты, а системы, состоящие из очень большого числа частиц. Квантовая химия, рассматривающая отдельные молекулы и их электронные структуры, позволяет объяснить химические реакции на микроуровне. Эта теория ознаменовала новый этап в развитии химии.

Но и с появлением ЭВМ расчеты химических реакций по-прежнему порождали немало трудностей и ошибок. Тогда химики вынуждены были отказаться от строгих методов и ограничиться приближенными вычислениями. Хотя и в ущерб точности, это дало возможность глубже понять влияние электронной структуры молекул на механизм течения химических реакций. Японский ученый Кенити Фукуи предпринял в 1952 г. исследования такого рода, которые способствовали дальнейшему развитию метода молекулярных орбиталей.

Связывая способность молекул к реакции с ее электронным строением, этот ученый разработал метод индексов способности к реакции — представление о формировании переходного состояния, или активированного комплекса. Впоследствии, развивая дальше свои взгляды, Фукуи предложил теорию пограничных орбиталей.

Он первым указал, что основное значение для понимания хода химических реакций имеют самые внешние электроны и что в первом приближении теория может ограничиться только их рассмотрением. В 70-е годы японский ученый применил свои идеи к изучению каталитических реакций. Сегодня, с появлением мощных ЭВМ, приближенные методы Фукуи в известной степени стали достоянием истории. Однако современные точные методы вычислений лишь подтвердили глубокий смысл идей этого ученого и его большой вклад в развитие химии.

В начале 60-х годов приобрел известность метод вычисления электронных орбиталей молекул, предложенный молодым химиком Роальдом Хофманом. Впоследствии Хофман, работая вместе с известным химиком Робертом Бёрнсом Вудвордом, разработал правила сохранения орбитальной симметрии молекул при химических реакциях. Эти результаты были связаны с теорией пограничных орбиталей Фукуи. В последние годы Роальд Хофман занимается неорганической химией, с большим успехом применяя там свои идеи.

Научные результаты Кенити Фукуи и Роальда Хофмана сыграли большую роль в развитии химии. Их концепция об орбитальных взаимодействиях сегодня широко применяется в этой науке. Признанием крупных успехов двух исследователей явилось присуждение им в 1981 г. Нобелевской премии по химии за вклад в исследование механизма химических реакций.

В 1983 г. внимание научной общественности вновь было привлечено к этой области химии. Профессор Станфордского университета Генри Таубе был удостоен Нобелевской премии по химии за работы по исследованию механизма химических реакций с перенесением электронов, в частности при образовании комплексов металлов. Он стал сотым нобелевским лауреатом по химии.

В 60-е и 70-е годы Таубе с сотрудниками изучил множество химических реакций переноса электронов между комплексами переходных металлов в растворах.

Таубе выявил два механизма этого переноса. Впоследствии оказалось, что его опыты были упрощенной моделью различных процессов, протекающих при биохимических реакциях и окислительно-восстановительном катализе.

Особо интересным было приложение его работ к изучению образования комплексов молекулярного азота.

Такие комплексы в 1956 г. получил А. Е. Шилов. Подобные процессы, протекающие в некоторых микроорганизмах, привлекают внимание ученых, ибо их исследование даст возможность получать важные для растений соединения азота непосредственно из атмосферы.

Процессы с переносом электронов, к которым относятся и такие сложные явления, как фотосинтез и биологическое окисление (дыхание живых организмов), все больше интересуют ученых. Результаты, полученные Таубе, явились крупным вкладом в развитие биохимии и заслуженно принесли ему звание лауреата Нобелевской премии.

## ***Молекулярные структуры***

К середине XIX в. в органической химии было обнаружено довольно много соединений, которые, имея одинаковый состав, обладали различными химическими свойствами. Некоторые молекулы — изомеры — при одинаковом составе отличаются такими физическими характеристиками, как, например, поляризация света, проходящего через растворы, и т. д. Все это



наводило на мысль, что кроме химического состава молекулы должны характеризоваться и определенной пространственной структурой. Само понятие структуры введено в химию известным русским химиком Александром Михайловичем Бутлеровым, создавшим в 1861 г. теорию химического строения органических соединений и первым объяснившим явление изомерии.

И только более чем через 10 лет после этого возникла новая наука — стереохимия. Одним из ее основателей был Якоб Вант-Гофф. В 1874—1875 гг., в возрасте всего лишь 22 лет, он написал свою замечательную книгу «Химия в пространстве», где развил теорию пространственного размещения атомов в молекулах органических веществ (стереохимическая гипотеза). В то время ученый преподавал в ветеринарном училище, и некоторые его коллеги язвили, что не иначе как какой-нибудь «пегас» из конюшни училища подтолкнул его необузданную фантазию.

Стереохимическая гипотеза быстро прижилась в органической химии, и благодаря ей в XX в. были достигнуты большие успехи в описании структуры сложных органических веществ и биомолекул. Значительно медленнее эти представления проникали в неорганическую химию. Развитие этого процесса связано с именем швейцарского химика Альфреда Вернера. По своему значению его деятельность сравнима с работами Вант-Гоффа. Вернер не только побудил многих химиков заняться изучением структуры молекул неорганических соединений, но и создал так называемую координационную теорию комплексных соединений.

Выделение комплексных соединений в самостоятельную группу в известной мере условно, поскольку нельзя провести четкую грань между комплексными и обычными соединениями. В «комплексах» вокруг центрального атома группируются атомы, радикалы и даже целые молекулы в количестве большем, нежели можно предположить, исходя из валентности атома. Вернер объяснил это явление, предположив, что наряду с основными валентностями, которые он назвал первичными, существуют и так называемые дополнительные, или вторичные, валентности. Сегодня это хорошо объясняется с позиций представлений об электронных конфигурациях центрального атома.

Идеи Альфреда Вернера постепенно распространились в неорганическую химию и даже проникли в органическую. Своими исследованиями пространственной структуры молекул он углубил представления о химической связи. В 1913 г. за большие заслуги в развитии химической науки Альфред Вернер был удостоен Нобелевской премии по химии.

Работы Макса фон Лауэ, Уильяма Генри Брэгга, Уильяма Лоренса Брэгга и других ученых позволили создать мощный метод исследования структуры молекул с помощью рентгеновского излучения. Крупный вклад в эти исследования внес Петер Йозеф Дебай.

В 1916 г. совместно с Паулем Шеррером Дебай разработал метод исследования структуры вещества с помощью дифракции рентгеновских лучей. В отличие от предыдущих методов метод Дебая — Шеррера позволял исследовать вещества в порошкообразном состоянии, т. е. в виде очень мелких

кристаллов. В том же году Дебай вместе с Арнольдом Зомерфельдом применил квантово-механические представления для объяснения эффекта Зеемана (расщепления спектральных линий в магнитном поле) и ввел магнитное квантовое число.

Успехи в исследовании магнетизма побудили Дебая заняться Изучением магнитных дипольных моментов молекул. Состоящие из различных атомов, молекулы имеют несимметричные электронные оболочки, в силу чего (как целое) они электрически заряжены и подобны маленьким магнетикам. Например, в молекуле воды более крупный атом кислорода притягивает к себе электроны, в то время как у атома водорода накапливается положительный заряд. Именно это приводит к возникновению у молекулы воды магнитного дипольного момента.

Наряду с методом рентгеновской дифракции Петер Дебай стал широко применять для исследования структуры химических соединений электронные пучки. Это произошло после того, как было установлено, что элементарные частицы обладают также и волновыми свойствами, т. е. могут порождать такие «оптические» явления, как интерференция и дифракция. Метод электронной дифракции — один из самых мощных инструментов исследования в современной химии.

За большие заслуги и разносторонний вклад в исследование молекулярных структур с помощью магнитных дипольных моментов молекул и дифракции рентгеновских лучей и электронов Петер Дебай был удостоен в 1936 г. Нобелевской премии по химии.

Сорок лет спустя он получил вторую Нобелевскую премию по химии за исследование названными выше методами химических связей и структур. Одновременно с ним американский химик Уильям Нанн Липскомб был награжден за работы по изучению молекулярных структур и реакций, осуществленные в основном методом рентгеноструктурного анализа.

Он применил этот метод при низких температурах и исследовал простые кристаллы кислорода, азота, фтора и ряда других веществ, которые переходят в твердое состояние только при сильном охлаждении. Опираясь на полученные результаты, Липскомб приступил к изучению более сложных молекул. Его внимание привлекали гидриды бора — бороводороды (соединения этого элемента с водородом), которые считаются наиболее перспективным видом ракетного топлива. Исследование электронной структуры бороводородов позволило детально объяснить их свойства.

Постепенно Липскомб подошел к исследованиям биомолекул и сложным проблемам ферментативного катализа. По своему строению молекулы живой ткани неизмеримо сложнее молекул других веществ, изучаемых химией; это обусловлено прежде всего тем, что структура таких молекул должна обеспечивать оптимальные условия для протекания сложнейших реакций, которые осуществляются в живом организме. Исследование строения таких биомолекул, как гормоны, ферменты и нуклеиновые кислоты, принесло Нобелевскую премию не одному ученому. Липскомб был удостоен ее в 1976 г.

В середине прошлого века немецкий химик-органик Фридрих Август Кекуле разработал свою теорию строения органических соединений, введя понятие конституции молекул, т. е. их состава. Вскоре Вант-Гофф и Жозеф Ле Бель занялись изучением конфигурации молекул (т. е. пространственного строения молекул). А примерно через 70 лет в стереохимию был внесен не менее значительный вклад: в 1947 г. норвежский химик Одд Хассель создал теорию конформации органических молекул.

Еще в 30-е годы он предпринял исследования структуры циклогексана методом рентгеновской и электронной дифракции. Молекула циклогексана представляет собой кольцо из шести атомов углерода, которые прежде изображались структурными формулами в одной плоскости. Хассель показал, что это неправильное представление и что молекула циклогексана встречается в двух вариантах (конформациях); в форме лодки и в форме кресла. При комнатной температуре это соединение изменяет свою конформацию миллионы раз в секунду. Преобладает вариант «кресла»: в такой форме встречается 99% молекул. Исследования Хасселя показали, что органические молекулы являются довольно гибкими структурами. Углы валентностей сохраняются, но при этом происходит вращение различных групп атомов. Разумеется, это происходит с известными ограничениями, которые также были рассмотрены Хасселем.

Идеи конформационного анализа развивал английский химик Дерек Харолд Ричард Бартон. В 1950 г. вышла его знаменитая работа по строению ядра стероидов, которую иногда сравнивают по значению с книгой Вант-Гоффа, посвященной стереохимии. Бартон приобрел широкую известность своими трудами по конформационному анализу, фотохимическим превращениям и биосинтезу физиологически активных соединений.

За большой научный вклад Одд Хассель и Дерек Бартон были удостоены в 1969 г. Нобелевской премии по химии. Эти ученые продолжали активно работать над своими идеями, оказавшими столь большое влияние на теоретическую и прикладную химию.

Трудно вообразить, что в наше время еще возможно открыть принципиально новый тип химической структуры и связи. Но именно это сделали в 1951 г. Эрнст Отто Фишер из Высшей технической школы в Мюнхене и Джефри Уилкинсон, английский ученый, работавший в Гарвардском университете. Оба они занимались так называемыми элементоорганическими соединениями. Одновременно их внимание привлекла и недавно синтезированная молекула, строение которой пока не удавалось объяснить.

Молекула синтезированного в 1950 г. ферроцена состояла из двух пятиатомных углеродных колец и одного атома железа. Все попытки объяснить связь между ними выглядели очень искусственно и вызывали сомнения. Фишер и Уилкинсон высказали предположение, что ферроцен имеет структуру «сэндвича» — атом железа находится между углеродными кольцами. Связь различных частей молекулы осуществляется посредством взаимодействия

между металлическим атомом и электронными конфигурациями из десяти атомов углерода, которое направлено перпендикулярно плоскости колец.

С таким типом химической связи и структуры ученые столкнулись впервые. В 50-е годы Фишер, Уилкинсон и некоторые другие исследователи, работавшие в промышленных лабораториях, синтезировали новые вещества группы так называемых металлоорганических соединений. Исследование их структуры методами спектроскопии и ядерного магнитного резонанса подтвердило справедливость гипотезы Фишера и Уилкинсона.

За свое замечательное открытие Эрнст Отто Фишер и Джефри Уилкинсон были удостоены в 1973 г. Нобелевской премии по химии. Они являются немногими из счастливцев, которые смогли в свои молодые годы сделать оригинальное и принципиально новое открытие.

За исследование электронной структуры и геометрии молекул Нобелевская премия по химии за 1971 г. была присуждена канадскому ученому Герхарду Херцбергу. Он внес крупный вклад в изучение оптических спектров молекул и радикалов в широком диапазоне длин волн от жесткого ультрафиолета до инфракрасной области.

В лабораторных условиях Херцберг определил строение десятков молекул; его работы оказали большое влияние на развитие теории молекулярных спектров. Напомним, что спектр излучения любой молекулы определяется энергетическими переходами электронов. Таким образом, изучение спектров дает возможность исследовать электронные конфигурации и строение молекул. Молекулярные спектры очень сложны, и успех в этой области был достигнут лишь в последние десятилетия, когда для наблюдения стали применяться высокочувствительные спектрографы, а для обработки данных — быстросредствующие ЭВМ.

Особый интерес представляет исследование Херцбергом свободных радикалов. В нормальных условиях эти фрагменты молекул живут очень недолго: обычно они являются промежуточным продуктом, образующимся в ходе химических реакций. Однако в космическом пространстве радикалы — это нормальное состояние вещества. В огромных межзвездных газопылевых облаках невозможно существование обычных молекул. Жесткое ультрафиолетовое, рентгеновское и гамма-излучения, потоки заряженных частиц в космических лучах непрерывно бомбардируют атомы, вызывая их возбуждение. Встречаясь, возбужденные атомы пыли связываются в комплексы, которые также находятся в возбужденном состоянии и потому не могут превратиться в молекулы, а остаются в виде радикалов. Уже известно более 50 видов таких соединений, причем некоторые из них представляют собой углеродные цепи — основу органических молекул. Эти открытия, в которых принимал активное участие и Герхард Херцберг, много лет возглавлявший лабораторию спектроскопии в Йеркской астрономической обсерватории Чикагского университета, навели ученых на мысль, что органическое вещество возникло в космическом пространстве еще до образования планет Солнечной системы.

## ***Химическая кинетика***

Во второй половине XIX в. накопление экспериментальных данных привело к созданию теорий, касающихся скорости и протекания механизмов химических реакций. Представления об этих процессах получили особое развитие в работах Якоба Вант-Гоффа, Сванте Аррениуса и Вильгельма Фридриха Оствальда — трех гигантов науки конца прошлого века, имена которых значатся в числе первых среди лауреатов Нобелевской премии по химии.

В 1884 г. Вант-Гофф, обобщив накопленные знания, описал закономерности химических реакций с помощью простых уравнений. В частности, он установил, что скорость реакций возрастает с повышением температуры. Уравнение Вант-Гоффа, если его рассматривать на атомном и молекулярном уровнях, показывает, что с увеличением температуры атомы и молекулы движутся быстрее, а это означает, что при столкновениях их суммарная энергия достаточно велика, чтобы дать толчок химическому взаимодействию.

В 80-е годы прошлого века изучением закономерностей химических реакций занимался и Вильгельм Оствальд. Его работы были связаны с исследованием относительной активности различных кислот. С этой целью Оствальд производил измерения скорости химических реакций. Это привело его, с одной стороны, к изучению условий химического равновесия, а с другой — к работам по катализу.

Химическое равновесие внешне выглядит как прекращение реакции. По существу же равновесие означает, что наряду с реакцией взаимодействия (соединением веществ) происходит и обратный процесс — разложение конечного продукта. Теоретически все химические реакции можно рассматривать как обратимые. На практике же большинство из них необратимы. Одним из важных вопросов химической технологии является создание таких условий, при которых равновесие реакции смещается в направлении преимущественного образования продукта. Это достигается соответствующим изменением давления, температуры и т. д.

Другое направление, в котором активно работал Оствальд, — это катализ. Он установил стимулирующее действие некоторых ионов на скорость химических реакций и возродил, значительно углубив и развив их дальше, старые идеи Берцелиуса о катализе — явлении, которое давно было известно на практике. Сущность этого процесса состоит в ускорении взаимодействия между молекулами.

За большие успехи в изучении химического равновесия, скорости химических реакций и катализа Вильгельм Оствальд был удостоен в 1909 г. Нобелевской премии по химии.

Исследования в области химической кинетики поставили вопрос о механизме химических реакций. Если реакции протекают с умеренной скоростью, то это дает возможность исследовать все этапы взаимодействия и выделить промежуточные продукты. Однако реакции, протекающие очень быстро, долгое время не поддавались исследованию. Даже самые авторитетные уче-

ные ограничивались простейшим замечанием, что они протекают «неизмеримо быстро», и на этом ставили точку. Сама процедура определения скорости химической реакции и формирования промежуточных продуктов при каталитических методах довольно медленна: она отнимала время порядка нескольких секунд и минут. В 1923 г. английские исследователи Г. Хартридж и Ф. Г. У. Раутон создали аппаратуру, позволившую смешивать газообразные вещества с большой скоростью. Это дало возможность исследовать реакции, протекающие в течение тысячной доли секунды. Дальнейшие успехи в этой области связаны с развитием фотохимии.

Фотохимические реакции протекают исключительно быстро. Фотоны света резко нарушают химическое равновесие системы, вызывая новые реакции и создавая новые условия равновесия. Это можно установить спектроскопическими методами по вторичному излучению молекул. В 20-е годы одним из известных специалистов в этой области был английский ученый Роналд Джордж Рейфорд Норриш. Он хорошо понимал большие возможности фотохимии в исследовании химической кинетики, но, к сожалению, несовершенство техники того времени не позволяло по-настоящему использовать эти возможности.

В 1945 г. Корриш привлек к работе молодого сотрудника Джорджа Портера, специалиста по электронике, который во время второй мировой войны занимался радиолокацией. Год спустя Портеру пришла идея использовать для стимулирования фотохимических реакций сверхкороткие световые импульсы. Было создано нечто вроде «фотомолнии», которая позволяла получать мощность в 600 МВт (мегаватт) за одну миллионную долю секунды. Спектроскоп, с помощью которого проводилось исследование вторичного излучения молекул и радикалов, был дополнен фотоэлектронным множителем. Это устройство усиливало свет в десятки тысяч раз и давало возможность регистрировать отдельные фотоны.

Вооруженные столь мощной техникой, Норриш и Портер приступили к исследованиям чрезвычайно быстро протекающих реакций. Скоро они довели интервал исследования до миллиардных долей секунды (наносекунд). Сверхбыстрая спектроскопия оказалась исключительно ценным методом исследования механизмов химических реакций. Сейчас вместо «фотомолнии» Норриш и Портер используют лазеры в тысячи раз большей мощности.

К началу 50-х годов химии располагали методами исследования сравнительно медленных реакций (классическая химическая кинетика) и сверхбыстрых (спектроскопия). Пробел между ними был ликвидирован благодаря исследованиям Манфреда Эйгена из Гёттингенского университета.

В 1951 г. его коллеги, Конрад Тамм и Гюнтер Кунце, изучали поглощение ультразвука в морской воде. Выяснилось, что на некоторых частотах поглощение происходит значительно сильнее, нежели на других. Оказалось, что это связано с химическим составом морской воды. Продолжив исследования, Эйген установил, что поглощение вызывается в основном сульфатом магния, который поглощал ультразвук частотой в 100 кГц. Эксперименты показали,

что молекулы этого вещества сто тысяч раз в секунду разлагаются на ионы и восстанавливаются, чем и обусловлена частота поглощения ультразвука. Это открытие позволило разработать простой метод стимуляции быстрых изменений в молекулах.

Завершив исследования с ультразвуком, Манфред Эйген начал искать другие способы изучения химических реакций. В частности, он применил электрические импульсы высокого напряжения и получил интересные результаты. В период 1953—1963 гг. Эйген сконструировал множество различных приборов для исследования быстротекущих химических процессов. Обобщая свои исследования, он создал своеобразную «периодическую систему» реакций: в ней скорость взаимодействия связывается с радиусом ионов и величиной их электрического заряда.

Исследования Роналда Норриша, Джорджа Портера и Манфреда Эйгена, как и многих других ученых, обеспечили большой прогресс в изучении механизма химических реакций. За крупные достижения теоретического и методологического характера эти трое ученых были удостоены в 1967 г. Нобелевской премии по химии.

Еще в начале нашего столетия исследования фотохимических реакций привели к удивительному открытию. В 1913 г. известный химик Макс Боденштейн установил, что при взаимодействии водорода и хлора один поглощенный фотон света вызывает образование около ста тысяч молекул хлороводорода. Так были открыты цепные реакции. Через десять лет И. А. Кристиансен и Г. А. Крамере показали, что цепные реакции наблюдаются и при некоторых взаимодействиях, не связанных со светом. Они ввели также понятие разветвленных цепных реакций.

Понятие цепной реакции было впоследствии заимствовано физиками для описания ядерных процессов. По существу, в физике этот термин более известен, нежели в химии, так же как и термин «плазма», взятый из биологии.

В 1926 г. советские ученые Ю. Б. Харитон и З. Ф. Валта опубликовали результаты своих исследований реакций между парами фосфора и кислородом. Как при низком, так и при высоком давлении эта реакция не происходила. Но в интервале средних давлений происходил взрыв. Результат был настолько неожиданным, что некоторые специалисты считали его ошибочным. Правильное объяснение этому явлению дал советский химик Николай Николаевич Семенов. Он показал, что здесь, как и в ряде других случаев, наблюдается разветвленная цепная реакция. Примерно в то же время к подобным выводам пришел и английский ученый Сирил Норман Хиншелвуд.

Эти открытия были с энтузиазмом встречены в научных кругах. Одно время даже считалось, что все реакции являются цепными. В этой путанице навел порядок Хиншелвуд. Он открыл вещества, которые могут реагировать двойко. Теория цепных реакций в значительной степени была разработана Н. Н. Семеновым. В 1934 г. он написал монографию, которая была переведена на немецкий и английский языки и приобрела широкую известность. Советский ученый объяснил большое число явлений, происходящих при взрывных

реакциях и процессах горения. Эти исследования сыграли очень большую роль при разработке двигателей внутреннего сгорания и в других областях.

Открытие и исследование цепных реакций явилось большим успехом химической теории и практики. За свои работы академик Н. Н. Семенов дважды был удостоен Государственной премии СССР, он дважды Герой Социалистического труда, награжден многими правительственными наградами. Он избран иностранным членом Лондонского королевского общества и многих других академий мира. В 1956 г. Н. Н. Семенов за исследование цепных реакций был удостоен Нобелевской премии по химии.

Вместе с ним был награжден и Сирил Хиншелвуд, также внесший большой вклад в изучение цепных реакций. Английский ученый применил эти идеи в биохимии, в частности при исследовании бактериальной клетки и влияния на нее антибиотиков.

## ***Химический анализ***

Одной из основных задач химии является анализ веществ (определение их химического состава). Еще в древности были известны различные способы качественного анализа руд, особенно благородных металлов. Развитие аналитических методов в химии тесно связано с развитием самой этой науки, потому что состав соединений определяется с помощью различных специфических реакций, большинство из которых было открыто совершенно случайно.

Значительным этапом в развитии химического анализа явилось открытие и выделение в чистом виде химических элементов. Некоторые из них были известны с глубокой древности, другие удалось выделить и исследовать лишь благодаря созданию более совершенных экспериментальных методов. Огромных успехов эта область химии достигла на рубеже XVIII—XIX веков. Менее чем за столетие были открыты и выделены в чистом виде все стабильные химические элементы. Единственное исключение составляли благородные газы, которые в силу своей химической инертности были открыты лишь с помощью физических методов, а также элемент фтор, который — хотя он и был издавна известен — никак не удавалось получить в чистом виде.

Еще в начале XVI в. Георг Агрикола (Бауэр) описал минерал, который легко плавится; он назвал его «флюор» (что в переводе с латыни значит «текучий»). В этом минерале, называемом сегодня флюоритом (плавиковым шпатом), немецкий химик Андреас Сигизмунд Маргграф и швед Карл Вильгельм Шееле открыли неизвестное вещество, обладающее исключительной химической активностью. В 1810 г. Анри Ампер — вслед за Агриколой — назвал новый элемент флюором, но в 1816 г. переименовал его во фтор (от греческого «фторос», что значит «разрушительный»).

Длительное время фтор не удавалось выделить в чистом виде. Лишь в 1886 г. французский химик Анри Муассан сконструировал специальный аппарат, в котором получил чистый фтор электролизом плавиковой кислоты.



Таким образом, было положено начало систематическому изучению этого элемента и его соединений.

В 1892 г. Муассан построил еще один аппарат — электродуговую печь, с помощью которой провел интересные исследования свойств веществ. Это устройство, в котором создавались исключительно высокие температуры, состояло из двух известковых блоков, выдолбленных внутри так, чтобы было место для тигля. Через два отверстия вставлялись графитовые электроды, и при пропускании электрического тока температура в дуге достигала 3500°C. Электродуга Муассана дала возможность получить и исследовать большое число различных соединений.

В 1906 г. один из членов Нобелевского комитета по химии, ознакомившись с работой Муассана в Парижском университете, поделился впечатлениями со своими коллегами. Как раз в это время Нобелевский комитет по химии обсуждал кандидатуру Дмитрия Ивановича Менделеева, одного из известнейших химиков XIX в. После сообщения о работе Муассана мнения шведских академиков разделились. Все, безусловно, признавали, что как ученый Менделеев стоит несравненно выше. Его открытие, однако, было сделано несколько десятилетий назад, а устав Нобелевского фонда, как известно, предусматривал награждение прежде всего молодых перспективных исследователей. Из десяти членов химической секции Шведской академии четыре проголосовали за Менделеева, пять за Муассана и один воздержался. Так был определен лауреат Нобелевской премии по химии за 1906 г. — им стал профессор Анри Муассан из Парижа.

Аналитическая химия, всегда имевшая важное значение для практики, достигла небывалых успехов в наше время, отмеченное бурным развитием химической промышленности. Основное направление работ связано с созданием специализированных аппаратов для исследования различных соединений. Сегодня процессы анализа в значительной степени автоматизированы, что освобождает человека от участия в трудоемких экспериментах и сложных технологических процессах. К числу таких аппаратов, нашедших широкое применение как в научных лабораториях, так и в промышленности, относится полярограф, сконструированный в 1922 г. чехословацким ученым Ярославом Гейровским.

Это устройство позволяет определять состав того или иного соединения, подвергая электролизу его раствор. Электрически заряженные ионы различных веществ в зависимости от их строения по-разному притягиваются электродами. Изменение величины напряжения, приложенного к электродам, вызывало изменение силы тока, проходящего через раствор. Изучая полученные вольт-амперные кривые, называемые полярограммами, можно судить о составе исследуемого соединения. В ряде случаев удается идентифицировать и определять концентрацию нескольких соединений одновременно.

Первоначально полярографии не уделяли особого внимания, этим методом пользовалось лишь считанное число специалистов. В конце 20-х — начале 30-х годов Гейровский настойчиво пропагандировал свой метод, высту-

пая с лекциями в Сорбонне, в ряде университетов США и Советского Союза. Постепенно химики — а затем II технологи — постигли преимущества полярографии, которая давала возможность автоматизировать процессы анализа, и этот метод получил широкое распространение. В 1950 г. в Праге был основан Институт полярографии, директором которого, естественно, стал профессор Гейровский. В 1959 г., через 37 лет после создания метода полярографии, его значение для химии было наконец по-настоящему оценено, и Нобелевский комитет по химии принял решение присудить премию чехословацкому ученому за его большие заслуги в развитии и совершенствовании методов химического анализа, выразившиеся в создании полярографии.

В первой половине XIX в. возникла и обособилась в самостоятельную науку органическая химия. С самого начала главным ее направлением было получение в чистом виде и исследование веществ, входящих в состав живых организмов. Постепенно, по мере накопления знаний и опыта, развивались методы анализа природных органических соединений. Эти вещества обычно встречаются в незначительных количествах, поэтому для их исследования необходимы специальные методы микроанализа. Больших успехов в этой области достиг австрийский химик Фриц Прегль. Впоследствии его метод был распространен и на неорганические вещества.

В начале нашего столетия методы анализа были столь несовершенны, что для проведения исследования вещества требовалось в количестве не менее нескольких десятых долей грамма. Фриц Прегль разработал специальную аппаратуру, которая повысила чувствительность эксперимента более чем в 50 раз: теперь для исследования можно было ограничиться образцом в тысячные доли грамма. Метод Прегля позволяет производить количественный анализ содержания углерода, водорода, азота, серы и других элементов, входящих в состав органических соединений. При этом определяются и функциональные группы молекул, участвующих в специфических реакциях.

Метод количественного микроанализа органических соединений, созданный австрийским ученым, создал предпосылки для быстрого развития исследований гормонов, витаминов и других важных биологически активных веществ. Определение состава этих веществ позволило осуществить синтез многих из таких соединений. В 20-е годы исследования подобного рода получили широкое распространение, и это привело Нобелевский комитет по химии к решению присудить премию в 1923 г. Фрицу Преглю за создание метода количественного микроанализа органических молекул.

## ***Химия в двух измерениях***

В начале XX в., когда физики благодаря теориям Эйнштейна «овладевали» четырехмерным пространством, молодой американский ученый занялся изучением поведения атомов и молекул в двумерном пространстве. Это был Ирвинг Ленгмюр.

В 1909 г. во время летних каникул этот 28-летний преподаватель физики довольно случайно попал в лабораторию вновь созданной компании «Дженерал электрик» в Скенектади. Проводившиеся там лабораторные исследования увлекли его. С тех пор непрерывные кропотливые эксперименты стали его главным призванием.

В то время перед инженерами и экспериментаторами особенно остро стоял вопрос об усовершенствовании лампы накаливания. Ленгмюр провел серию экспериментов, желая проверить, в какой степени наличие газов в колбе влияет на свечение вольфрамовой нити. С помощью прецизионной аппаратуры он установил, что в лампе, несмотря на созданный там вакуум, накапливаются водяные пары. Вскоре он выяснил, что источником паров служит тонкий мономолекулярный слой воды, который остается на внутренней поверхности стеклянной колбы при выкачивании воздуха.

Ирвинг Ленгмюр предложил способ удаления воды из стеклянных колб. Однако самый важный итог этих исследований состоял в том, что ученый очень заинтересовался химическими явлениями, происходящими на поверхности веществ, и наряду с практической работой занялся теоретическими исследованиями, которые в итоге привели к интересным открытиям.

Некоторые процессы, происходящие на поверхности твердых тел и жидкостей, были известны давно. В частности, было исследовано поверхностное натяжение жидкостей; его объяснили взаимодействием молекул. Американский ученый Джозайя Уиллард Гиббс разработал на этой основе теорию адсорбции (поглощения вещества из газовой или жидкой среды поверхностным слоем твердого тела или жидкости). Ленгмюр разработал совершенно новую теорию в области химии поверхностных явлений. Он связал эти явления с ненасыщенными валентностями атомов. Когда атом находится внутри вещества, он со всех сторон окружен другими атомами. На поверхности же он связан только с атомами, лежащими внутри, а над ним находится свободное пространство. В результате часть валентностей атома остается незаполненной, пока не адсорбируется какая-нибудь молекула. Насколько значительны эти силы притяжения, говорит хотя бы такой факт: чтобы удалить молекулы воды, прилипшие к внутренней поверхности колбы лампы накаливания, колбу приходилось длительное время нагревать при высокой температуре.

Теория Ленгмюра, объяснявшая адсорбцию как проявление ненасыщенных валентных связей, явилось крупным достижением. За ее создание Ирвинг Ленгмюр был удостоен в 1932 г. Нобелевской премии по химии. Выводы этого ученого, касающиеся химии поверхностных явлений, были подтверждены такими мощными методами, как рентгеновская и электронная дифракция. Идеи Ленгмюра нашли применение в гетерогенном катализе» где в качестве катализатора обычно используется твердое вещество и реакции происходят на его поверхности, при этом оно играет роль адсорбента. Теория поверхностной адсорбции оказала благоприятное влияние и на развитие тех-

ники, позволив выяснить механизм действия смазки и флотационных процессов при обогащении руд.

На явлении адсорбции основан ряд экспериментальных методов в химии. В 1903 г. русский ученый Михаил Семенович Цвет, ботаник из Варшавского университета, использовал угольные фильтры и другие пористые вещества для разделения растительных пигментов. Он установил, что составные части смеси проходят через фильтр с различной скоростью и адсорбируются на разных его участках. Таким образом, зеленый растительный пигмент разделяется на различные виды хлорофилла и другие составляющие его соединения, образуя слои различной окраски. Этот метод, получивший название хроматографии, в 40-х годах стал широко использоваться в биохимии. По мнению большинства ученых, М. С. Цвет непременно получил бы Нобелевскую премию за это открытие, если бы не его преждевременная смерть в 1919 г.

Методы разделения молекул на основе их физико-химических свойств были в дальнейшем усовершенствованы шведским биохимиком Арне Тиселиусом, учеником Теодора Сведберга. Тиселиус распространил эти методы на бесцветные вещества, а также осуществил количественный анализ компонентов сложных растворов.

Вследствие своих больших размеров биомолекулы образуют растворы типа коллоидов. Тиселиус решил воспользоваться для их исследования методом электрофореза, который позволял разделить различные частицы в соответствии с их электрическим зарядом и размерами.

За свои разработки методов электрофоретического и адсорбционно-хроматографического анализа для исследования биополимеров Арне Тиселиус был удостоен в 1948 г. Нобелевской премии по химии. Четыре года спустя Нобелевская премия по химии была присуждена за дальнейшее усовершенствование биохимических методов анализа. На сей раз лауреатами стали Арчер Джон Портер Мартин и Ричард Лоренс Миллингтон Синг, награжденные за создание метода распределительной хроматографии, а главное — за теорию хроматографических процессов.

Принцип хроматографии довольно прост. Если капля какого-либо раствора попадает на фильтровальную бумагу, образовавшееся пятно постепенно расплывается; при этом некоторые из компонентов «отстают», так как их молекулы с большим трудом проходят через микрокапилляры фильтра. Чтобы исследуемые вещества распределялись в соответствии с их растворимостью и их можно было бы максимально точно идентифицировать, использовали соответствующие растворители.

Создание в 1939 г. метода распределительной хроматографии и особенно (в 1944 г.) метода хроматографии на бумаге оказалось исключительно ценным для современной биохимии. Оба метода помогли выяснить структуру многих сложных биомолекул.

Развитие экспериментальных методов, связанных с адсорбционным анализом,— это лишь часть химии поверхностных явлений. Кажется, природа

отдает предпочтение реакциям в двумерном пространстве. Действительно, два атома значительно легче встречаются и вступают в реакцию на поверхности, нежели в объеме.

В 1926 г. ученые Шведской королевской академии наук продемонстрировали исключительное единомыслие. Нобелевские премии по физике и химии были присуждены ученым, занимавшимся исследованием коллоидов. Эти исследования, представлявшие для химии чисто теоретический интерес, способствовали вместе с тем выяснению атомно-молекулярного строения вещества и, кроме того, заложили основы метода, который сыграл важную роль в исследовании живой клетки.

Коллоиды давно известны в химии. Еще Парацельс (Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогейгейм) говорил об *аурум потабиле* (золотом напитке), который в сущности есть не что иное, как коллоидный раствор золота. В XVII—XVIII вв. исследователи наблюдали свертывание и коагуляцию белковых и других растворов. В XIX в. коллоидами занимались Берцелиус, Фарадей и другие крупные ученые. В 1861 г. английский химик Томас Грэм ввел термин «коллоид» (от греческого «кола», что значит «клей»). Он вообще делил вещества на две группы: кристаллоиды и коллоиды. Согласно представлениям Грэма, кристаллоиды образуют обычные растворы, а коллоиды — коллоидные растворы, которые характеризуются малой устойчивостью, склонностью к образованию гелей, низким осмотическим давлением и т. д. Эта теория оказалась ошибочной, и к правильным представлениям о коллоидах пришли лишь в конце прошлого века благодаря исследованиям ряда ученых, среди которых особо следует отметить австрийского ученого Рихарда Зигмонди (Жигмонди). Он первым выяснил гетерогенную природу коллоидных растворов.

В 1898 г. Зигмонди разработал новую методику получения коллоидных растворов, а в 1903 г. вместе с Генрихом Фридрихом Вильгельмом Зидентопфом на заводах фирмы Карла Цейса в Йене создал так называемый ультрамикроскоп. В этом оптическом приборе объекты освещаются со стороны и наблюдаются на темном поле. Благодаря специальному способу освещения увеличение микроскопа значительно возрастает, что дает возможность наблюдать мельчайшие частицы коллоидов. С помощью ультрамикроскопа Зигмонди провел обширные исследования коллоидных частиц и произвел их классификацию. Большое увеличение позволяло исследовать движение частиц и процессы их соединения, выпадения в осадок и т. д.

В начале нашего века Зигмонди и некоторые другие ученые использовали ультрамикроскоп для исследования броуновского движения. Это явление было открыто в 1827 г. шотландским ботаником Робертом Броуном, в честь которого и получило свое название. Наблюдая в микроскоп движение цветочной пыльцы, взвешенной в воде, Броун заметил, что частички пыльцы без какой-либо видимой причины движутся хаотично. Долгое время никто не отдавал себе отчета в том, насколько глубокий смысл имеет это наблюдение,

и лишь в начале XX в., после работ Альберта Эйнштейна, Мариана Смолуховского и Жана Батиста Перрена, это явление получило объяснение.

Математическая теория броуновского движения была разработана в 1905 г. А. Эйнштейном. В основу ее положена кинетическая теория газов. Движение коллоидных частиц вызывается тепловым движением молекул жидкости, с которыми они соударяются. Таким образом, теория давала возможность косвенным способом — путем исследования коллоидных частиц — изучать движение самих молекул. Известный французский физик Жан Перрен собрал большое количество экспериментальных данных, исследуя с помощью ультрамикроскопа не только горизонтальное движение частиц (что делал еще Броун), но и распределение их по вертикали. Несмотря на действие силы тяжести, коллоидные частицы не падают на дно, а остаются рассеянными в жидкости, причем плотность их распределения уменьшается снизу вверх. Броуновское движение и седиментационное равновесие эмульсий дали Жану Перрену возможность определить число молекул в данном объеме жидкости. В начале века, когда некоторые даже крупные химики по-прежнему считали атомы и молекулы не реальными физическими объектами, а лишь удобной абстракцией, открытие Перрена сыграло важную роль.

Жан Перрен выполнил много оригинальных новаторских исследований. Он изучал катодные лучи и показал, что они представляют собой поток отрицательно заряженных частиц, занимался исследованием рентгеновских лучей и радиоактивности; в 1901 г. он предложил планетарную модель атома. Случилось, однако, так, что в истории науки Перрен известен прежде всего своими исследованиями броуновского движения. В то время как другие ученые использовали для изучения строения вещества вакуумные трубки и радиоактивные препараты, он достиг той же цели простейшими средствами, что, безусловно, служит важнейшим доказательством его таланта.

Третьим ученым, внесшим большой вклад в исследование коллоидов, был шведский химик Теодор Сведберг. В 1906 г., занимаясь изучением броуновского движения, он с помощью ультрамикроскопа сфотографировал следы коллоидных частиц и получил экспериментальные данные, подтверждающие теорию броуновского движения А. Эйнштейна и М. Смолуховского. Результаты Сведберга были настолько убедительны, что даже Оствальд, который упорно отказывался признать существование атомов, вынужден был изменить свое мнение. Самым крупным достижением Сведберга является, однако, изобретение ультрацентрифуги.

Опыты Перрена показали, что, несмотря на действие земного притяжения, коллоидные частицы остаются в растворе во взвешенном состоянии. Чтобы вызвать их осаждение, Сведберг решил просто увеличить силу тяготения. Аппарат, необходимый для этой цели, существовал давно — это центрифуга. Однако создаваемые ею центробежные силы были недостаточны для осаждения мельчайших коллоидных частиц. В 1922 г. Сведберг сконструировал центрифугу, которая, делая 10 000 оборотов в минуту, создавала

ускорение, в 5000 раз превышающее ускорение силы тяжести. Это значит, что частица осаждается так, словно ее масса в 5000 раз больше реальной.

Важное значение ультрацентрифуги химики оценили довольно быстро, но по-настоящему незаменимой она оказалась в биохимии. По своим размерам макромолекулы близки к мельчайшим коллоидным частицам. Молекулярные комплексы и клеточные микроструктуры также можно превратить в коллоидный раствор. В результате ультрацентрифуга стала незаменимым инструментом для исследования компонентов живой клетки.

Деятельность Рихарда Зигмонди, Жана Перрена и Теодора Сведберга, трех ученых, создавших современную коллоидную химию, была по достоинству оценена Нобелевским комитетом по физике и химии. Р. Зигмонди получил Нобелевскую премию за 1925 г. за вклад в исследование природы коллоидных растворов и созданные им с этой целью методы. Премии по химии за 1926 г. был удостоен Т. Сведберг за работу над дисперсными системами. Премия по физике была присуждена Ж. Перрену за открытие седиментационного равновесия эмульсий, что послужило одним из доказательств существования молекул.

---

**Источник:** Чолаков В. Нобелевские премии. Ученые и открытия: Пер. с болг. / Под ред. и с предисл. А.Н. Шамина. — М.: Мир, 1986. — 386с.