

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

ПИОНЕР ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ СМЕРТИ НИКОЛАЯ НИКОЛАЕВИЧА БЕКЕТОВА)*

© 2011 Н. О. Мчедлов-Петросян

Если химическое сродство есть нечто самостоятельное и присущее материи, то, спрашивается, какими свойствами этой материи обуславливается качество и количество сродства?

Н. Н. Бекетов, 1879

Харьковский университет гордится тем, что первый в мире курс физической химии читался в Харьковском университете еще в 1865 году и лишь затем, спустя примерно 20 лет, вошел в программу университетов Западной Европы и Америки.

Н. А. Измайлов, 1952

«ФИЗИКО-ХИМИЯ» НИКОЛАЯ БЕКЕТОВА И СУДЬБА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Привычному словосочетанию «физическая химия» можно дать различные толкования. Так, в Химической Энциклопедии читаем: «Физическая химия – наука об общих законах, определяющих строение и химические превращения веществ при различных внешних условиях». Учитывая, что химические реакции всегда связаны с разнообразными физическими процессами, можно сказать, что физическая химия изучает взаимосвязь химических и сопровождающих их физических явлений. Можно также утверждать, что эта наука объясняет закономерности химических процессов с привлечением положений физики.

В 1752-1754 годах Михайло Ломоносов читал студентам Императорской Санкт-Петербургской Академии наук** курс «Введение в истинную физическую химию». Он разработал также «План к курсу физической химии» и программу экспериментальных работ, определяя эту науку как «объясняющую на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях».

Физическая химия сформировалась в её современном виде трудами многих ученых – Бунзена, Клаузиуса, Кирхгофа, Фарадея, Девиля, Берглю, Менделеева, Меншуткина, Гульдберга, Вааге, Гельмгольца, Гиббса, Беккереля, Вант-Гоффа, Оствальда, Аррениуса, Нернста и других.

Почетное место в этом ряду принадлежит также и Бекетову.

Само по себе словосочетание «физическая химия» встречалось даже у алхимиков, не говоря уже о химиках 18-19 столетий. Но только Николай Николаевич Бекетов первым в мире ввел физическую химию как отдельную дисциплину в университетскую программу и прочел первый курс физической химии («физико-химии») через 100 лет после смерти Ломоносова, в 1865 году в Харьковском университете.

* Перепечатано в переводе с украинского языка из журнала «Світосгляд» (2010 г., № 5) с небольшими дополнениями и уточнениями. Автор выражает благодарность Редакции журнала «Світосгляд» за решение на публикацию.

** Или, точнее, студентам Академического университета. Ректором этого университета Ломоносов был с 1758 года до своей смерти в 1765 году, после чего данное учебное заведение прекратило свое существование.



Рис. 1. Бекетов в 1856-1859 г.

* * *

В мае 1864 года Николай Бекетов, исполняющий обязанности ординарного профессора по кафедре химии в Императорском Харьковском университете, вошел в физико-математический факультет с рапортом. Указывая на тесную связь химии с физикой, он рекомендовал факультету ходатайствовать перед Министерством народного просвещения об устройстве при факультете, кроме существующих математического и естественного отделений, еще третьего – «отделе-

ния физико-химических наук».

В своем докладе на заседании Совета факультета Бекетов, в частности, говорил: «По своей цели – изучения общих свойств и строения материи, по своему исключительно опытному методу, наконец, по литературе, физика и химия вполне отделяются от так называемых естественных наук. С другой стороны, связь между химией и физикой с каждым днем увеличивается...».

Либеральный устав 1863 года предоставлял университету самому решать вопросы внутреннего устройства, что позволило уже в конце 1864 года создать в Харьковском университете физико-химическое отделение (или физико-химический разряд).

Программа обучения химиков на физико-химическом отделении была существенно пополнена математическими и физическими дисциплинами, а курс «физико-химии» сопровождался практикумом, причем в химической лаборатории было оборудовано 18 рабочих мест.

Выпускниками отделения стали такие известные химики и физики, как А.П. Эльтеков, Ф.М. Флавицкий, А.К. Погорелко, Н.А. Чернай, И.П. Осипов, Н.Д. Пильчиков, Е.Л. Зубашев, В.Ф. Тимофеев, Д.П. Турбаба и другие.

Учебник Бекетова «Физико-химия» увидел свет в 1886 году. Еще раньше, в 1875 году, были изданы литографическим способом его лекции по неорганической химии.

В лекциях по физической химии Бекетов рассматривал свойства газов, жидкостей и твердых тел, связь между физическими свойствами и химическим составом, спектры простых тел и соединений, термодинамику и термохимию, электрохимию и фотохимию.

В 1872 году при его активном участии при университете было создано Общество опытных наук, состоящее из двух секций – физико-химической и медицинской. Физико-химическая секция в дальнейшем преобразовалась в Общество физико-химических наук при Харьковском университете, которое Бекетов возглавлял до 1886 года.

К сожалению, в 1884 году новый университетский устав вновь ликвидировал университетскую автономию. Физико-математический факультет был разделен на два отделения, физико-математическое и естественное, физико-химическое отделение было упразднено (последний выпуск состоялся в 1887 году), и объем преподавания химии сократился.

Часто основоположником физической химии в ее современном виде считают Вильгельма Оствальда, но в 1865 году ему было всего лишь 12 лет. Оствальд начал издавать журнал *Zeitschrift für physikalische Chemie* и организовал в Лейпцигском университете мощный физико-химический центр только в 1887 году, по иронии судьбы – в год ликвидации в Харькове физико-химического отделения.



Рис. 2. Обложка учебника



Рис. 3. Последний выпуск физико-химического разряда – 1887 год

В те времена физическая химия называлась также общей химией либо теоретической химией. Так, книга Оствальда “Grundriss der allgemeinen Chemie” была издана на русском языке в 1911 году (год смерти Н. Н. Бекетова ...) в переводе приват-доцента коллоидной химии Петербургского университета П. П. фон Веймарна под названием «Основы физической химии».

После переезда Бекетова в Петербург и он сам, и харьковские ученые неоднократно пытались возродить физико-химическое отделение, но все попытки были отклонены Министерством просвещения. Возможно, это послужило толчком для временного переезда Владимира Федоровича Тимофеева в Киев, где он в 1901 году сумел организовать кафедру физической химии в только что созданном Политехническом институте (в 2001 году эта кафедра отметила свое столетие, на праздновании которого довелось присутствовать и автору этих строк).

А в Харьковском университете кафедра физической химии была официально создана только в советский период; назовем здесь лишь имена таких известных химиков, как Г.Е. Тимофеев, Г.Е. Мухин, И.Н. Францевич, С.С. Уразовский, Е.Н. Гапон и Н.А. Измайлов.

ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ

Николай Николаевич Бекетов родился в ночь с 31 декабря 1826 года на 1 января 1827 года (или с 12 на 13 января 1827 года по новому стилю) в деревне Алферьевка (впоследствии – Новая Бекетовка) Пензенской губернии в семье морского офицера Николая Алексеевича Бекетова. После домашнего обучения Николай Бекетов окончил 1-ю Санкт-Петербургскую гимназию, затем поступил на отделение естественных наук философского факультета Санкт-Петербургского университета в 1844 году, а в дальнейшем перевелся в Казанский университет. Окончив его в 1849 году, Н.Н. Бекетов после возвращения в Петербург работает некоторое время в Медико-хирургической академии. В 1853 году защитил магистерскую диссертацию; в 1853-1855 годах Бекетов – ассистент кафедры химии и технологии Санкт-Петербургского университета.

В июле 1855 года Бекетов был назначен экстраординарным профессором Харьковского университета. Кафедра химии в тот момент находилась в неважном состоянии; хуже всего было то, что практических занятий со студентами не проводилось. Двадцативосьмилетний Николай Бекетов предпринял все возможное для исправления положения. В лаборатории стали проводиться работы как сугубо учебные (подготовка демонстрационных опытов, практические занятия студентов), так и научно-исследовательские.

В мае 1858 года Бекетов получил заграничную научную командировку сроком на 15 месяцев в Великобританию, Францию и Германию. Он познакомился с такими выдающимися учеными, как Митчерлих, Велер, Копп, Бунзен, Кекуле, Мариньяк, Девиль, Берглю, Кагур, Дюма, Вюрц, Бальяр, Рено, Вильямсон, Франкленд, Гофман, Броди. Во Франции он был представлен Парижскому химическому обществу и избран его членом. В Париже Бекетов закупил «разных инструментов и материалов» для лаборатории Харьковского университета на выделенную университетом сумму в 1000 франков.

Эта командировка сыграла, безусловно, огромную роль в дальнейшем формировании Бекетова как ученого.

В 1861 году Николай Николаевич женился на Елене Карловне Мильгоф.

28 марта 1865 года на заседании физико-математического факультета Харьковского университета состоялась успешная защита докторской диссертации Бекетова «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими». В том же году он становится ординарным профессором Императорского Харьковского университета.



Рис. 4. Старое здание университета; кабинет и лаборатория Бекетова были расположены в нижнем этаже северной части здания (на фотографии – справа)

В 1877 году по представлению Н.Н. Зинина и А.М. Бутлерова профессор Н.Н. Бекетов был избран членом-корреспондентом Императорской Санкт-Петербургской Академии наук.

В конце 1886 года Н.Н. Бекетов избирается академиком. Этим заканчивается тридцатидвух-летний харьковский период деятельности ученого и начинается двадцатипятилетний, также очень насыщенный, петербургский период. Он переезжает в столицу; местом его работы становится Химическая лаборатория Академии. Одновременно он с 1887 по 1889 г.г. обучает химии Наследника Цесаревича (будущего Императора Николая II). В период с 1889 по 1911 годы пять раз становился Президентом Русского физико-химического общества.

Умер Н.Н. Бекетов 30 ноября (13 декабря) 1911 года в Петербурге. По словам почетного академика И. А. Каблукова, «имя Н. Н. Бекетова наряду с именами Д. И. Менделеева и А. М. Бутлерова будет занесено золотыми буквами в историю науки в России».

Научная деятельность Бекетова продолжалась более 60 лет. Застав в студенческие годы еще отголоски борьбы с теорией флогистона, Бекетов в старости успел принять участие в обсуждении проблемы радиоактивности, опубликовав с 1903 по 1909 годы четыре статьи, посвященные свойствам радия*.

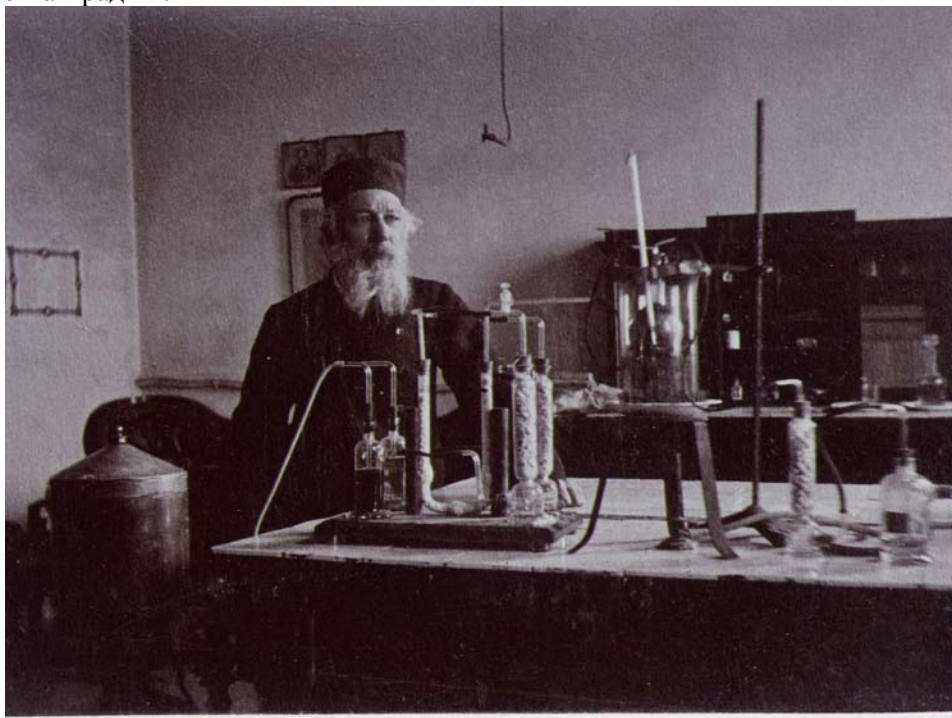


Рис. 5. Бекетов в лаборатории, 1879 (?)

Большая часть научных работ Бекетова была посвящена вопросу, который заинтересовал его еще в молодости и которым он продолжал заниматься до конца жизни. Это был вопрос о химическом средстве.

В ПОИСКАХ РАЗГАДКИ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА

Само понятие «химического средства» пришло из стародавних времен, и в него в разные времена вкладывался несколько различных смысл. Средство можно понимать как реакционную способность. Сейчас принято количественной мерой химического средства в общем случае считать изменение энергии Гиббса при химической реакции; более подробное и строгое определение можно найти в учебниках по физической химии.

Бекетов под химическим средством понимал «только те особенные химические свойства, которые в известной степени независимы от внешних условий и вместе с ними определяют направление химической реакции».

Проводя свои экспериментальные и теоретические исследования, Бекетов существенно прояснил целый ряд важнейших вопросов физической химии, главным из которых является поня-

* А последней печатной работой Н. Н. Бекетова был некролог Я. Г. Вант-Гоффа (первого Нобелевского лауреата по химии), опубликованный в 1911 году в Известиях Императорской Академии наук.

тие о химическом равновесии. Им было показано, что обратимость является фундаментальным свойством химического процесса. Было обосновано включение водорода в «восстановительный» («вытеснительный») ряд металлов и определено его место в этом ряду, открыто явление алюминотермии, выполнены важные термохимические исследования, впервые были получены безводные оксиды щелочных металлов и описаны их физико-химические свойства.

При этом ученый никогда не ограничивался только экспериментальными фактами, да и сами факты добывал почти исключительно ради далеко идущих обобщений. Так, изучение прочности соединений металлов с неметаллами привело к формулировке «правила равенства паев», а для объяснения связи между плотностью элементов и их способностью вытеснять друг друга из соединений была предложена модель, вводящая в рассмотрение межатомные расстояния.

Когда молодой Николай Бекетов начинал свой путь в науке, химики занимались прежде всего органическим синтезом, который представлялся бескрайним нераспаханным полем: открытия следовали одно за другим.

Первые исследования Бекетова, выполненные под руководством выдающегося химика Зинина (тоже Николая Николаевича), также были посвящены органике: дипломная работа называлась «Рассуждение о действии возвышенной температуры на органические соединения» (1849), а магистерская диссертация – «О некоторых новых случаях сочетания и общие замечания об этих явлениях» (1853). В частности, в 1852 году он синтезировал соединения нового класса – уреиды (бензуреид и ацетуреид). Исследуя образование новых соединений, он установил ограниченность популярной тогда теории органической химии – теории типов Жерара.

Уже здесь Бекетов начинает интересоваться не столько самими синтезируемыми соединениями, сколько выяснением возможности протекания соответствующих реакций, в том числе и физическими свойствами образующихся соединений. В итоге, несмотря на огромное уважение к своему учителю Зинину, Николай Бекетов постепенно отходит от органического синтеза и выбирает свой путь.

Целью Бекетова становится выяснение самых общих закономерностей протекания реакций, выяснение причин большего или меньшего химического сродства в тех или иных химических процессах.

Тогда это выглядело неактуальным, и химик, не пытающийся синтезировать новые органические соединения, воспринимался тогда примерно так, как в наши дни воспринимается ученый, не пытающийся быть причастным к nanoscience.

Хуже того, всевозможные классификации и теоретические построения тогда воспринимались как рецидив отвергнутой «натурфилософии», тормозящей развитие науки.

Так, выдвинутая в 1874 году Вант-Гоффом и Лебелем стереохимическая гипотеза, без которой теперь немыслима химия, была воспринята в штыки многими авторитетами; бытовало мнение, что взаимное пространственное расположение атомов в молекулах вообще никогда не будет установлено. Да и предложенная Менделеевым в 1869 году Периодическая система вначале рассматривалась некоторыми недостаточно дальновидными учеными как нечто абстрактное и не слишком интересное.

* * *

В качестве инструмента для решения проблемы химического сродства Бекетов выбрал вытеснение одних элементов другими из их соединений. Он объяснял выбор методологии своих исследований: «Это явление обнаруживает в самом простом виде то, что называется химическим сродством, подчас указывая на химическое различие элементов, чего не обнаруживают явления прямого соединения».

Более ста лет спустя академик А. Н. Теренин сформулировал основные принципы, которыми следует руководствоваться при постановке научных исследований: «Не делай то, что делают другие исследователи. Делай не так, как делают они, но делай чисто».

Но этот подход в полной мере был реализован уже Бекетовым. Сначала он ознакомился с передовой химической мыслью Европы. В своем отчете о пребывании за границей Бекетов пишет: «... я имел в виду войти в личные сношения с известными учеными, рассмотреть и изучить по возможности средства и методы их научных исследований и присутствовать на их лекциях, чтобы познакомиться с формой изложения, но главное моею целью было – воспользо-

ваться средствами, которые представляются в Западной Европе науке, чтобы самому поработать и тем приобрести большую практическую опытность».

В то время в химии было сделано уже не так уж и мало. Но здесь важно перечислить, чего не было еще сделано, чтобы понять в какой обстановке работал молодой тогда Бекетов. Не было еще Периодической системы элементов Менделеева (1869), работ Гульдберга и Вааге о законе действия масс (1864-1867), опубликованных к тому же вначале на норвежском языке, и работ Гиббса по химической термодинамике (первая статья появилась в 1873). Не были еще опубликованы «Этюды химической динамики» (“Études de dynamique chimique”) Вант-Гоффа (1884) и тем более «электрохимический ряд металлов» Таммана и Нернста (1892). И даже четкое различие между атомом и молекулой было уяснено лишь в 1860 году на первом Международном съезде химиков в Карлсруэ (между прочим, Бекетов принял участие во встрече химиков в Карлсруэ в 1858 году, во время своего пребывания в Германии).

В этой «химической тьме» Бекетов был одним из тех, кто приблизил рассвет.

В явлениях вытеснения Бекетов прослеживал как сродство, так и влияние внешних условий (температура, давление, концентрация). Стремясь пополнить уже имеющиеся в тот момент разрозненные факты, он прежде всего изучает воздействие водорода на растворы солей металлов. Классические результаты Бекетов умел получать, пользуясь самой простой аппаратурой.

То, что металлы могут вытеснять водород из растворов кислот, известно было давно. Бекетов в серии систематических опытов продемонстрировал обратный эффект: способность водорода выделять некоторые металлы из растворов их солей. К тому времени было хорошо известно восстановительное действие водорода при высоких температурах. Но наш ученый делал эти свои опыты при комнатной температуре, где восстановительные свойства водорода не столь заметны. Зато он ввел новый фактор: давление. Проводя опыты в небольших запаянных стеклянных трубках длиной в 40-80 см и диаметром 1-1.5 см, т.е. в достаточно ограниченном объеме, он создавал повышенное давление водорода (или «густоту»), и это давало сильный эффект.

Наиболее простой пример: (рисунок) – наклоняя трубку, исследователь заставлял металлический цинк падать в водный раствор кислоты (например, серной). Выделялся водород, который воздействовал на помещенный в другом конце трубки водный раствор соли исследуемого металла. По количеству взятого цинка вычислялось давление водорода, а по окончании опыта внимательно рассматривались продукты возможного восстановления. Опыты проводились в темноте – фотохимические эффекты уже тогда были хорошо известны.

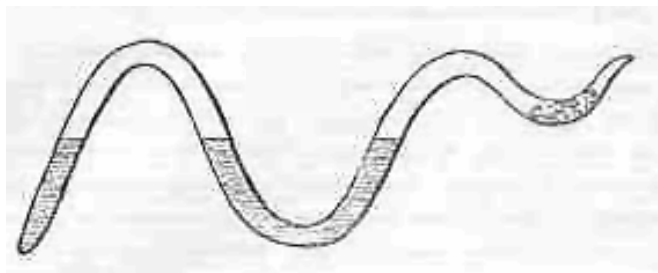


Рис. 6. В таких стеклянных трубках проводил свои опыты Бекетов

В ходе опытов ученый заметил, что величина давления водорода играет важную роль, и стал повышать давление, иногда до 100-110 атмосфер.

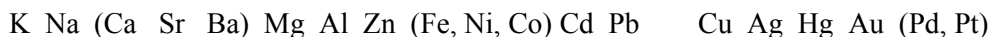
При этом он подвергался опасности, работая с высокими давлениями в тонких стеклянных трубках. Вскрытие таких трубок под водой обычно сопровождалось взрывами, иногда очень сильными.

Используя манометр, Бекетов провел и количественные измерения. Так, он нашел, что давление водорода в 23 атмосферы достаточно для выделения металлического серебра из насыщенного раствора сульфата серебра.

Когда по техническим причинам не удавалось создать достаточно высокого давления, например, при восстановлении меди, то Бекетов «для сгущения водорода» использовал платину, которая «более, чем давление, способствует вытеснению некоторых металлов водородом».

Опыты позволили установить, что «действие газа пропорционально давлению или массе», а вкуче с другими экспериментами, о которых речь пойдет ниже, позволили получить следующее

уточненное расположение металлов в ряд по способности вытеснять друг друга (близкие по свойствам металлы заключены в скобки):



При построении этого ряда Бекетов опирался также на отдельные данные других авторов: Дэви, Гей-Люссака, Берцелиуса, Велера и особенно – Фишера, Одлинга и Бруннера.

Бекетов стремился выяснить место водорода в ряду металлов и показал, что водород стоит в этом ряду между свинцом и медью. Такой «вытеснительный ряд» с включением в него водорода, явился прообразом электрохимического ряда металлов, или «ряда напряжений», известного теперь всем начинающим химикам. Да и сам Бекетов уже в 1879 году в работе «Динамическая сторона химических явлений» четко указал на эквивалентность вытеснения одного металла другим из растворов солей, с одной стороны, и электролизом соответствующих солей – с другой.

Но полного совпадения ожидать не следует, да и сам по себе ряд этот подвержен некоторым вариациям. Дело в том, что приводимый в учебниках ряд напряжений, построенный по значениям стандартных электродных потенциалов, E° , для соответствующих редокс-пар, относится обычно к водным растворам. Например, в вольтах при 25 °C значения следующие: $E^{\circ} = -2.925$ (K^+ , K); -2.714 (Na^+ , Na); -0.763 (Zn^{2+} , Zn); -0.403 (Cd^{2+} , Cd); -0.126 (Pb^{2+} , Pb); 0.000 (H^+ , $\frac{1}{2}H_2$); $+0.337$ (Cu^{2+} , Cu); $+0.788$ (Hg^{2+} , Hg); $+0.799$ (Ag^+ , Ag), и т.д.

При переходе к органическим растворителям возможны некоторые изменения последовательности; так, в ацетонитриле медь уже вытесняет водород (вообще, неводные растворы открывают и другие возможности: именно в неводных растворах выдающийся киевский химик академик В. А. Плотников выделил алюминий электролизом, чего не удастся сделать в водных растворах и при обычных температурах из расплавов). Кроме того, Бекетов устанавливал вытеснительный ряд на основании данных о реакциях, протекающих как в водных растворах при комнатной температуре, так и между твердыми телами при высоких температурах, а также между газом (например, парами цинка) и твердым телом.

Первой публикацией по данной теме было сообщение «Заметка о действии водорода при различных давлениях на металлические растворы», сделанное на основании опытов, выполненных в лаборатории Дюма в Сорбонне и доложенное в феврале 1859 года Французской академии наук (Comptes Rendus, 1859, 442-444). Через полвека известный химик Пауль Вальден скажет об этой статье: «краткая, но замечательная работа».

CHIMIE. — *Note sur l'action de l'hydrogène à différentes pressions sur quelques dissolutions métalliques; par M. N. BÉKÉTOFF.*

« Le rôle métallique que remplit l'hydrogène dans ses combinaisons est, pour ainsi dire, masqué par ses propriétés physiques à l'état libre; ce qui ne permet pas de lui assigner un rang dans la série de déplacement des éléments métalliques; et l'élimination de l'hydrogène des acides par les métaux dépend tellement de la pression, qu'elle peut cesser tout à fait quand cette pression a atteint un certain degré, comme l'a prouvé M. Babinet. On pourrait croire que l'inverse aurait lieu et que l'hydrogène comprimé pourrait à son tour déplacer certains métaux de leurs dissolutions, dans les acides. C'est ce que j'ai essayé de résoudre par l'expérience, dont je prends la liberté de communiquer les premiers résultats à l'Académie.

» C'est principalement sur les sels d'argent qu'ont porté mes recherches, d'autant plus qu'on connaissait déjà quelques cas de réduction de sels

Рис. 7. Первая страница статьи в Compt. Rend. 1859

Понимая важность этих своих результатов, Бекетов в том же 1859 году опубликовал еще несколько сообщений на тему вытеснения, в том числе в только что созданном «Химическом журнале Н. Н. Соколова и А. Н. Энгельгардта».

Полученные Бекетовым результаты нелегко принимались современниками. Еще в 1873-1874 годах Рено и Пелле вроде бы показали, что чистый водород не восстанавливает соли серебра, а восстановление на самом деле обусловлено примесями гидридов мышьяка или кремния. Но в последовавших вслед за этим многочисленных исследованиях бесспорно была доказана правота нашего ученого.

От построения вытеснительного ряда Бекетов перешел к его интерпретации. Он обнаружил, что «расположение металлов по удельному весу почти совпадает с их расположением по вытеснению». В 1865 году в своей диссертации Бекетов писал так: «Рассматривая ближе случаи вытеснения одного элемента другим, невольно ... поражаешься одним почти постоянным условием реакции – именно тем, что легчайшее (то есть менее плотное) вытесняет тяжелейшее. Из этого можно заключить, что удельный вес элементов есть главное условие или свойство, определяющее направление реакции».

Переходя от плотности к числу частиц в единице объема и далее – к расстоянию между частицами (атомами), Бекетов фактически связал восстановительную способность металлов с атомными и ионными радиусами и межатомными расстояниями в соединениях.

Интересно, что современники усматривали связь этих работ Бекетова с Периодическим законом. В частности, во втором томе Большой Энциклопедии, изданном под редакцией С. Н. Южакова и П. Н. Милокова, сказано: «... эти обобщения, доложенные Бекетовым в парижском химическом обществе 1859, были предвестниками того ряда широких обобщений, которые впоследствии вылились в знаменитую естественную систему элементов Д. И. Менделеева».

Но одновременно нужно обратить внимание на еще одну мысль Бекетова: «Химические действия, проявляясь между малейшими частицами тел, должны быть в совершенной зависимости от масс и взаимного расстояния этих частиц, то есть, вообще говоря, от внутреннего строения материи, которое по преимуществу и определяет химический характер данного элемента». Здесь Бекетов, говоря современным языком, устанавливает связь химических свойств элементов не только с их атомной массой, но и со строением атома.

Кстати говоря, как показано многими исследователями и особенно профессором Н. Е. Хомутовым, связь ряда напряжений с положением элементов в Периодической системе достаточно сложная.

Но, во всяком случае, прав был И. А. Каблуков, констатируя: «Первая идея о зависимости силы родства элементов от их «атомного веса» принадлежит Бекетову».

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Представление о химическом равновесии в зачаточной форме высказывалось еще до работ Бекетова по «химической динамике». Некоторые исследователи отмечали возможность сосуществования исходных веществ и продуктов реакции. Имелись отдельные указания об обратимости реакций, о динамическом равновесии и об изменении направления реакций путем изменения условий протекания. Но это были эпизодические упоминания, обычно приписываемые индивидуальным свойствам тех или иных соединений. Наиболее важным было, пожалуй, представление о диссоциации, введенное Девилом.

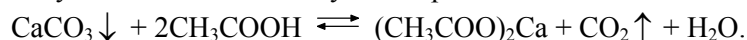
Бекетов в ряде специально поставленных опытов показал, что, варьируя давление газов (водорода, диоксида углерода), можно заставить идти в обратном направлении такие реакции, которые были известны химикам столетиями и всегда протекали лишь в прямом направлении.

В своей докторской диссертации Бекетов установил, в частности, что если растворение мрамора (CaCO_3) в уксусной кислоте, сопровождающееся выделением диоксида углерода, проводить в запаянных трубках, то по достижении давления CO_2 около 17 атмосфер выделение газа прекращается, несмотря на наличие не прореагировавших еще кислоты и мрамора.

А при давлении CO_2 выше 17 атмосфер в растворах уксуснокислого кальция реакция идет в противоположном направлении, и в осадок выпадает карбонат кальция. Неоднократно подчеркивая, что влияние давления он понимает как влияние концентрации газов, Бекетов говорит о

«влиянии давления или, лучше, густоты...», вводит представление об изменении направления протекания реакции «смотря по величине давления».

Сегодня эту систему можно описать следующим равновесием:



(еще точнее было бы записать уравнение реакции в ионной форме, но тут мы отдаем дань воззрениям Бекетова, не принявшего теорию электролитической диссоциации, к тому же предложенную Аррениусом через два десятилетия после описываемых опытов Бекетова).

Так был сделан важный шаг к формулированию закона действия масс. Этот краеугольный закон химии в классической редакции формулируется так: при данной температуре и давлении произведение равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, деленное на произведение равновесных концентраций исходных соединений в соответствующих степенях есть величина постоянная. В реакциях вытеснения элементов Бекетов наблюдал также последствия варьирования концентраций растворов солей сербра, ртути, меди и свинца.

И уже в 1860 году известный французский ученый Фавр стал использовать методику, предложенную Бекетовым, а в 1861 году Менделеев указал, что химическое равновесие следует понимать как равенство скоростей прямой и обратной реакции.

АЛЮМИНОТЕРМИЯ, МАГНИЕТЕРМИЯ И ПРАВИЛО ПАЕВ

Изучая вытеснение одних металлов другими, Бекетов нашел, что, в отличие от реакций в водных растворах, в случае твердых веществ вытеснение сравнительно легко может иногда произойти и в обратном порядке. Так, он обнаружил, что алюминий (ученый называл этот элемент «глинием»), не вытесняя барий из хлорида, вытесняет его из оксида ($3\text{BaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ba} + \text{Al}_2\text{O}_3$). Металлический барий был получен в виде сплава с алюминием.

Более того, аналогично был восстановлен даже калий (из гидроксида): «... я произвел опыт в изогнутом ружейном стволе, в закрытый конец которого были положены куски едкого калия и глиния; при довольно высокой температуре показались пары калия, часть которых сгущалась в холодной части ствола» – писал Бекетов в своей диссертации.

Здесь обнаружилась связь с тепловыми эффектами реакций: чем больше выделяется тепла при образовании соединения, тем оно прочнее. В самом деле, при образовании Al_2O_3 тепловой эффект очень велик. Еще Лаплас, Лавуазье и Бертолле приближенно оценивали тепловые эффекты реакций, допуская наличие связи с химическим сродством.

В свою очередь, магний вытесняет алюминий из расплавленного фтористого соединения.

В 1887 году Бекетов с помощью алюминия выделил и рубидий из гидроксида. Но уже в 1865 году он указывал, что такой метод получения калия окажется «удобным для практики, так как цена глиния невысока, а восстановление идет, повидимому, гораздо легче и при низшей температуре, чем восстановление калия железом».

Таким образом, именно Бекетов заложил основы алюминотермии и магниетермии (так впоследствии было названо выделение металлов из их оксидов с помощью алюминия и магния) задолго до Гольдшмидта в Германии (1894). По способу Бекетова в течение многих лет работали фабрики в Руане (Франция) и Гмелингене (Германия). До 1890 года выделением Al из криолита (Na_3AlF_6) действием магния было получено 58 тонн алюминия, т.е. более 25% этого металла, полученного во всем мире с 1854 по 1890 год «химическим» путем.

Интересно, что в 1983-1986 годах группа ученых из Института проблем материаловедения АН УССР в Киеве (В. Б. Черногоренко и др.) сообщила о разработке метода фосфоротермии.

Итак, большой тепловой эффект образования оксида металла говорит о большей прочности соответствующего оксида, и это может перевесить относительно меньшую восстановительную способность, наблюдаемую в растворе.

Но Бекетов в своей диссертации пошел дальше. Его заинтересовал вопрос о факторах, обуславливающих степень прочности оксидов металлов, или, шире, соединений металлов с неметаллами. И тут ему удалось выявить ещё одну интересную закономерность, названную им «правилом паев»: чем ближе значения паев (масс химических эквивалентов), тем прочнее соединение. В ряде случаев это правило оправдывается. И действительно, соединения, у которых соотношение масс эквивалентов близко к единице, особенно распространены в земной коре:

SiO_2 (28 : 32); Al_2O_3 (54 : 48); KCl (39 : 35.5); NaCl (23 : 35.5); CaF_2 (40 : 38).

В рамках этой закономерности становится понятной бóльшая устойчивость BaCl_2 (137 : 71) по сравнению с AlCl_3 (27 : 106) и меньшая – BaO (137 : 16) по сравнению с Al_2O_3 (54 : 48). Этот результат впервые был доложен Бекетовым Парижскому химическому обществу в марте 1859 года и опубликован в *Bull. Soc. chim. Paris.* 1859. p. 22-24*.

И в дальнейшем большинство работ Бекетова в области физической химии было посвящено проблеме химического сродства, вопросам связи между строением и свойствами реагирующих соединений и продуктов, влиянию внешних условий на протекание реакции.

ОКСИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В семидесятые годы Бекетов занимался главным образом термохимическими исследованиями. Вместе со своими учениками он впервые получил безводные оксиды щелочных металлов и определил теплоты образования оксидов и хлоридов щелочных металлов. За эти работы Бекетов был удостоен Ломоносовской премии Санкт-Петербургской Академии наук (1880).

Опыт по восстановлению оксида натрия водородом под давлением (при нагревании до 400 °C) с выделением капелек металлического натрия и энергичное взаимодействие оксида натрия с диоксидом углерода («углекислотой») при 400 °C были высоко оценены современниками.

Дело в том, что в то время считалось, что раз натрий выделяет водород из воды, то водород не может восстановить натрий из оксида (именно потому, что до Бекетова никто не располагал безводными оксидами щелочных металлов!).

А «сгорание» Na_2O в реакции с CO_2 было сенсационным, поскольку образования солей (здесь: Na_2CO_3) из ангидридов согласно тогдашним воззрениям не предполагалось. Возможность прохождения этих и многих других реакций Бекетов заранее спрогнозировал, базируясь на своих термохимических расчетах.

Эти работы Бекетова были хорошо известны за рубежом. Так, обширный трехстраничный реферат работ учёного, посвященных оксидам щелочных металлов, был опубликован в *Ver. Dtsch. Chem. Ges.* (1883, Bd. 16, S. 1854-1857).

Опыт по вытеснению натрия водородом из оксида ($2\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + 2\text{Na}$) был продемонстрирован на съезде натуралистов в 1879 году. А в 1893 году таким же образом был выделен цезий из его оксида уже при комнатной температуре: оксид цезия оказался менее прочным, чем оксид натрия, в соответствии с правилом паев!

ФЕНОМЕН БЕКЕТОВА

Наш рассказ будет неполным, если не коснуться некоторых черт личности Бекетова. Взгляды ученого на стиль и цели научной деятельности хорошо отражены в его публичной лекции «Наука и нравственность», читанной в 1903 году. Там есть такие слова: «Между работниками науки даже, можно сказать, не существует конкуренции, а только соревнование, и всякое научное открытие приветствуется всеми членами ученой группы, разбросанной по лицу земли». И далее: «... пример солидарности научных деятелей всех стран вызывает все большее и большее сближение людей между собою и подготавливает их к мирной совместной работе на пользу всеобщей культуры».

Лучше, кажется, не скажешь.

Нужно отчетливо представлять себе, насколько далеким от нас было время, когда началась деятельность молодого Бекетова в Харькове. Еще не отменено было крепостное право, не продана была Аляска, и еще очень нескоро должна была произойти франко-прусская война.

Интересно, что Николай Бекетов был не просто современником Льва Толстого (1828-1910) – годы их жизни почти совпадают. Но непосредственное воздействие на героя нашей статьи оказали другие писатели. Дело в том, что в годы учебы в Петербурге Николай и его братья совместно с другими студентами устроили «ассоциацию», сняв сообща большую квартиру на Ва-

* Все же правило паев не является, конечно, универсальным (см., например, П. Петренко-Критченко. *Укр. Хим. Журнал.* 1925. Т. 1. С. 337-373).

сильевском острове. Среди этих студентов был Ф. М. Достоевский, дружба с которым у Н. Н. Бекетова продолжалась до самой смерти писателя. С братьями Бекетовыми были хорошо знакомы также писатель Д. В. Григорович и поэт А. Н. Плещеев. С Достоевским познакомил Николая его старший брат, Алексей Бекетов. Другой брат, Андрей Бекетов (1825-1902) стал ботаником; в 1859 году он занял кафедру ботаники в Харьковском университете, а через два года переехал в Петербург, многие годы работал в университете, причем с 1876 по 1883 год был ректором. А. Н. Бекетов – дед поэта Александра Блока.

На фотографии мы видим братьев Бекетовых уже в солидном возрасте.



Рис. 8. Братья Бекетовы (слева направо: Николай, Алексей, Андрей)

Андрей Николаевич Бекетов тоже был выдающейся личностью; как вспоминал В. И. Вернадский, «... на лекциях Менделеева, Бекетова, Докучаева – открылся перед нами новый мир, и мы все бросились страстно и энергично в научную работу...».

Великолепно преподавал и Николай Бекетов в Харькове. Его мастерство и энтузиазм оказывали огромное воздействие на студентов и коллег.

«Его лекции давали лучшее доказательство преимущества живой речи перед книгой. Уважение студентов к Н. Н. проявлялось, между прочим, и в том, что, несмотря на чрезвычайную снисходительность его на экзаменах, редко кто шел к нему на экзамен, не подготовившись порядочно...» – так вспоминал бывший студент А. М. Ильев.

По свидетельству ученика и сотрудника Бекетова Н. А. Черная, у студентов старших курсов было принято посещать лекции Бекетова повторно. При этом «он ... иногда тут, так сказать на наших глазах, творил разные теории и гипотезы, объясняющие зависимость рассматриваемых явлений от других явлений...». «Живо представляю себе этого увлекательного проповедника чистой научной истины и общественной правды» – писал через много лет после окончания университета И. Бокий. Известный ученый, профессор С. Танатар оставил такое воспоминание: «Удивительная простота в обращении, бесконечная доброта и сердечность, прямота и безыскусственность пленяли всякого, кто знал Н. Н. Бекетова».

В своем отчете о заграничной командировке Бекетов отмечал, что преимущества западноевропейских профессоров заключаются в том, что они имеют материальные условия для активной исследовательской работы, результаты которой востребованы промышленностью, а лекци-

онная нагрузка невелика – обычно 2-3 лекции в неделю. Но сам он в Харькове таких условий, увы, не имел, а лекционная нагрузка составляла обычно 14 часов в неделю. Кроме того, он руководил и практическими занятиями.

До 1865 года Бекетов читал все разделы химии (неорганическую, аналитическую и органическую химии), а с 1865 – физико-химию, передав чтение лекций по органической химии другому преподавателю. Кроме того, в различные годы он читал и другие курсы: «Специальный курс органической химии и отношение химических и физических явлений между собою» (1860), «Химическая методология» (1862), лекции по спектральному анализу, определению удельного веса пара (1869), «Теоретическая химия» (1876), «Термо-, фото- и электрохимия» (1878), «Спектральные явления и анализ газов» (1885).

Привлечение студентов к научной работе было инициировано Бекетовым и продолжалось после его отъезда из Харькова его учениками. Так, в «Протоколах общества опытных наук» с 1873 по 1899 годы было напечатано 14 работ, выполненных студентами – практически по две работы ежегодно. В те времена, когда и преподаватели университета публиковали свои результаты сравнительно редко, – это было немало (ведь это были лучшие из гораздо большего общего количества работ).

Даже спустя 17 лет после отъезда Бекетова в столицу чествование 50-летия его ученой деятельности было отмечено изданием специальной книги не только в Харькове: Екатеринославское научное общество посвятило этому событию свое общее собрание 13 марта 1904 года, и были отдельным выпуском опубликованы доклады.

* * *

Чтение статей Бекетова показывает, насколько четкими и верными были его представления о самых различных научных проблемах, таких, как кинетика и катализ, химическое действие электрического тока, термодинамика и др.

Так, в 1886 году при объяснении важной роли примесей воды в процессе окисления оксида углерода кислородом под действием электрической искры Бекетовым была фактически высказана идея цепного механизма горения и взрыва.

В 1865 году Бекетов подчеркивал, что использование платины при восстановлении меди водородом не дало бы положительного эффекта, «если бы водород по своим химическим свойствам не в состоянии был бы восстановить медь».

Предвосхищая теорему Нернста, Бекетов указывал, что тепловой эффект реакции может быть мерой сродства лишь при абсолютном нуле температур.

Уже в 1875 году в учебнике по неорганической химии он утверждал, что если делимость атома будет обнаружена, то соответствующие процессы будут совершенно отличны от химических и будут сопровождаться огромным выделением энергии.

О глубине мышления Н. Н. Бекетова говорит и следующая выдержка из его статьи «Об элементах», опубликованной в 1885 году: «Сам профессор Менделеев полагает, что его классификация исключительно основывается на атомных весах; но это, по моему мнению, не вполне согласно с самым фактом периодичности свойств. В самом деле, сущность этой классификации заключается в том, что элементы изменяются по двум направлениям: по одному направлению довольно быстро растет вес атомов без всякого изменения в свойствах ... Спрашивается, отчего элементы не располагаются в один ряд по восходящему атомному весу. В этом случае, мне кажется, проявляется другой фактор... Но он изменяется не столько количественно, сколько качественно. Это изменение формы и направления движения, дойдя до известного предела, не может идти дальше, а напротив того – должно уже повторяться. Для наглядности представим себе движение на горизонтальной плоскости, направления которого изменяются, вращаясь вокруг точки, или еще лучше – круговое движение, переходящее через эллиптическое в линейное».

Не является ли эта мысль Бекетова (высказанная до открытия инертных газов) предвосхищением идеи заполнения электронных оболочек?

Что же касается определенного консерватизма Бекетова, не принявшего теорию электролитической диссоциации Аррениуса, то следует напомнить, что Аррениус и Оствальд не давали указаний на источник энергии, обеспечивающий это явление. Потому-то как Бекетов, так и Менделеев, не могли просто принять на веру распад прочных соединений (таких, как NaCl) и существование отдельных ионов в растворах. В конечном счете менделеевские представления о гидратации (сольватации), то есть о взаимодействии растворенного вещества с растворителем, примененные к ионам, позволили понять движущую силу электролитической диссоциации.

Помимо открытия алюмино- и магниетермии, и другие работы Бекетова имели прикладное значение. Еще во время Крымской кампании, когда стал невозможным импорт серы с Сицилии, Бекетов в 1854 году предложил экономически выгодную схему получения серы из гипса последовательным восстановлением и окислением ($\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$).

Профессор С. В. Горбачев указывает, что когда в двадцатые годы прошлого столетия в СССР возникла потребность получения чистого вольфрама для производства электрических лампочек, этот металл был получен по методу Бекетова, действием водорода под давлением на растворы солей вольфрама. Создатель первого в мире института высоких давлений академик В. Н. Ипатьев также выделял некоторые металлы действием водорода при высоком давлении; перечисление примеров такого рода можно продолжить.

В 1863 году Бекетов первым исследовал минеральные воды с хутора Березова под Харьковом (сейчас курорт Березовка), найдя в них высокое содержание железа. Он участвовал также в вопросах водоснабжения Харькова, занимался анализами воды харьковского водопровода, в частности, определял содержание в них цинка.

* * *

Профессор Бекетов был причастен к целому ряду важнейших начинаний в области просвещения и благотворительности. Он стоял у истоков создания Общества распространения грамотности в народе, а также Общества помощи нуждающимся студентам, вместе с легендарным офтальмологом Гиршманом был инициатором и организатором создания Харьковской публичной библиотеки (ныне – библиотека имени В.Г. Короленко), регулярно читал бесплатные публичные лекции на научно-популярные темы, а также платные лекции – в пользу благотворительных обществ.

Такого рода деятельность продолжалась и после переезда в столицу, где Николай Николаевич в течение 15 лет бесплатно преподавал на Высших женских курсах.

На почве просветительской деятельности семья Н.Н. Бекетова познакомилась с семьей Алексея Кирилловича и Христины Даниловны Алчевских, известных украинских просветителей и меценатов; интересно, что в собственном саду Алчевских был в 1898 году установлен первый в истории памятник Тарасу Шевченко. Старший сын Бекетова, Алексей Бекетов, женился в 1889 году на дочери Алчевских Анне.

Обучаясь архитектуре в Петербурге, Алексей решил посвятить себя служению Харькову. Сам он так описывает свои чувства: «Я стоял возле сказочных дворцов и, вспоминая узкие переулки родного города, тесные и грязные, застроенные глиняными домиками улицы, меня с безудержной силой потянуло в Харьков, захотелось отдать ему все свои способности». В скором времени Алексей Николаевич Бекетов (1862-1941) стал выдающимся архитектором, сумевшим в значительной мере преобразить Харьков. Спроектированные им здания украшают и другие города Украины; именем академика архитектуры А. Н. Бекетова названа в нашем городе одна из станций метрополитена.

* * *

Эту статью писать было не трудно, так как жизни и деятельности Н. Н. Бекетова были посвящены исследования многих авторов. Назову лишь некоторых: это И. П. Осипов, В. Ф. Тимофеев, Н. А. Измайлов, Е. С. Хотинский, С. А. Балезин, А. И. Беляев, Я. И. Турченко и М.М. Андрусев.

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить правнука Н. Н. Бекетова, профессора, доктора физико-математических наук Федора Семеновича Рофе-Бекетова за предоставление многочисленных ценных сведений и за содержательные беседы о жизни и научной деятельности его прадеда.

Литература

1. Химическая Энциклопедия. М.: «Большая Российская Энциклопедия», том 5, 1998.
2. Н. Н. Бекетов Избранные произведения по физической химии. Под редакцией и со вступительной статьей Н. А. Измайлова. Х., 1955 (там же – библиография трудов Н. Н. Бекетова).
3. Тридцатилетний юбилей ученой деятельности профессора химии в Харьковском университете Н.Н. Бекетова (речи, телеграммы, приветствия). Харьков, 1885.
4. В память 50-летия ученой деятельности Н.Н. Бекетова. Харьков, 1904.
5. Николай Николаевич Бекетов – 1827-1911. Некролог (читан в заседании Общего собрания 10 декабря 1911 года академиком П.И. Вальденом). Известия Императорской Академии Наук (Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg). 1912 г. VI серия. № 2. С. 123-140.
6. Сборник памяти Н. Н. Бекетова. Санкт-Петербург, 1913.
7. Е.С. Хотинский. Николай Николаевич Бекетов. В кн. «Из истории отечественной химии». Х.: Изд. ХГУ, 1952. С. 5-35.
8. Г.С. Михайлов. Учебник неорганической химии Н.Н. Бекетова. В кн. «Из истории отечественной химии». Х.: Изд. ХГУ, 1952. С. 68-75.
9. А.И. Беляев. История магния. М.: Наука, 1974.
10. В.И.Лебедь, Н.О. Мchedlov-Petrosyan. Николай Николаевич Бекетов (к 175-летию со дня рождения). Universitates. Наука и просвещение. 2002. № 4. С. 38-45 (там же – библиография основных работ о Н.Н. Бекетове).
11. Н.О. Мchedlov-Petrosyan. Труды Н.Н. Бекетова и ряд активности металлов. Вестник Харьковского национального университета. 2003. № 596. Химия. Вып. 10 (33). С. 221-225.
12. В. Б. Черногоренко, С. В. Мучник, И. Г. Донец, К. А. Лынчак, В. А. Сердюк. Фосфоротермия. Взаимодействие фосфора с оксидами меди. ДАН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 111-113.
13. В. Б. Черногоренко, С. В. Мучник, Б. С. Коган, И. Г. Донец, К. А. Лынчак, В. А. Сердюк, Долинина И.В. Фосфоротермия и её возможности. Журн. неорг. химии 1986. Т. 31. № 6. С. 1502-1507.
14. Е. В. Бальшева «... Дать человеку больше телесного и душевного покоя» (статья, посвященная жизни и творчеству известного архитектора А. Н. Бекетова). Universitates. Наука и просвещение. 2009. № 4. С. 68-82.

Поступила в редакцию 10 июня 2011 г.

N. O. Mchedlov-Petrosyan. Pioneer of Physical Chemistry (to the centenary of the death of Nikolai Nikolaevich Beketov).

The paper is devoted to the renowned Russian chemist, Professor Nikolai Nikolaevich Beketov (1827–1911), to his life and scientific activity. As early as 1856, Beketov demonstrated the possibility of liberation of metals from the solutions of their salts using the hydrogen gas. He studied the possibilities of altering the direction of chemical

reactions, estimated the heats of formation of alkaline metal oxides, and discovered the phenomena of alu-mothermy. As early as 1864, he founded the Physico-Chemical Division in the Kharkov University and delivered the first systematic course of lectures on physical chemistry. Beketov was one of the founders of the Kharkov Society for the Dissemination of Literacy and took part in organization of the public library..

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).