

АКАДЕМИЯ НАУК СССР



Г. В. БЫКОВ

АМЕДЕО
АВОГАДРО

*Очерк жизни
и деятельности*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1970

Амедео Авогадро (Очерк жизни и деятельности). Быков Г. В. Изд-во «Наука», 1970 г., стр. 184.

Итальянскому физику первой половины XIX в. Амедео Авогадро принадлежит закон, носящий его имя. По словам известного ученого, лауреата Нобелевской премии Л. Полинга, труды Авогадро лежат в основе всей современной теоретической химии.

В книге впервые освещены многие направления деятельности Авогадро, а к истории молекулярной теории сделаны существенные дополнения. Авогадро много работал над проблемой химического сродства. Ему принадлежит первая количественная шкала электроотрицательностей. Он намного опередил других химиков во взглядах на природу неопределенных соединений. Авогадро написал оригинальный четырехтомный курс молекулярной физики — первое руководство такого рода в истории физики. Анализ содержания этого труда Авогадро и особенно разделов, посвященных физической химии, отведена отдельная глава.

Книга рассчитана на физиков и химиков, интересующихся историческими основами своей науки, и, в первую очередь, на преподавателей средней и высшей школы.

Редакционная коллегия
серии «Научно-биографическая литература»

Академики: *А. Л. Янин* (председатель), *Б. М. Кедров*;
доктора физико-математических наук: *А. Т. Григорьян*,
Я. Г. Дорфман, *И. Б. Погребысский*;
доктора технических наук: *Л. Д. Белькинд*, *С. В. Шухардин*;
доктора химических наук: *Ю. И. Соловьев*,
Н. А. Фигуровский (заместитель председателя);
доктора биологических наук: *Л. Я. Бляхер*, *А. И. Купцов*;
доктор экономических наук *Б. Г. Кузнецов*;
кандидаты технических наук:
З. К. Соколовская (ученый секретарь),
А. С. Федоров (заместитель председателя),
И. А. Федосеев, *А. А. Чеканов*;
кандидат исторических наук *Д. В. Ознобишин*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Имя Авогадро знакомо каждому школьнику, постоянная Авогадро почти непрерывный спутник расчетов физиков и химиков. Но что собственно мы знаем об Авогадро и его научной деятельности? Что он автор молекулярной теории и что его взгляды признали только спустя 50 лет после того, как они были высказаны? Примелькался один и тот же малопривлекательный портрет Авогадро, а знаем ли мы, что художник писал этот портрет не с живого человека, а с его посмертной маски? Мы знаем, что первые работы Авогадро по молекулярной теории были опубликованы в 1811 и 1814 гг., а их автор умер в 1856 г. Что же он делал в течение четырех десятилетий? Может быть, он в последние годы исчерпал свои творческие силы, согласно модной теории о том, что к 55 годам и даже еще раньше ученый уже «едет с ярмарки». А между тем, когда Авогадро минуло 60 лет, он выпустил в свет совершенно оригинальный четырехтомный курс физики. Впрочем, об этом курсе не упоминается ни в «Биографическом справочнике химиков» М. А. Блоха, ни в «Биографическом словаре деятелей естествознания и техники» (М., БСЭ, 1958 г.), в которых статьям об Авогадро отведено должное место.

Ни на одном языке нет монографии, посвященной основоположнику молекулярной теории, уже давно и бесспорно вошедшего в список классиков естествознания. Правда, пространный очерк жизни и обзор работ Авогадро имеется в одномтомнике его «Избранных трудов», изданном в Турине в 1911 г. Как очерк, так и подготовка

всего издания принадлежат итальянскому химику-органику и историку химии Ичилио Гуарески. Заслуга первоходца — великая заслуга, и она всегда будет выше заслуг тех, кто прошел по его следам. И поэтому, не умаляя значения работы Гуарески, — а без нее наша небольшая монография была бы, несомненно, беднее — необходимо указать на два основных ее недостатка. Во-первых, Гуарески интересовала почти исключительно роль Авогадро в истории молекулярной теории, в результате чего из статей, представляющих самостоятельный интерес, Гуарески выбирал лишь те, что относилось к этой теории, а работы по физике почти не затронуты в его очерке. Во-вторых, Гуарески почти полностью умалчивает об ошибках и заблуждениях Авогадро, и в результате получилось довольно одностороннее освещение его деятельности. Сделано это, видимо, из патриотических побуждений: для Гуарески Авогадро — «наш» Авогадро, так же как и «наш» Бертолле, хотя последний еще молодым человеком понял, что «Париж стоит обедни». Кроме того, работу Гуарески от нас отделяет свыше полувека, теперь многое мы оцениваем иначе. В связи с историей молекулярной теории в разное время Авогадро посвящали свои труды также и другие авторы, на работы которых мы будем ссылаться.

Читателю теперь очевидно, что автор предлагаемой монографии косвенным образом уже взял на себя некоторые обязательства. Насколько и как они выполнены, можно судить, лишь прочитав эту книгу. С ее первоначальным вариантом в рукописи ознакомились О. А. Лежневá, Ю. И. Соловьев и Н. А. Фигуровский. Автор признателен им за ценные указания. Особую благодарность автор приносит профессору М. Льюцци (Турин) за любезную консультацию по некоторым вопросам, относящимся к биографии Авогадро.

I

ЖИЗНЬ

В его жизни внешне не было ничего выдающегося.

М. Джув: «История химии»

В жизни Авогадро внешне действительно не было ничего выдающегося; он прожил долгую жизнь, в течение которой, кажется, ни разу не покидал свой родной Пьемонт. Но его маленькая родина была в центре европейских бурь того времени и неоднократно — в водовороте политических и военных событий. Через Пьемонт проходили и его занимали войска революционной Франции, войска Наполеона I и Наполеона III, войска австрийского императора — душителя свободы в Италии, а однажды столица Пьемонта увидела легендарного русского полководца Суворова. Менялись короли, правившие Пьемонтом, Пьемонт становился частью Франции, снова восстанавливал свою независимость и снова терял ее, пока после падения Наполеона I не только обрел независимость в качестве основной части Сардинского королевства, но и стал центром итальянского Risorgimento — возрождения, которое в 1860 г., спустя 4 года после смерти Авогадро, завершается воссоединением Италии.

Ичилио Гуарески, биограф Авогадро, которому после Канниццо научный мир больше всего обязан знакомством с великими трудами и скромной жизнью пьемонтского физика, только в виде исключения и очень глухо упоминает о влиянии на его судьбу тех флуктуаций политической жизни, которой жил в то время Пьемонт, остальная Италия и Европа.

Авогадро был, видимо, идеальным представителем типа «кабинетного ученого», но и кабинетный ученый живет

не в безлюдной пустыне, и даже если бы он хотел, ему вряд ли удалось бы закрыться в своей «башне из слоновой кости». Вот почему к скудным сведениям о жизни Авогадро мы присоединим как фон краткое описание бурной жизни его родины.

Амедео Авогадро родился через 56 лет после того, как к владениям савойских герцогов, состоявших из самой Савойи и Пьемонта, была присоединена Сардиния*, и таким образом возникло Сардинское королевство. Столицей его был Турин, одновременно и столица Пьемонта, почему и само государство часто называют Пьемонтом. Как раньше Савойя, так впоследствии и Сардинское королевство принимали участие во многих войнах, но после Аахенского мира 1748 г. почти столетия Сардинское королевство жило мирной жизнью. И не удивительно, что число жителей Турина с 1745 по 1797 год увеличилось почти на одну треть: с 66 до 91 тысячи.

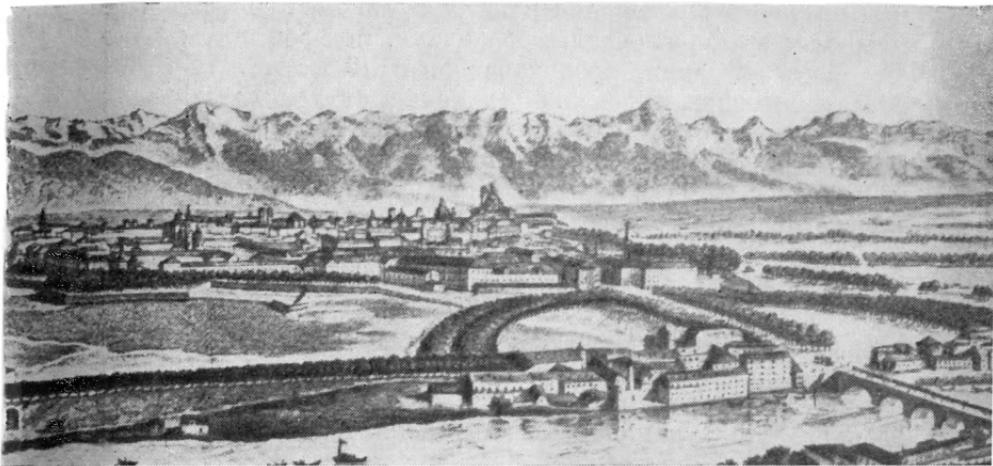
В Пьемонте, как и во всей Италии, всегда были сильны позиции католической церкви. Предки Амедео Авогадро, по-видимому, уже с XII в. были адвокатами на службе у церкви, передавая свою профессию и свои должности по наследству. Поэтому настоящая их фамилия забылась, они стали именоваться по роду занятий De Advocatis («из адвокатов»), с течением времени это прозвище трансформировалось, дав фамилии Avogadro, Avvogadori, Avogrado. Знаменитый ученый принадлежал к верчелльской ветви адвокатов с фамилией Авогадро. Город Верчелли находится примерно на половине расстояния между столицей Пьемонта Турин и столицей Ломбардии Миланом — двумя крупнейшими центрами Северной Италии.

Амедео Авогадро родился 9 августа 1776 г. ** в Турине в семье служащего судебного ведомства Филиппо Авогадро и Анны Марии Верчеллоне из Пьемонтского города Бьеллы. Сын их при крещении получил имя Лоренцо Романо Амедео Карло Авогадро ди Кваренья *** э ди Черре-

* После обмена на Сицилию, которую савойские герцоги вместе с королевским титулом получили по Утрехтскому миру 1713 г.

** Относительно дня рождения в биографических справочниках встречаются расхождения: в качестве этой даты называлось также 9 июня 1776 г.; однако в церковных записях его рождение было зарегистрировано 10 августа 1776 г.

*** Кваренья — местность вблизи Бьеллы, название которой вошло в дворянский титул этой ветви рода Авогадро.



Турин времен Авогадро

то. Он был третьим ребенком из восьми. Филиппо Авогадро умер в 1812 г. *

Амедео Авогадро получил вначале домашнее образование, а затем по стопам отца и дедов — в 1792 г. уже стал бакалавром по юриспруденции, а в 1796 г. — доктором церковного законоведения, однако затем он переходит в бюро адвоката по делам бедных, а потом в бюро генерального адвоката. В 1801 г. *гражданин* Авогадро назначен французским правительством секретарем бюро префектуры департамента Эридано (dell'Eridano). Но уже с 1801 г. Авогадро начинает настойчиво изучать математику и физику, к которым у него проявилась большая склонность. По-видимому, любовь к физико-математическим наукам родилась у него еще в юношеские годы

* По некоторым данным [53, стр. I], он имел графский титул, который перешел и к сыну. Но, видимо, это не так, потому что и в официальном документе о назначении А. Авогадро в 1820 г. профессором университета в Турине он упоминается как Sin. Cav. (т. е. г-н кавалер), и на титульном листе «Физики» Авогадро 1838—41 гг. стоит «Fisica... del cavaliere Amedeo Avogadro». Кавалер — дворянский титул, соответствующий титулу шевалье во Франции и на шкале дворянских титулов находящийся ниже графского. Однако графский титул у Амедео Авогадро действительно был, но он получил его в 40-х годах.

при посещении в течение некоторого времени школы геометрии и экспериментальной физики, под влиянием аббата Вассалли-Эанди, преподававшего эти науки. «Но уже новые занятия, и довольно далекие от тех, к которым был склонен его ум, ожидали его при выходе из лицей. Для него пришло время подумать о карьере, выгодной и вместе с тем соответствующей семейным традициям. Блеск имени и знатность рода предоставляли ему на выбор судейскую тогу и шпагу. Он предпочел первую, и ему еще не сравнялось и двадцати лет, когда он был увенчан докторской степенью *. В 1801—1805 гг., т. е. уже в возрасте 25—30 лет, Авогадро отдал изучению физики все свое свободное время. В то же время, чтобы пользоваться научной литературой, он штудировал и иностранные языки, видимо, немецкий и английский, поскольку трудно было представить, чтобы человек такого происхождения не знал в достаточной степени французского языка. В 1803 и 1804 гг. он вместе со своим братом Феличе представляет в Туринскую академию наук две свои первые работы, реферат которых был опубликован в «Мемуарах» этой Академии, а Амедео Авогадро был избран в 1804 г. ее членом-корреспондентом.

Что же происходило в это же самое время в Пьемонте? Дж. Берти **, интересную книгу которого мы будем далее не раз цитировать, пишет, что «во второй половине XVIII в. Пьемонт был одним из самых консервативных и отсталых государств Европы, менее всего воспринимавших все новое» ***. Недаром будущему Павлу I, путешествовавшему по Италии в 1782 г. под именем графа Северного, туринский двор понравился больше всего. Даже после Французской революции 1789 г. пьемонтский двор «с опозданием на один-два года сообразил, к чему идет дело» в соседней Франции. В 1791 г. в Пьемонте начались студенческие беспорядки, а в 1792 г. национальное

* Эти слова мы заимствуем из некролога Авогадро, написанного его учеником Ботто: G. D. Botto. Cenni biografici sulla vita e sulle opere del conte Amedeo Avogadro.—Mem. R. Accad. Sci. Torino, 1858, [2], vol. 17, p. 475—491.

** Дж. Берти. Россия и итальянские государства в период Рисорджименто. Пер. с итал. М., ИЛ, 1959.

*** Там же, стр. 95; см. также стр. 136—137.

собрание Савойи отменило королевскую власть и присоединилось к Франции — именно в этом году (несколько раньше) во Франции была уничтожена монархия и провозглашена республика. Французские войска перешли границу. Потеряв Савойю, присоединенную к Франции, Пьемонт продолжал лавировать и, наконец, принял сторону Австрии против Франции. Это закончилось его военным разгромом и мирным договором с Директорией в 1796 г.

В этом же году после смерти короля Виктора-Амадея III на престол вступил Карл-Эммануил II.

В последующие два года новый король жестоко подавляет в Пьемонте восстания республиканцев. Ему, однако, не удалось стовориться с Директорией. Французские войска под командованием Наполеона, начавшего свою знаменитую итальянскую кампанию в 1798 году, заняли Турин, и в следующем году Пьемонт был присоединен к Франции. Карл-Эммануил II отрекся от престола, но, уехав в Сардинию, отказался от своего отречения.

В то же время, когда Наполеон был в Египте, русско-австрийская армия под командованием Суворова разбила в Италии французских генералов, и в мае 1799 г. Суворов был уже в Турине. Несмотря на противодействие австрийского правительства, которое хотело оставить Пьемонт под своей властью, Суворов попытался восстановить права Карла-Эммануила в Пьемонте, но должен был уступить австрийцам, и Пьемонт остался под властью Австрии до победы Наполеона над австрийцами под Маренго. После смерти Павла I (март 1801 г.), с которым Наполеон заигрывал и который стремился вернуть Пьемонт Карлу-Эммануилу, Наполеон уже официально снова присоединил его к Франции и разделил на департаменты, управляемые префектами, назначаемыми в Париже. Виктор-Эммануил I, наследовавший Карлу-Эммануилу, обосновался на о. Сардиния.

Не должно вызывать удивления, что после такого политического переворота должность церковного нотариуса в практическом отношении вряд ли имела какой-либо смысл, особенно после того, как Авогадро, не выезжая из родной страны, стал подданным Франции.

Вероятно и политика самого Наполеона в отношении науки и итальянских ученых, в частности, не могла не

быть для последних привлекательной. А. Н. Крылов в статье «Наполеон I в его отношении к науке» * приводит следующие слова Наполеона из его письма Директории (октябрь 1897 г.): «Наука, которая открыла нам столько тайн и уничтожила столько предрассудков, призвана, чтобы оказать нам еще большие услуги; новые истины, новые открытия обнаружат нам тайны, еще более существенные для блага человечества, но необходимо, чтобы мы любили ученых и чтобы мы покровительствовали науке». Конечно, подобные высказывания Наполеона должны были широко обсуждаться в кругах ученых, а самое главное — эти слова, как известно, не расходились с делом. Уже будучи первым консулом, Наполеон приглашает Вольту приехать в Париж для демонстрации своих опытов; и так как итальянский физик находился в бедственном положении, распоряжается выдать ему 6000 франков. Столь же предупредителен еще раньше Наполеон был и по отношению к итальянскому астроному Ориани, которому он писал (май 1896 г.): «Все гениальные люди, все, кто занял почетное место на поприще науки, суть французы, какова бы ни была та страна, где они родились». И, действительно, бывшие туринцы Бертолле и Лагранж (Лагранж — уроженец Турина) достигли во Франции при Наполеоне всех самых высоких почестей, которые в тот век могли быть оказаны ученым.

Не случайно и то, что первые работы Авогадро в области физики относятся к электричеству (см. далее, стр. 87). XVIII в. отличается большим интересом не только ученых, но и широкой публики к явлениям электричества. В начале века Дюфай (1698—1789) установил существование двух видов электричества, «стеклянного» и «смоляного», получаемых натиранием различного рода тел. В середине века возникло увлечение опытами с различными модификациями лейденской банки, а немного позднее — с электрическими машинами. «Почти везде, на площади и при дворах, ставились представления с электрическими явлениями, которые давали и ученые и фокусники, нашедшие таким образом другое средство зарабатывать на жизнь... К новой области исследования

* А. Н. Крылов. Мои воспоминания. Изд-во АН СССР, 1945, стр. 517—532.

обратились не только физики, но и медики: в Венеции, Турине, Болонье были сделаны первые попытки применить электричество к медицине» *. Один из наиболее полных трудов по электричеству вышел в двух книгах в 1753 г. в Турине. Автором его был Джамбатиста Беккариа (1716—1781), с 1748 г. преподававший в Туринском университете. Другой труд Беккари «Письма к Беккари» ** (Болонья, 1758) имел для современников и для истории учения об электричестве еще большее значение. Последние два десятилетия XVIII в. весь ученый мир и широкие круги публики были под впечатлением сенсационных опытов Гальвани над «животным электричеством». Интерес к ним усилился в связи с полемикой Гальвани и Вольты о природе электричества ***, изучением последним «контактного электричества» и — как апофеоз всей деятельности самого Вольты и физики XVIII в. — изобретением им источника электричества, получившего название «вольтова столба».

Поэтому не удивительно, что Авогадро рос в атмосфере огромного интереса к явлениям электричества не только за пределами Италии, но, в первую очередь, в самой Италии. И не удивительно, что учитель молодого Авогадро «аббат» Антонмария Вассалли-Эанди (1761—1825) известен также своими работами по электричеству; к нему, в частности, обращены некоторые письменные сообщения Вольты, другом которого он был ****.

Первая работа Вассалли-Эанди по электричеству относится к 1786 г. Другая область его интересов, также унаследованных Авогадро, была метеорология *****. Наверное,

* M. Gliozzi. Storia della fisica. «Storia delle scienze». Vol. 2, Torino, 1965, p. 177.

** Имеется в виду профессор медицины и химии в Болонском университете Якопо Бартоломео Беккари (1682—1766). Одним из учеников Беккари был Гальвани.

*** А. Гальвани и А. Вольта. Избранные работы о животном электричестве. М.—Л., Биомедгиз, 1937.

**** M. Gliozzi. Ibid., p. 233.

***** Мы заимствуем эти и приводимые ниже биографические подробности из статьи: G. Carona. Notizie biografiche del Professore, Abate Vassalli-Eandi, Membro e Segretario perpetuo della Reale Accademia delle Scienze di Torino.— Mem. R. Accad. Torino, 1826, vol. 30, p. XIX—XLI.

Рано лишившись родителей, Антонмария Вассалли был воспитан своим дядей по материнской линии аббатом Эан-

успехам Авогадро на научном и академическом поприще благоприятствовало и влияние его прежнего учителя.

В 1806 г. Авогадро занял место репетитора в том же самом лицее, где ранее учился и преподавал Вассалли-Эанди *. На эти годы приходится еще две теоретические работы Авогадро по электричеству.

В 1809 г. Авогадро был переведен преподавателем «позитивной философии» (т. е. физики и математики) ** в Верчелли в местный лицей, где и проработал около 10 лет, исполняя временно и обязанности его директора.

За время пребывания в Верчелли им написаны две знаменитые статьи (1811 и 1814 гг.), с которых началась разработка молекулярной теории. К этому периоду относится начало работ по изучению расширения жидкостей, в первую очередь, воды под влиянием нагревания, а также по изучению соотношения между удельными теплоемкостями соединений и их составных частей в газовой фазе.

Сохранился документ, из которого видно, что Авогадро был уволен из лицея в Верчелли в отставку в сентябре

ди, в последние годы жизни занимавшим кафедру физики в Туринском университете. С 18-ти лет Вассалли — воспитанник привилегированного лицея Real Collegio delle Provincie, затем репетитор геометрии в нем; в 1785 г. он занял кафедру философии в Турине, а затем в Тортоне. В 1792 г. назначен заместителем профессора физики в Туринском университете. После смерти профессора, Эанди в 1801 г. был избран ординарным профессором физики, а несколько раньше присоединил к своей фамилии фамилию дяди, т. е. стал именоваться Вассалли-Эанди. В 1791 г. Вассалли избран в Туринскую академию наук, в 1804 г. он — секретарь класса физико-математических наук, а с 1815 г. — неперемный секретарь Академии.

Любопытно, что незадолго до этого, после падения Наполеона, Вассалли-Эанди вместе с химиком Джобертом, «красноречивым криминалистом» Авогадро (вероятно, родственником А. Авогадро) и многими другими попал в список профессоров, подвергшихся ostracismo (A. Brofferio. Storia del Piemonte dal 1814 al giorni nostri... Torino, 1849, p. 38).

* Преподавание в этом лицее велось на университетском уровне, и профессора его пользовались всеми правами университетских профессоров. Основанный в 1729 г. в Турине (здание лицея непосредственно примыкало к зданию университета), он был затем децентрализован, и один из его филиалов находился в Верчелли. Воспитанники лицея отбирались по конкурсу во всех провинциях королевства и содержались за счет государства.

** Но фактически Авогадро был преподавателем только физики.

1819 г. с пенсией в 300 лир ежегодно и в том же году стал ординарным членом Туринской академии наук. Однако, хотя король назначил Авогадро профессором физики университета в Турине, в июле 1820 г., как видно из документов, вступление в должность было отложено до подыскания преемника Авогадро в Верчелли. К тому времени еще не было установлено, в качестве профессора какой части физики Авогадро вступит в университет. Впрочем, еще в 1819 г. он был уверен, что это будет *высшая физика* (*fisica sublime*).

Сохранился черновик письма Авогадро, по всей вероятности, на имя государственного министра графа Бальбо, в котором он излагает свои взгляды на задачи новой кафедры.

В этом письме Авогадро напоминает министру о их разговоре в августе 1819 г. *, в котором собеседник Авогадро наметил «благороднейшую цель» — по уровню знаний и развитию естественных наук в Пьемонте сравняться с другими европейскими странами. С этой целью предполагалось создать, в частности, физический кабинет, достаточно хорошо оборудованный для современных исследований. Предполагалось также назначение Авогадро профессором новой кафедры высшей физики, «предназначенной для тех студентов, ...кто после обычного курса философии (т. е. курса наук.— Г. Б.) стремился бы к карьере преподавателей физики. Авогадро обещает министру отдать народному образованию, культуре и тем самым славе Пьемонта все свои скромные силы и предлагает тут же совершенно конкретный проект создания нового, исследовательского по преимуществу, кабинета физики при новой кафедре, отличающегося полностью от уже существующего кабинета при кафедре экспериментальной физики и способного служить лишь для чисто преподавательских целей. Без такого кабинета, как пишет Авогадро, профессор новой кафедры и его ученики должны будут ограничиться теоретическим изучением открытий, которыми прославились в последнее время другие страны; без такого кабинета невозможно воспроизвести

* В печатном тексте письма стоит дата «1816 г.» [53, стр. СXXXIII], но это опечатка, так как в факсимиле — «1819 г.».

результаты исследований и понять во всей их полноте практическое применение, не приходится надеяться на их приумножение «ради блеска также и нашего отечества» и «на участие таким образом вместе с другими европейскими нациями в славе расширения границ человеческого знания в передовых науках» *.

В первую очередь Авогадро считает нужным укомплектовать кабинет новейшими инструментами и аппаратами, для чего собирался заказать их у местных искусных мастеров или за границей.

Такое оборудование кабинета будет способствовать не только полноте обучения учеников и совершенствованию знаний самого профессора, но и укреплению «репутации у иностранцев новой школы и прогресса университетского преподавания в Пьемонте». Этот кабинет Авогадро предлагает назвать «Королевским учреждением для проверки физических открытий», считать его при кафедре высшей физики, профессор которой станет его директором. Его обязанностью будет «повторение и проверка по мере их публикации наиболее важных экспериментов, на которых основываются недавние открытия в физике, а также по возможности получение новых, в результате варьирования тех же самых опытов или постановки других, им самим придуманных». К такой работе кабинета могут быть привлечены профессора близких к физике дисциплин, а также, в качестве помощников, ученики. Один из последних может быть за специальную плату привлечен к работе в качестве личного ассистента профессора. Кроме того, предусматривается, говоря современным языком, штатная единица механика или помощника для выполнения чисто механических работ. Но в чрезвычайных случаях директор имеет право нанимать и большее число помощников или ассистентов. Кабинет должен иметь по меньшей мере две комнаты: одна для хранения наиболее «деликатных» машин и инструментов, а другая должна служить в качестве лаборатории. Расположить кабинет желательно вблизи помещения (sala), предназначенного для преподавания физики, т. е., очевидно, вблизи аудитории. На первоначальное оборудование кабинета

* И во времена Авогадро, следовательно, физика считалась одной из передовых наук («le scienze progressive»).

надо затратить не менее 10 000 лир *. Для последующих расходов на новые опыты или на приобретение нового оборудования необходимо отпускать ежегодно определенные суммы, которые профессор также может тратить по своему усмотрению, представляя лишь письменный отчет. Предусматривается, однако, возможность и чрезвычайных затрат.

«Ради пользы общего образования, чтобы проще и быстрее всего ставить в известность иностранцев, а также придать больший блеск (*maggior lustro*) самому учреждению, поручить директору выпускать ежемесячный или хотя бы трехмесячный журнал, в котором, после максимально точного изложения наиболее достойных внимания результатов, полученных в различных странах Европы и опубликованных в заграничных журналах, сообщать и о результатах, полученных местными физиками». Это издание Авогадро предлагает назвать «Журналом Королевского учреждения в Турине для проверки физических открытий». Печататься он должен на средства Королевского университета.

Что касается журнала, то предложение Авогадро, видимо, не было принято, во всяком случае, ни одного номера журнала не вышло. Наверное, не удалось Авогадро создать и физический кабинет, потому что уже в июле 1822 г. кафедра высшей физики, вместе с кафедрами палеографии, археологии и государственной экономики была закрыта, а Авогадро был положен оклад 600 лир в год впредь до нового назначения.

Забота о славе и блеске науки в Пьемонте, а следовательно, и о славе покровительствующего ей монарха, на что так настойчиво намекал в своем письме Авогадро, отошла на задний план. И на то были веские причины.

В марте 1821 г. в Пьемонте произошел военный переворот. Виктор-Эммануил I, ставший королем в 1802 г., отрекся от престола в пользу своего брата Карла-Феличе и до возвращения последнего из поездки за границу назначил регентом принца Карла-Альберта Кариньянского. Последний принадлежал к младшей ветви Савойской династии, получил совсем другое воспитание, служил одно

* Трудно сопоставить пьемонтские лиры того времени с современной валютой, но можно принять в качестве масштаба оклад профессора университета, который составлял около 500 лир в год.

время во французских войсках, и восставшие возлагали на него большие надежды. Принц Кариньянский действительно дал требуемую конституцию, но затем подчинился требованиям короля Карла-Феличе и оставил своих соратников. Восставшие были разбиты соединенными силами короля Карла-Феличе и австрийцев. Австрийские гарнизоны остались в стране. Наступила самая мрачная реакция.

Еще в 1814 г., когда Виктор-Эммануил I вернулся в Пьемонт, он отменил все введенные французами законы и уволил всех должностных лиц наполеоновской администрации. Ненависть его к нововведениям была так велика, что он приказал уничтожить ботанический сад в Турине, созданный во времена Наполеона, и намеревался даже разрушить мост через реку По, построенный французами.

Виктор-Эммануил I стремился таким образом повернуть Пьемонт вспять, вопреки интересам буржуазии, которая завоевала в Пьемонте прочные позиции и под влиянием которой обуржуазилась значительная часть дворянства. С интересами буржуазии совпадали интересы итальянской интеллигенции, чье общественно-культурное движение и борьба против отсталости итальянской культуры и науки были нацелены в конечном итоге на национальное освобождение и объединение. Основные надежды возлагались при этом на Пьемонт и Савойскую династию, при условии, что в Пьемонте будет конституционная монархия с государственными институтами, привлекательными для всей Италии.

В немалой степени расширение университета, включая создание кафедры высшей физики, находилось в русле этих стремлений.

Но Карл-Феличе, «ханжа, обскурант и австрофил»*, после поражения революции положил на некоторое время предел таким стремлениям. Студенты университета были зачинщиками волнений в Турине, и Карл-Феличе закрыл на год университет и лишил его нескольких кафедр, в первую очередь, только что организованных. Но, очевидно, что закрытие кафедры высшей физики не было связано с неблагоприятностью возглавлявшего ее профессора.

* Дж. Берти. Цит. соч., стр. 408.

Несмотря на бурные события в Турине, научная деятельность Авогадро не прерывалась. В феврале 1821 г. он представляет Академии свою наиболее пространную статью по молекулярной теории (162 стр.). В декабре того же года читает в Академии статью о подчинении органических соединений закону кратных отношений, в январе 1822 г. — статью о сродстве тел к теплороду, в апреле 1822 г. — о конструкции «мультипликационного вольтметра», сообщая о своих электрохимических опытах, относящихся к химической теории вольтова столба.

После того, как Авогадро в 1823 г. присвоили звание заслуженного профессора высшей физики, его назначили старшим аудитором (*Mastro Uditore*) в палату (*R. Camera dei conti*) по контролю за государственными расходами. Обязанности аудитора были финансово-юридического характера.

Тем не менее Авогадро продолжает заниматься физикой. Он не оставляет почти ни одного из направлений предшествующих лет, но сосредоточивает особенное внимание на удельных теплоемкостях, а также распространяет свой метод определения молекулярных весов на вещества в твердой и жидкой фазах.

Назначение профессором высшей физики, видимо, повлияло на систему подбора литературного материала. Ранее Авогадро делал подробные выписки или рефераты статей из различных научных журналов и соединял их по систематическому признаку. В эти же сборники Авогадро включал и черновики своих работ. Всего он составил 75 томов примерно по 700 страниц в каждом томе. До 1819 г. * он составил таким образом 40 томов. Первые четыре тома посвящены в основном атомно-молекулярной теории. Во втором томе, носящем заглавие: «Выдержки из различных работ. Определение атомов (т. е. атомных весов. — *G. B.*). Электрохимическая теория. Химическая номенклатура», находятся также черновики его статей по атомно-молекулярной теории 1811, 1814 и 1821 гг. Отсюда следует, что последняя статья, кстати сказать, в черновике еще более пространная, чем в своем печатном варианте, задумана была минимум за два года

* У Гуарески [53, стр. СХХVIII], по-видимому, описка (вместо 1819 г. стоит 1829 г.), однако эта дата противоречит тому, что сказано у него же на следующей странице.

до своего опубликования. Тома 5 и 6 посвящены астрономии, 7 и 8 — электричеству и магнетизму, 9—11 — оптике, теплоте излучения и т. п., 12—14 — механике, в том числе выпискам из «Небесной механики» Лапласа, 15 и 16 — «физике» * семь томов (17—23) посвящены «химической механике» или конституции тел, 24—26 — атомным объемам, семь томов (27—33) — математике и семь томов (34—40) — «смесь» с материалами из различных журналов, начиная с 1780 и кончая 1818 г., с указателями в конце каждого тома.

Содержание этих томов свидетельствует об энциклопедичности интересов Авогадро как естествоиспытателя, о его исключительной эрудированности и, несомненно, о той колоссальной работе, которую он провел, «переквалифицируясь» с юриста на физика.

С 1819 г. Авогадро составляет свои материалы по годам, лишь два тома охватывают по два года: это том 41 за 1819—1820 гг. и том 71 за 1849—1850 гг. Начиная с 1819 г., Авогадро собрал еще 35 томов. Последний, 75-й том, относится к 1854 г., т. е. эту работу Авогадро оставил только за два года до своей смерти, когда ему было уже 78 лет. Правда, записи его в последних томах становятся все более трудными для прочтения и строчки в них искривлены и неровны.

В апреле 1831 г. умер Карл-Феличе, и на престол вступил принц Кариньянский, ставший королем Карлом-Альбертом. Но многое с тех пор изменилось, и «в первые годы своего царствования он до такой степени следовал политике Карла-Феличе, что даже Меттерних, издавна не доверявший ему, был вполне удовлетворен» **.

В 1832 г. кафедра высшей физики была восстановлена, однако не для Авогадро.

Ее занял знаменитый автор трудов по математической физике Огюстен Луи Коши, который после революции 1830 г. во Франции покинул страну, отказавшись принести присягу королю-буржуа Луи Филиппу. Сначала Коши отправился в Швейцарию, но затем в 1831 г. ему была предоставлена Карлом-Альбертом бывшая кафедра

* Гуарески не поясняет, каким именно вопросам физики, но учитывая тематику работ Авогадро, надо думать, что в этих томах большое место уделено материалам по удельным теплоемкостям.

** Дж. Берти. Цит. соч., стр. 453.

Авогадро. В письме к родным в январе 1832 г. Коши писал: «По просьбе Туринского университета* учредили кафедру высшей физики (то есть, другими словами, математической физики, которую я преподавал во Французской коллегии) и для преподавания этой науки пригласили меня с жалованьем для начала в тысячу экю**». Жалованье вскоре было увеличено, и Коши настолько был удовлетворен своим положением в Турине, что отказался, несмотря на просьбы семьи, вернуться во Францию. И лишь предложение принять участие в воспитании герцога Бордоского, считавшегося у Бурбонов наследником французского престола, заставило его покинуть Пьемонт и отправиться в Прагу. Трудно сказать, что сделал Коши на кафедре высшей физики, видимо, он был так же далек от программы Авогадро, как и не похож на него своим беспокойным характером и честолюбием.

И только после того, как Коши в конце 1833 г. покинул Турин, и кафедра около года оставалась вакантной, в ноябре 1834 г. последовал королевский указ о назначении на эту кафедру Авогадро. Профессором этой кафедры он оставался до 1850 г., когда по собственной инициативе оставил преподавание и передал кафедру своему ученику, физику Феличе Кью (Chid).

На этот период времени приходится около $\frac{2}{5}$ опубликованных трудов Авогадро. Он продолжал свои исследования по удельным теплоемкостям, вернулся после значительного перерыва к старой теме — электричеству и электрохимии (здесь особенно интенсивно работал другой его ученик Джузеппе Доменико Ботто, с которым в 1832 г. он написал одну совместную статью***).

В конце этого периода Авогадро посвятил немало труда изучению атомных объемов. Из работ, имевших относительно эпизодический характер, упомянем его исследование капиллярности и предложение новой системы хи-

* Который, видимо, взял на себя в этом вопросе инициативу, потому что, как пишет Гуарески, приглашение в Турин последовало по просьбе Бурбонов.

** В. В. Б о б ы н и н. Огюстен Луи Коши. Очерк его жизни и деятельности. Сб. «Физико-математические науки в их настоящем и прошедшем. Журнал чистой и прикладной математики, астрономии и физики», 1887, т. 3, стр. 150.

*** Единственный случай за всю научную деятельность Авогадро, если не считать двух первых работ с братом.

мической номенклатуры (1843—1847 гг.). Интерес Авогадро к химии нисколько не угас, наоборот, в упомянутых выше рукописных томах находятся выписки из работ Жерара, Лорана, Вюрца, Гофмана, Уильямсона. В год, когда Авогадро оставляет кафедру высшей физики, он делает пространные выписки из работы Жерара об анилидах, а последний, 75-й том содержит выписки или переводы многих работ по органической химии, в том числе знаменитых работ Уильямсона по этерификации.

Конечно, самым капитальным произведением Авогадро в последний период его научной и педагогической деятельности было издание в 1837—1841 гг. четырехтомной «Физики» (см. гл. V).

Теперь, когда мы познакомились, хотя и в самых общих чертах с Авогадро-ученым, с его удивительным научным постоянством, и знаем уже заранее о поразительной судьбе его основной теории, естественно возникает вопрос: а что он представлял собою как человек, как выглядел? К сожалению, единственный приводимый историками при каждом удобном случае портрет Авогадро * очень неудачен. Как мы уже упоминали в предисловии, в качестве оригинала художнику послужил не сам Авогадро, а его посмертная маска **. Большое впечатление о внешнем облике Авогадро в последние годы жизни дает его бронзовый бюст, фото которого мы помещаем на стр. 24. Хотя этот бюст также был выполнен после смерти Авогадро, но так как он в том же году был установлен в Туринском университете, можно думать, что он ближе, чем известный рисунок, передает внешний облик итальянского физика.

Воспоминания современников дополняют этот образ: в первую очередь отмечают полные жизни глаза и пронзительный взгляд. Авогадро был низкого роста, хрупкого телосложения, обладал впечатлительной натурой; однако «скрупулезно и с редкой настойчивостью» соблюдал правильный образ жизни («следуя предписаниям истинной гигиены», как пишет о нем его врач и его родственник). Знавшие его лично отмечают простое, доброжелательное и искреннее обращение с другими людьми. Вот

* См. М. Джуа. История химии. М., Мир, 1966, стр. 182.

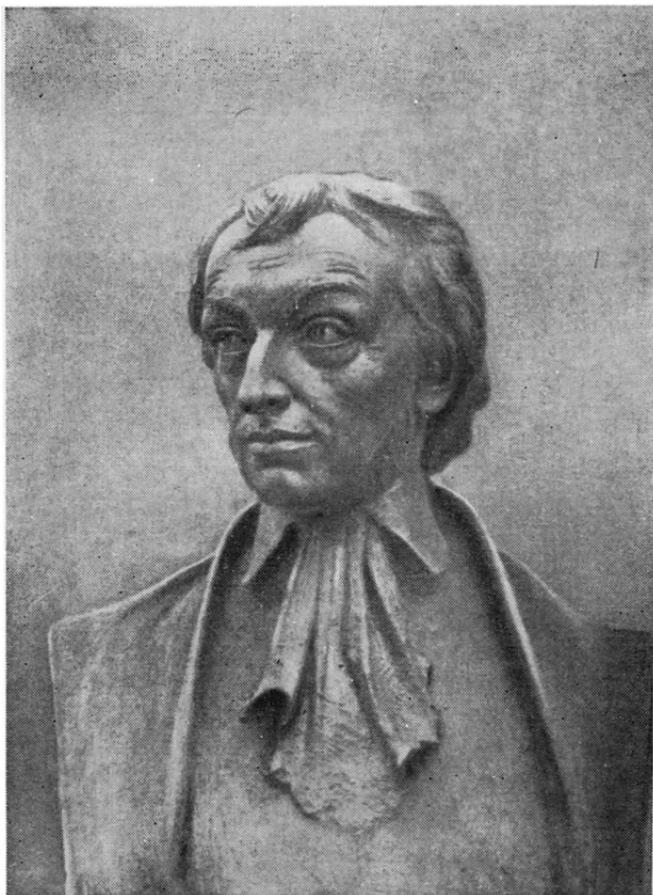
** F. C. in Simoneli. Amedeo Avogadro e la sua legge. Vercelli, 1956.

еще одна его характеристика того времени: «Религиозный без нетерпимости, высокообразованный без педантизма, мудрый без чванливости, презирающий роскошь, не заботящийся о богатстве, не стремящийся к почестям, безразличный к собственным заслугам и собственной известности, скромный, умеренный, доброжелательный» [53, стр. VI] *.

Авогадро в Верчелли, когда ему было уже за тридцать, познакомился со своей будущей женой из семьи нотариуса родом из Бьеллы, откуда была и его мать. Его невеста, Анна Мария Феличита Маццье ди Джузеппе, была на 18 с половиной лет моложе своего будущего мужа. В браке у них было восемь детей. Из двоих сыновей ни один не последовал по стопам отца — первый стал адвокатом, второй выбрал военную карьеру. Трудно сказать, какую роль играл Авогадро в семье в относительно молодые годы, но под старость он предпочитал находиться среди своих книг и бумаг в своем уединенном кабинете в дальнем конце дома. Наибольшее удовольствие ему доставляли, по-видимому, не беседы в домашнем кругу или с друзьями, а *con se stesso* — с самим собой. Правда, как пишет Гуарески, будучи любителем латинской, греческой и итальянской литературы и обладая прекрасной памятью, он в часы досуга читал в домашнем кругу отрывки из любимых произведений.

По своему безразличию к почестям он представлял редкое исключение из ученых того времени (ср., например, с Коши); неизвестно ни одной поездки его за границу, он не стремился путем таких поездок или личной переписки с иностранными учеными приобрести большую известность и признание своих научных заслуг. Как пишет Кью в некрологе, «Авогадро был одним из тех ред-

* Любопытно, что привилегированный слой туринского общества, к которому принадлежал Авогадро, заслуживал совсем иной характеристики. Ф. И. Тютчев, который был на дипломатической службе в Турине в 1837—1839 гг., писал, что ему в Турине «совсем не нравится», что здесь существует «преграда негостеприимных и необщительных привычек», что «мужчина, коего вы реже всего можете встретить в доме, и есть хозяин дома. Вообще по ту сторону Альп и не представляют себе, какова распушенность нравов в этой стране» и «наряду с легкостью нравов — крайняя набожность, господствующая здесь, особливо среди женщин» (К. Пигарев. Жизнь и творчество Тютчева. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 94—95).



Бронзовый бюст Авогадро, установленный после его смерти в Туринском университете

ких ученых, которые не имели никогда другой цели, помимо того, чтобы довести до конца свою миссию».

Мы уже говорили, что в 1850 г. Авогадро оставил преподавание в Туринском университете, но в то же время он продолжал исполнять обязанности старшего аудитора Контрольной палаты, состоял членом Высшей статистической комиссии, Высшего совета народного образо-

вания и председателем Комиссии мер и весов*. К этому времени он уже был «директором» отделения физики и математики Туринской академии наук, в трудах которой в 1853 г. вышла его последняя статья. На следующий год, как мы уже говорили, он прекратил подборку материала для дальнейшей работы. По-видимому, непосредственной причиной этого была какая-то болезнь, которая, как видно из некролога Ботто, мучила Авогадро в последние месяцы его жизни. 9 июля 1856 г. он умер в Турине. Похоронен Авогадро был в семейном склепе в Верчелли.

* Много сделал для введения метрической системы мер в Пьемонте и вообще в Италии Вассалли-Эанди, который одно время даже участвовал в международной комиссии, вырабатывавшей в Париже эту систему. И здесь Авогадро как бы следовал своему учителю.

II

ИСТОКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

В сущности наша гипотеза представляет собой систему Дальтона, снабженную новым способом уточнения, который основан на найденной нами связи ее с общим фактом, установленным Гей-Люссаком.

А. Авогадро (1811 г.)

Естествознание в современном обществе — это огромная область, имеющая жизненно-важное значение для общества. Через нее протекает могучая река, без которой эта область превратилась бы в полупустыню. Река эта — молекулярная теория. Истоками ее были первые, основополагающие, но на долгие годы полузабытые статьи Авогадро 1811, 1814 и 1821 годов.

1811 год

Очерк метода определения относительных масс элементарных молекул тел и пропорций, согласно которым они входят в соединения.

Суть молекулярной теории Авогадро излагает уже во вступительных фразах этой статьи [4]. Он ссылается на опыты Гей-Люссака, результаты которых в обобщенном виде известны как второй закон Гей-Люссака.

Вместе с Гумбольдтом и по его предложению, Гей-Люссак изучал методы определения кислорода в воздухе. Они открыли, что в образовании воды из кислорода и водорода участвуют всегда один объем первого и два объема второго. Сообщение об этом открытии было сделано в январе 1805 г. Затем, после совместного с Гумбольдтом путешествия за пределами Франции, Гей-Люссак продолжил работу в том же направлении, изучая объемные отношения газов при их взаимодействии, и пришел к

Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des
 molécules élémentaires des corps, et les proportions
 de poids qu'elles ont entre elles dans les combinaisons

I. Il est évident par ce qui a été dit dans un cas où l'on
 interrompt (voir de la loi. 3. de la p. 2) et
 l'addition de la composition) que les combinaisons
 de gaz, en ce qui se fait toujours selon des rapports
 très simples ou entiers, et que lorsque le résultat de
 la combinaison est gazeux, son volume est ^{ou} égal à la somme
 des volumes des gaz qui le composent. Mais les
 rapports des quantités de substances dans les combinaisons
 ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif
 des molécules qui se combinent, et de celui des
 molécules composées qui en résultent. Il faut donc
 admettre qu'il y a aussi des rapports des simples
 entre les volumes des substances gazeuses, et le nombre
 des molécules qui les forment. (Hypothèse simple
 qui se forme par la formation de ces gaz, et qui paraît même
 la seule admissible, de ce qu'il suppose que le nombre des
 molécules dans les gaz quelconques est toujours le même
 à volume égal, on est toujours proportionnel aux volumes
 en effet si on suppose que le nombre des molécules
 diffère dans un volume donné fut différent pour les
 différents affinités des substances pour les autres, il
 résulterait de là que la loi de la composition
 qui prévaloirait à la différence de distance des molécules plus
 nous ont ces deux rapports inférieurs que les autres
 et ce fait que nous venons de citer nous obligeant à
 admettre cette loi, et le nombre des molécules)

эмпирическому заключению, что объемы как участвующих в реакции газов, так и газообразных продуктов реакции находятся в самых простых отношениях: один к одному, один к двум и т. д. Эти результаты, не придав им никакого теоретического истолкования, Гей-Люссак опубликовал в 1808 г.*

Сославшись на эту работу Гей-Люссака, Авогадро писал: «но количественные отношения веществ в соединениях, по-видимому, могут зависеть лишь от относительно-го числа молекул, входящих в соединение, и от числа сложных молекул, образующихся из них. Необходимо, следовательно, принять, что имеются также очень простые отношения между объемами газообразных веществ и числом простых или сложных молекул, из которых они состоят. Гипотеза, которая в этом отношении напрашивается в первую очередь и которая кажется даже единственно приемлемой, состоит в предположении, что число *интегральных молекул* всегда одно и то же в одинаковых объемах любых газов или всегда пропорционально объемам» [53, стр. 3]. Здесь надо напомнить, что терминология Авогадро иногда значительно отличается от современной. Так, термин «интегральные молекулы» равнозначен термину «сложные молекулы», т. е. молекулы, состоящие из двух и большего числа атомов, а последние он часто называет «элементарными молекулами» или же просто «молекулами». Эта терминология (в частности, выражение «интегральные молекулы») была обычной для химиков того времени, особенно писавших на французском языке (а все рассматриваемые в этой главе статьи Авогадро были написаны по-французски) **.

Но тут же возникает первая трудность. Из гипотезы о том, что в одинаковых объемах газов содержится одинаковое число молекул, следует вывод, что расстояние между молекулами (если пренебречь их собственными размерами) будет одинаковым для любых газов. А между тем Дальтон ранее предположил обратное, а именно, согласно его гипотезе: 1) количество теплорода (*calorique*), которым обладают молекулы различных тел в газообраз-

* *Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil*, t. 2, 1809, p. 206; *Ostwalds Klassiker*, N 42.

** См. C. G r a e b e. *Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie.*— *J. prakt. Chem.*, 1913, [N. F.], Bd. 87, S. 148.

ном состоянии, одно и то же; 2) вследствие большего или меньшего притяжения, проявляемого молекулами к теплороду, происходит большее или меньшее сгущение теплорода вокруг молекул; 3) в результате расстояние между самими молекулами варьируется*. Собственно, Авогадро, соглашаясь с двумя первыми положениями Дальтона, отклоняет третье, считая, что, несмотря на различное притяжение к теплороду, «атмосфера, образованная этим флюидом» вокруг молекул различных газов, не настолько отличается по своему объему, для того чтобы повлечь за собой различие в расстоянии между молекулами. Такое покушение на авторитет Дальтона вряд ли могло способствовать популярности взглядов Авогадро.

Далее из своей гипотезы Авогадро делает практический вывод, имевший огромное значение для химии и физики. Он говорит, что теперь «имеется средство очень легкого определения относительных масс молекул тел, которые можно получить в газообразном состоянии, и относительного числа молекул в соединениях» [53, стр. 4]. Отношение масс молекул таково же, как и плотностей газов при одинаковых давлениях и температуре, а относительное число атомов («молекул» у Авогадро) в соединении непосредственно вытекает из объемных отношений газов, его образующих. И Авогадро приводит пример: числа 1,10359 и 0,07321 выражают отношение плотностей кислорода и водорода (за единицу принята плотность атмосферного воздуха). Отсюда отношение масс молекул кислорода и водорода будет округленно 15 : 1. Аналогичный подсчет для азота и водорода приводит к отношению 13 : 1. Но так как объемы водорода и кислорода при образовании воды относятся как 2 : 1, на каждую молекулу кислорода приходится при этом две молекулы водорода; аммиак образуется соединением молекулы азота с тремя молекулами водорода и т. д. Легко заметить, что в этом рассуждении вместо слова «молекула» можно было бы подставить слово «атом» в соответствии с терминологическим разъяснением, сделанным выше.

Авогадро гораздо тоньше Дальтона продумал опыты Гей-Люссака (Дальтон вообще без должной проверки взял под сомнение точность опытов французского физика).

* Так излагает гипотезу Дальтона сам Авогадро.

Если бы молекулы кислорода и водорода состояли из одного атома, как полагал Дальтон, а за ним и Берцелиус, то при образовании воды был бы получен объем ее паров, равный первоначально взятому объему кислорода. В действительности же, как показал Гей-Люссак, объем паров воды вдвое больше этого объема кислорода. По этому поводу Авогадро пишет: «Но довольно естественно напрашивается способ объяснения фактов такого рода в соответствии с нашей гипотезой: следует предположить, что молекулы, составляющие какой-нибудь простой газ.... образованы не из единичной элементарной молекулы, а из некоторого числа таких молекул, объединенных в одну благодаря притяжению» [53, стр. 6]. Это фундаментальное положение молекулярной теории Авогадро далее применяет для пояснения «механизма», как мы сказали бы теперь, реакций, изученных Гей-Люссаком.

Пусть две такие молекулы соединяются вместе: молекула, которая должна получиться в результате, разделится на две или несколько «интегральных молекул», причем в их состав войдет половина, четверть и т. д. числа «элементарных молекул», имевшихся в молекулах реагирующих простых газов. «Таким образом, например, интегральная молекула воды будет состоять из полумолекулы кислорода и молекулы, или, что то же самое, двух полумолекул водорода» [53, стр. 7, примеч.]. Авогадро не применял формул, но его мысль можно пояснить современными формулами так:



Столь известный ныне «механизм» этой и многих аналогичных реакций был впервые предложен Авогадро, но не надо забывать, что для этого ему надо было порвать с принятым Дальтоном и другими авторитетами положением о тождестве молекул и атомов простых газов.

Далее Авогадро пересматривает выводы и расчеты Дальтона — как те, в которых они оба расходятся, так и те, в которых результаты получаются одинаковыми. Но и в последнем случае правильный результат у Дальтона нельзя считать еще подтверждением его точки зрения. Рассмотрим один такой пример. Вес объема водорода, отвечающего его молекуле, и Дальтон, и Авогадро принимали равным 1, но у Дальтона молекула водорода,

так же как и кислорода, одноатомна*, вес молекулы кислорода у Авогадро 15, у Дальтона 7, вес молекулы воды у Дальтона $7 + 1 = 8$, у Авогадро $(15 + 2)/2 = 8\frac{1}{2}$. Казалось бы, удовлетворительное совпадение, но Авогадро отмечает, что оно явилось результатом комбинации у Дальтона двух взаимнокомпенсированных ошибок: неправильная (вдвое меньшая) масса молекулы кислорода и игнорирование деления первоначально образующейся молекулы воды (т. е. молекулы H_2O_2 , см. выше). Аналогично объясняется реакция образования окиси азота из кислорода и азота и т. д. Очень подробно рассматривает Авогадро сернистый газ и серный ангидрид. Приняв вес серы за 100, в первом соединении вес кислорода, очевидно, будет 100, а во втором 150. Между тем, по анализам того времени в сернистом ангидриде находили 95 весовых частей кислорода, а в серном — 138. Считая правильным первое значение, Авогадро для серного ангидрида (называвшегося тогда «безводной серной кислотой») нашел 142 весовые части кислорода. Из данных Дэви, однако, оказывалось, что в сернистом ангидриде вес кислорода равен 111, а в серном — 167. Мы привели эти численные значения для того, чтобы показать, насколько неточны и несогласованны были экспериментальные данные, которыми пользовался Авогадро. Кроме того, в обыкновенной сере *экспериментально* нашли водород [53, стр. 14], и Авогадро надо было учитывать и это обстоятельство. Как трудно было в таких условиях теоретику не сбиться с дороги, уйти от соблазна склониться перед «опытными данными», превозносимыми эмпириками превыше всех теорий! Сталкиваясь с противоречиями между данными экспериментаторов или между их данными и собственными подсчетами, Авогадро находит единственно правильный путь — «последующие эксперименты разъяснят этот пункт», как он написал в разделе, посвященном кислородным соединениям фосфора.

Уже в этой работе Авогадро предлагает метод определения массы молекул веществ, не полученных в газовом состоянии. Этот метод он применяет к молекулам веще-

* Как справедливо замечает Греббе [С. Graebe. Ibid., S. 151], это затрудняло уже тогда взаимное понимание, что усугублялось еще тем, что Дальтон применял термин «сложный атом» и просто «атом» для обозначения молекулы в нашем понимании.

ства, «которое играет гораздо большую роль, чем сера и фосфор, а именно к молекулам углерода». Известно, что объем угольной кислоты равен объему входящего в нее кислорода. Предположим, что углерод существовал бы в газообразном состоянии; тогда, принимая во внимание, что как и в случаях других веществ, молекула углерода при соединении с кислородом делится пополам, объем «газообразного» углерода, образующего углекислоту, должен быть равен половине объема кислорода. Таким образом, молекула углекислоты состоит из двух атомов (у Авогадро «молекул») кислорода и одного атома углерода. Отсюда, зная плотность углекислоты, можно легко вычислить плотность углеродного газа и массу его молекулы (двухатомной, как мы видели выше) относительно массы молекулы водорода, принятой за единицу. Авогадро нашел $C_2 : H_2 = 11,36 : 1$. Против такого веса *молекулы* углерода можно было выдвинуть во времена Авогадро то предвидимое им самим возражение, что поскольку углерод известен в твердом состоянии, то его молекулы должны быть гораздо больше молекул кислорода и азота. Это, в общем верное, возражение Авогадро отклоняет следующим образом: во-первых, можно предположить, что при образовании углекислоты первоначальная молекула углерода делится более, чем надвое, т. е. что молекула углерода вдвое или вчетверо больше установленной выше; во-вторых, образование твердого агрегатного состояния нельзя объяснить, согласно Авогадро, только величиной молекул, но оно, по-видимому, зависит еще от какого-то другого пока неизвестного свойства вещества. И Авогадро приводит примеры несоответствия между величиной, т. е. весом молекул, и их переходом в твердое или газообразное состояние. Например, ртуть обладает большей молекулой по весу, чем железо, но переходит она в газообразное состояние при температуре относительно более низкой, и т. д.

Окись углерода, по Авогадро, образуется в результате соединения молекулы кислорода с молекулой углерода с последующим делением пополам. В 1810 г. Дэви доказал, что окисленная муриевая кислота (хлор) представляет собой элемент*, а уже в следующем году в рассматри-

* М. Дж. а. История химии. М., Мир, 1966, стр. 205.

ваемой статье Авогадро совершенно верно объясняет реакцию (в современной записи)



Соображения, аналогичные тем, которые Авогадро развил, определяя состав и молекулярный вес углекислоты и окиси углерода, он применяет и к окислам металлов. Молекулы металлов он также считает состоящими из двух атомов и вычисляет их молекулярные веса по водороду. Очевидно, что данные Авогадро для молекулярных весов отвечают, с нашей точки зрения, атомным весам, так как для перехода к последним от чисел Авогадро их надо одновременно разделить и умножить на два (разделить, чтобы из двухатомной молекулы Авогадро получить атом, и умножить, чтобы отнести эту величину не к принимаемой за единицу молекуле водорода — также двухатомной, — а к атому его). Однако в некоторых случаях он получал при этом примерно вдвое большие веса (см. таблицу на стр. 34). На примере железа рассмотрим, в чем и почему Авогадро ошибался. Было известно два окисла железа, черный и красный, с отношением кислорода в них (если принять количество железа в обоих окислах за 100) как 31,8:45, т. е. во втором окисле кислорода примерно в полтора раза больше, чем в первом, а это «ведет к естественному предположению, что в первом окисле одна молекула (т. е. атом) железа соединена с двумя, а во втором с тремя молекулами кислорода» [53, стр. 21]. Таким образом, ошибка Авогадро происходит оттого, что он в некоторых случаях принимал в окислах количество атомов кислорода на один атом металла вдвое больше, чем это имело место в действительности. Авогадро тогда еще не пришла в голову мысль о возможности соединений типа Fe_2O_3 потому, что это противоречило схеме Дальтона, у которого не было примеров образования молекул в таких пропорциях*.

После окислов металлов Авогадро прилагает свои принципы к составу солей и оспаривает предположение Гей-Люссака о том, что газообразные кислота и щелочь должны соединяться в равных объемах, чтобы дать нейтральную соль. Мы не будем, однако, рассматривать

* М. Дж у а. Цит. соч., стр. 167.

ТАБЛИЦА 1

Атомные веса

Элемент	Дальтон * (1810 г.)	Авогадро		Верделиус ** (1818 г.)	Авогадро (1821 г.)	Верделиус ** (1826 г.)	Современные атомные веса
		(1811 г.)	(1814 г.)				
Водород	1	1	1	1,06	1	1	1
Кислород	7	15	—	16	16	16	16
Азот	5	13	—	28	14	14	14
Углерод	5,4	11,4	—	12	12	12	12
Сера	13	32	31	32	33	32	32
Фосфор	9	38	—	63	(32) ^{4*}	31	31
Хлор	—	34	—	71	36	35	35
Золото	60	—	374	398	398	199	197
Платина	73	—	—	194	389	198	195
Серебро	90	198	206	432	216	217	108
Ртуть	84 или 168	181 или 362	370	405	405	203	201
Медь	28 или 56	123	123	127	127	63	64
Железо	25	94	106,5	108	108,5	54	56
Олово	52	—	222	235	235	118	119
Свинец	90	206	331,5	542	414	207	207
Цинк	29	—	—	129	129	65	65
Сурьма	40	—	162	258	129	129	122
Мышьяк	21	—	88	151	75	75	75
Марганец	25	—	108	111	114	55	55
Калий	—	~80	74 и 76	157	78	79	39
Натрий	—	—	90	93	90	47	23
Кальций	—	—	77	82	82	41	40
Магний	—	—	47	51	94	25	24
Барий	—	—	261	274	274	137	137
Стронций	—	—	201	175	175	88	88
Алюминий	—	—	34	55	36	27	27
Кремний	—	—	27	47	32	44	28
Фтор	—	—	10	12	18	19	19
Бор	—	—	62	11	15	22	10

* М. Дж у а. Цит. соч., стр. 172.

** В. И. Куринной. Очерк развития химической атомистики в XIX веке. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 75, 76. Данные пересчитаны (см. прим. на стр. 53).

** М. Дж у а. Цит. соч., стр. 196.

** См. текст, стр. 51.

содержание этого раздела его статьи как потому, что здесь Авогадро опирается на свою более раннюю работу относительно кислотности, щелочности и нейтральности (см. стр. 93), так и потому, что экспериментальные данные были в то время не таковы, чтобы на них можно было построить правильные выводы, даже исходя из достоверных посылок*.

Последний, заключительный раздел статьи Авогадро приведем почти полностью: «Читая эту статью, можно в общем заметить, что отдельные результаты, наши и Дальтона, во многом согласуются, хотя мы исходили из общего принципа, а Дальтон руководствовался частными соображениями. Это согласие свидетельствует в пользу нашей гипотезы, представляющей собою в сущности систему Дальтона, снабженную новым способом уточнения, который основан на найденной нами ее связи с общим фактом, установленным Гей-Люссаком. Согласно этой системе, соединения образуются в постоянных пропорциях, что обнаруживается в опытах, относящихся к соединениям, наиболее прочным и наиболее интересным для химиков. Как кажется, только такие отношения могут иметь место между газами... Есть догадка, что сближение молекул в твердых и жидких телах, оставляя между интегральными молекулами расстояния лишь порядка расстояний между элементарными молекулами, может привести к отношениям более сложным и даже к соединениям в любых пропорциях, но эти соединения будут, так сказать, иного рода, чем те, которыми мы занимаемся, и такое различие может послужить для примирения взглядов на них Бертолле с теорией постоянных пропорций».

В этом отрывке Авогадро четче, чем где-либо, формулирует генетическую связь между своей гипотезой и *атомистической теорией* Дальтона. Но здесь же он показывает, что ему были близки и понятны также и идеи Бертолле, казалось бы, противоречащие выводам из теории Дальтона. Далее мы увидим (стр. 164), сколь глубокое понимание природы неопределенных соединений проявил сам Авогадро.

* Так, Авогадро считает, что карбонат аммония имеет состав $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$ и т. п.

Статья об относительных массах молекул простых тел, или предполагаемых плотностях их газа, и о конституции некоторых из их соединений,— продолжение «Очерка» на ту же тему, опубликованного в Journal de Physique, июнь 1811 г.

В начале этой статьи [6] Авогадро очень четко излагает суть гипотезы, предложенной им в 1811 г. Эта гипотеза «говорит, что равные объемы газообразных веществ при одинаковых давлениях и температуре отвечают равному числу молекул, так что плотности различных газов представляют собою меру масс молекул соответствующих газов, а отношения объемов при соединении есть не что иное, как отношения между числом молекул (т. е. атомов — Г. Б.), соединяющихся с образованием сложных молекул» [53, стр. 60]. Любопытно, что предположение относительно числа молекул в соединении, а следовательно, и об их массах, согласно Авогадро, совершенно произвольно (*tout-à-fait arbitraires*), что постоянными и естественными единицами являются объемы газообразных веществ (или предположительно переводимых в такое состояние *) и отвечающие им веса. Однако этого достаточно для того, чтобы представить «систему постоянных пропорций во всей ее простоте».

Очевидно, что как во времена Авогадро, так и после, когда сама атомистическая гипотеза, имевшая массу косвенных подтверждений, но не обладавшая еще достоверностью факта, подвергалась сомнению, такое отграничение внутри теории выводов из фактов от гипотетических положений было реалистичным и, так сказать, благоразумным. Такое положение сохранялось, видимо, и в 1872 г., если почти то же скажет Канниццаро в своей Фарадеевской речи: «Ну что ж! У вас есть сомнения! Устраните эту гипотезу (о существовании молекул.— Г. Б.) после того, как она послужила Вам дидактическим инструментом. Провозгласите этот закон, применяя вместо теоретического термина «молекулы» наименование «равные объемы»... и вы не можете помешать тому,

* Поэтому в заглавии статьи и говорится о «предполагаемых плотностях».

чтобы этот закон, а именно, что равные объемы составлены из целократных постоянных количеств какого-либо элемента, не вызывал в то же самое время в уме представлений о молекуле и атоме» *. Конечно, Авогадро не смог бы сформулировать свою мысль с такой четкостью.

Приведенная выше ссылка на систему постоянных отношений не случайна для этой работы Авогадро. Он пишет во вступлении, что его гипотеза, будучи принята, дает общий способ проверить и уточнить (rectifier) выводы, к которым пришли относительно масс молекул (и атомов) Дальтон, Дэви и другие, «а также усовершенствовать теорию определенных пропорций, которая составляет или становится основанием всей современной химии и источником ее будущих успехов» [53, стр. 59]. В предшествовавшем «Очерке» Авогадро, во-первых, суммировал данные о плотностях различных веществ в газообразном состоянии или вычислял их, прибегая к вероятным предположениям для тех веществ, которые неизвестны в таком состоянии, и, во-вторых, устанавливал их объемные отношения при соединении. Теперь же, после новых опытов и анализов Гей-Люссака, Дэви, Берцелиуса и других физиков и химиков, он считает нужным распространить свой принцип на другие вещества, относительно которых у него оставались сомнения или вообще не было речи. Основное внимание он предполагает уделить простым веществам, а также их бинарным соединениям. Обсуждение конституции же более сложных соединений, например, солей, а также органических («растительных и животных») веществ автор оставляет до следующей работы.

Так как эта статья Авогадро посвящена главным образом приложениям, мы самым кратким образом остановимся на содержании ее разделов, по заглавию которых можно уже составить представление о том, на что обратил в них внимание автор.

1. Простые газообразные тела при обычных давлениях и температуре. Что касается водорода, кислорода, азота и хлора («хлорина» или же «окисленной муриевой кислоты»), то Авогадро нечего добавить по сравнению с тем, что было им сказано в «Очерке» 1811 г. Он упоминает только два новых соединения. Одно из них — хлористый

* М. Д-ж у а. Цит. соч., стр. 218.

азот, открытый Дюлонгом (автору открытия это стоило глаза и двух пальцев правой руки). Состав его исследовали английские химики, но получили разноречивые результаты: одни нашли, что на один объем хлора приходится три объема азота, тогда как, согласно Дэви, — четыре. Авогадро указывает на это расхождение, не комментируя его. Другое соединение — «эйхлорин», как нашел Дэви, состоит из двух объемов хлора и одного кислорода; но один объем полученного «эйхлорина» относится к объему входящего в него кислорода как $2\frac{1}{2}:1$. Согласно аналогии с другими бинарными соединениями, это отношение (по Авогадро) должно быть равно $2:1$ или $1:1$, т. е. состав «эйхлорина» в переводе на язык современных формул — Cl_2O или ClO . Как было показано впоследствии, «эйхлорин» представляет собою смесь ClO_2 с Cl_2 *. О том, что это вещество нельзя считать чистым, Авогадро говорит уже в 1821 г. [53, стр. 173].

2. Другие неметаллические радикалы. В этом разделе рассмотрены соединения следующих «радикалов» **: углерода, серы, фосфора, фтора и бора. Авогадро правильно устанавливает состав молекулы фосгена COCl_2 , но особенно интересны его выводы относительно состава молекул этилена («маслородного газа») и метана («углеродистого водорода»). Эти два соединения послужили Дальтону для проверки (а не в качестве отправной точки ***) закона кратных отношений. Дальтон пришел к выводу, что на одну часть углерода в этилене приходится вдвое меньшее количество водорода по сравнению с его содержанием в метане. Но у Дальтона не только неправильный атомный вес углерода, равный 5,4 (атомный вес водорода принят за единицу), но и состав этилена CH и метана CH_2 ****. Заметим, что уже в статье 1811 г. из расчетов Авогадро следует атомный вес углерода 11,36 (стр. 32), а теперь, в 1814 г., он делает правильный вывод о составе этилена C_2H_4 и метана CH_4 . Исходя из состава продуктов сгорания обоих газов, Авогадро при-

* Д. И. Менделеев. Основы химии, 8-е изд., СПб., 1906, стр. 567.

** Согласно Лавуазье, кислородные соединения состоят из двух частей: кислорода и основания, или радикала, с которым он соединен.

*** Б. М. Кедров. Атомистика Дальтона. М.—Л., 1949, стр. 147.

**** М. Джуа. Цит. соч., стр. 171, 174.

ходит к выводу, что этилен представляет собой очень редкий пример бинарного соединения, чье образование происходит без деления надвое первоначально возникающей сложной молекулы (ср. стр. 30). Авогадро, несомненно, опередил своих современников в установлении и этих формул, но, самое главное, он опередил их в методе. Ибо метод определения состава неорганических соединений по Берцелиусу, который позволил ему сделать в 1815 г. правильное заключение о составе органических кислот и основанный на принципе «емкости насыщения окислов», мог иметь в органической химии весьма узкую область применения*.

Из ошибочных выводов Авогадро следует отметить то, что он на основе анализов процентного состава солей плавиковой кислоты принял плотность газа фтора** равной примерно 10 (за единицу принят объем водорода). Но все дело в том, что, как это и полагали в то время, в частности Дэви, Авогадро считал, что сам радикал плавиковой кислоты представляет соединение с кислородом.

3. Обыкновенные металлы. Авогадро на основе новых данных рассмотрел плотности (в предположительно газовом состоянии) и состав соединений ртути, железа, марганца, серебра, золота, свинца, меди, олова, сурьмы, мышьяка. Результаты определения плотности «газа» этих металлов (мышьяк, как видно из этого перечисления, также относился к металлам) показаны в таблице на стр. 34. Данные Авогадро для металлов чаще всего в $1\frac{1}{2}$ или 2 раза превышают правильные значения.

4. Металлы щелочные и щелочноземельные. В этой главе Авогадро рассмотрел соединения калия, натрия, кальция, магния, бария, стронция, алюминия и кремния. Наряду с относительно правильными значениями для кремния (где Авогадро был ближе к истине, чем Берцелиус) и алюминия, в остальных случаях его значения примерно в два раза превышают истинные, а в случае натрия даже в $3\frac{1}{2}$ раза. Рассмотрим на этом примере,

* Мы не можем пояснить здесь суть этого метода: См. Э. Гьельт. История органической химии с древнейших времен до настоящего времени. Пер. с нем. Харьков — Киев, 1937 г., стр. 43.

** «Назовем радикал этой кислоты, — пишет Авогадро, — флуорием (fluorium)».

Как это мы делали выше для железа, происхождений ошибок Авогадро.

Из аналитических данных Дэви и Берцелиуса Авогадро выводит, что в «соде» (soude), под чем подразумевался окисел натрия, имеется примерно 25% по весу кислорода и 75% натрия. Заметим, что эти данные действительно отвечают составу окиси натрия. Для аналогичного соединения калия Авогадро уже предположил, что оно состоит из равных объемов кислорода и «газа» металла. Вот уже одно допущение, приводящее к удвоению атомных весов этих металлов. Происхождение этого допущения — принцип простоты, идущий от Дальтона: отношение 1 : 1 проще, чем 1 : 2. В сделанном предположении плотность «газа» натрия будет примерно вдвое меньше плотности «газа» калия (что в грубом приближении правильно). «Это представляется почти невероятным для веществ столь сходных по своим свойствам» [53, стр. 81]. Следует допустить, что «сода» состоит из двух объемов кислорода на один объем «газа» натрия. Отсюда получается плотность «газа» натрия — 90.

Причина второго допущения, еще вдвое увеличивающего атомный вес натрия, в прямо не высказанной посылке, что элементы, аналогичные по свойствам, должны обладать и близкими плотностями «газов». Проверка, которую делает Авогадро, подкрепляет его точку зрения. Он избирает для этого «муриат соды», т. е. хлористый натрий, состав которого был определен Берцелиусом, и, для того чтобы сохранить установленные Дэви отношения между «муриатами» и окислами, предполагает, что на один объем «газа» натрия приходится *четыре* объема газа «хлорина». Не удивительно, что таким путем Авогадро получает согласие с данными Берцелиуса.

5. Общие соображения. Как видно из таблицы, Авогадро получил большое число плотностей газов или масс молекул или, можно добавить, атомных весов элементов. Теперь он замечает, что порядок этих величин согласуется до известного предела с двумя свойствами соответствующих простых веществ: с их агрегацией (или сцеплением вообще) и плотностью, или удельным весом тех из них, которые находятся в твердом или жидком состоянии. В общем, чем меньше молекулы, тем более склонно вещество находиться в газообразном состоянии, оно более летуче, его молекулы проявляют меньшее сцепление, в то

же время наиболее тяжелым веществам отвечают самые большие (по весу) молекулы. Однако из этих «легко предвиденных» правил имеются многочисленные исключения. Например, калий и натрий, обладая довольно значительными молекулами (мы уже видели, что этот вывод был сделан ошибочно), в то же время представляют собою очень легкие вещества; свинец по плотности мало отличается от серебра, хотя молекула свинца — одна из самых тяжелых. Наиболее яркое исключение из правила, относящегося к агрегации молекул, — это существование углерода в твердом состоянии, хотя он и обладает очень маленькими молекулами.

И далее Авогадро пытается найти объяснение этим исключениям. Но его попытки настолько уходят в область чистой фантазии, что они придают его рассуждениям оттенок легковесности и тем самым, вероятно, могли скомпрометировать и всю его работу. Так, твердость, или большее сцепление углерода и некоторых других веществ (кремния, алюминия), противоречащие легкости их молекул, Авогадро объясняет тем, что эти молекулы обладают удлиненной формой (*alongée*), так что, хотя их притяжение друг к другу должно бы быть мало (по малости их массы), но вследствие сближения концов молекул в определенном положении сцепление их усиливается, что повышает прочность всего тела. Шарообразные молекулы, наоборот, оставляют тела с относительно тяжелыми молекулами в газообразном (хлор) или жидком (ртуть) состоянии. Вступая в соединение, сложные молекулы углерода и аналогичных веществ делятся, «как это обычно происходит», при этом теряют вытянутую форму и каждая их часть, элементарная молекула, приближается к шарообразной форме. Поэтому их соединения приобретают уже иные свойства.

В дополнении Авогадро отмечает, что в появившихся недавно «Элементах агрохимии» Дэви для большинства простых веществ и их соединений принял те же значения молекулярных весов, которые имеются в статье Авогадро 1811 г., и что Дэви в этом отношении отошел от Дальтона. У Дэви теперь молекула кислорода 15 (принимая за единицу молекулу водорода), углерода 11,4, калия 75, свинца 398, железа 103, марганца 113 и т. д. «Ничто не может лучше подтвердить гипотезу, из которой я исхожу, чем это согласие в результате...» [53, стр. 90].

Есть, однако, и расхождения. Например, Дэви предполагает, что аналогично калию, натрий при образовании «соды» входит в соединение с кислородом в отношении 1:1. Ссылаясь на аргументацию в пользу своей точки зрения, которую мы изложили выше, Авогадро добавляет, что «ее ошибочность, впрочем, не поставила бы под удар общую теорию».

1821 год

Новые соображения о теории определенных пропорций в соединениях и об определении масс молекул тел.

Эта большая статья [15], занявшая 162 журнальных страницы, а в рукописном варианте имевшая еще ряд неопубликованных разделов*, была доложена Туринской академии наук 14 февраля 1821 г. и в том же году увидела свет в «Мемуарах» этой Академии. Это обзорная итоговая статья, и целесообразнее всего ее задачи и содержание пояснить, приведя почти полностью ее вступительную часть: «Думаю, я был одним из первых, кто обратил внимание на возможность применения открытого Гей-Люссаком закона простоты объемных отношений в соединениях газообразных веществ для определения относительных масс молекул и вообще на его значение для уже развитой Дальтоном теории определенных пропорций в соединениях. Таким путем я пришел к гипотезе о конституции газов, которая значительно упростила это применение закона Гей-Люссака, и к нескольким общим выводам относительно конституции сложных тел» (Далее Авогадро делает ссылку на две свои статьи, рассмотренные ранее).

«После того как физики и химики много занимались теорией определенных пропорций, которую также называют *атомистической* или *стехиометрической* теорией, она стала, как я и предвидел, основой всей химии и источником усовершенствования этой науки в наши дни. Берцелиус особенно стремился достигнуть максимальной точности в определении масс молекул на основе собственных экспериментов и гипотез, им принятых. Он собрал резуль-

* В них рассматриваются палладий, никель, хром, кадмий, селен, церий, уран, титан, кобальт, висмут и др. элементы и их соединения.

таты, на которых, по его мнению, следует остановиться, в важной работе, переведенной под его наблюдением и опубликованной в прошлом году в Париже под заглавием «Очерк теории химических пропорций и т. д.»

В настоящей статье я предполагаю вернуться к моим прежним исследованиям в этой области и составить нечто вроде их обзора (revue), сравнивая с результатами только что упомянутых новых работ, для того чтобы выяснить, насколько мои первоначальные взгляды были подтверждены или модифицированы, уточнить численные результаты, к которым я пришел, распространить мои идеи на другие простые или сложные тела, открытые или лучше исследованные со времени опубликования моих статей. Одним словом, я предполагаю объединить вместе и координировать с моими принципами главные пункты теории определенных пропорций, подвергая обсуждению в особенности те из этих пунктов, где мое мнение отличается от мнения Берцелиуса, который, можно считать по справедливости, из современных химиков обладает наибольшими заслугами в этой части наших химических знаний.

Эта тема, собственно говоря, принадлежит химии и могла бы показаться в некотором роде чуждой физике в точном смысле слова, всегда составлявшей главный предмет моих занятий. Однако независимо от того, что гипотеза о конституции газов, которая представляет существенную часть этой темы, по сути входит в компетенцию физики, специфический способ определения массы молекул различных тел находится в такой тесной связи с некоторыми вопросами физики и особенно теми, которыми я занимаюсь в последнее время, что я счел необходимым продолжить свои исследования и провести в связи с этим довольно пространное обсуждение, чтобы не полагаться слепо на разноречивые мнения химиков. Такое обсуждение целесообразно до возвращения к работам, только что мною упомянутым, чтобы иметь возможность затем лишь делать ссылки на результаты, полученные мною в этом отношении, и избежать таким путем отступлений, прерывающих ход изложения.

Я разделяю эту статью на две части. После обсуждения в первой части основных положений теории определенных пропорций, или масс молекул, и их проявления в соединениях, я перейду во второй части к специальному определению молекул различных простых тел

и к их отношениям в соединениях, которые могут образоваться из этих тел. Однако я ограничусь при этом соединениями тех веществ, которые играют наиболее важную роль в химических явлениях». Далее Авогадро поясняет, что ради сокращения объема статьи он оставляет за пределами те вещества, которые находятся в природе в малых количествах, редко встречаются в химических операциях и не представляют интереса для теории определенных пропорций. «В этой, второй части, так же как и в моих предшествующих статьях, я останавливаюсь главным образом на бинарных соединениях, поскольку они более всего подходят для установления масс молекул простых тел, интересующих в наибольшей степени химиков и физиков, без того чтобы входить в детали и обсуждение, которые могли бы найти место лишь в полном трактате по химии» [53, стр. 123—125].

Познакомим читателя с содержанием обеих частей этой статьи Авогадро. *Часть первая.* «Общие соображения» состоит из двух разделов: «1. Обсуждение принципов, установленных в предшествующих статьях, в сопоставлении с последующими работами химиков». Авогадро пишет, что к идее связать вместе закон объемов и закон определенных пропорций подошел также Берцелиус, но что, по его же собственному замечанию, факты, относящиеся к закону объемов, настолько редки, что извлекать правила надо из очень небольшого их числа, а распространять приходится на все остальные. Авогадро пишет, что такой вывод Берцелиус сделал потому, что сомневался в элементарной природе азота и отрицал такую у хлора. Если этого не делать, число фактов, положенных в основу закона объемов, значительно возрастет. Кроме того, Авогадро отмечает, что Берцелиус признал необходимость связать теорию атомов, или молекул, с теорией газовых объемов, но независимо от всякой гипотезы о конституции молекул. Другие химики, например Дальтон, либо сомневаются в правильности самого этого закона, либо рассматривают его независимо от теории определенных пропорций. Большое место затем Авогадро уделяет критике применения в химии эквивалентов, чаще всего упоминаемых под названием «пропорциональные числа». «Я не вижу, например, какой смысл может быть в том, чтобы говорить, что пропорциональное число кислорода, принимая за единицу такое во-

дорода, есть 8, тогда как плотность первого газа равна 16, принимая плотность водорода за единицу» [53, стр. 128]. И в выборе пропорциональных чисел существует произвол, тогда как желательнее, чтобы «вычисления определенных пропорций все бы химики производили по одним и тем же правилам» [53, стр. 130].

Гипотеза о конституции газов нашла, как указывает Авогадро, поддержку у Берцелиуса. В подтверждение приводится следующая выдержка из упомянутой работы шведского химика: «Наличие химических пропорций, по видимому, говорит о том, что каждый газ простого тела содержит в одном и том же объеме, взятом при одних и тех же температуре и давлении, равное число атомов, поскольку в противном случае корпускулярная теория и теория объемов не могли бы идти рядом друг с другом, а наоборот, приводили бы к различным результатам» [53, стр. 131].

Авогадро упоминает также о том, что и Ампер, «один из самых искусных физиков наших дней», принял ту же гипотезу и даже «до знакомства с моими статьями», и Амперу посчастливилось найти способ ее приложения к «теории форм интегральных молекул в кристаллах» [53, стр. 132].

Второе важное положение гипотезы Авогадро, относящееся к возможности деления молекул простых веществ, также оказалось в соответствии с теорией Ампера. Согласно последней, молекулы простых тел в твердом состоянии представляют собою тетраэдры, в вершинах которых находятся «простые молекулы» (атомы); при испарении «интегральные молекулы» кристаллов переходят в газообразное состояние без какого-либо деления, но оно (не более чем на четыре части) может произойти при образовании «сложного газа». Однако, по мнению Авогадро, нет оснований принимать, что молекулы твердых (или жидких) тел при переходе в газообразное состояние не могут делиться на две или большее число частей, вплоть до того, что интегральные молекулы простого тела будут состоять из двух частичных молекул или даже из одной. Вероятно, здесь впервые [53, стр. 133] Авогадро говорит о возможности одноатомного газа.

Закон Гей-Люссака, устанавливающий простые отношения между объемами исходных и конечных продуктов

взаимодействия газообразных веществ, ничего не говорит о закономерности в количественном соотношении между ними. У Авогадро еще в первых его двух работах проскальзывала мысль, что объем получающегося газообразного соединения равен удвоенному объему «простого газа», входящего в это соединение наименьшим объемом. Естественно, когда объемы двух простых газов равны, объем полученного соединения равен их сумме. Теперь Авогадро указывает, что к такому же выводу приходит и Берцелиус. Но Берцелиус принимал, что в одинаковых объемах газообразных веществ, соединяющихся в пропорции 1:1, находится одинаковое число *атомов*, и точно такое же число *молекул* заключено уже в двух объемах образовавшегося соединения и что, следовательно, расстояния между молекулами становятся больше, чем между атомами. Берцелиус прибегает при этом к гипотезе об увеличении силы отталкивания у молекул. Эту гипотезу Авогадро характеризует как пустую (*vague*) и темную. «Моя же гипотеза деления молекул,— добавляет он,— вносит во все это максимальное упрощение». Не следует «считать, как это обычно делалось до сих пор, что масса молекул соединения, или его *пропорциональное число*, или по выражению Уолластона, его *химический эквивалент* представляет сумму масс его компонент..., хотя первая должна всегда быть в простом отношении со второй» [53, стр. 136]. Впрочем, Авогадро не стремился развить выводы из этого положения, потому что, как он пишет, будет «бесполезным и в некоторых случаях непрактичным усложнять теорию определенных пропорций».

2. *Добавления к теории определенных пропорций, сделанные или предложенные в недавнее время.* Применимость всех этих «добавлений» Авогадро опять-таки рассматривает с точки зрения их соответствия его собственным идеям.

Вот, например, вопрос о возможности отношения объемов газов простых веществ — 2:3, 2:5 и т. д. [53, стр. 138, 141 и сл.]. Если принять такую возможность, то не видно, согласно Авогадро, почему не допустить и возможности соединения любого числа молекул одного тела с любым числом молекул другого, причем определенных пропорций в соединении больше не будет. «Таким образом, необходимо (и именно Берцелиус особенно настаивал

на этом) принять за правило, что одна молекула вещества может вступить в непосредственное соединение, в собственном смысле слова, только с одной молекулой или с целым числом молекул другого вещества (в предположении, что они неделимы), и надо отнестись видимые нарушения этого правила к предсуществующим соединениям, состав которых подчиняется кратным отношениям и которые образуют между собой вторичные соединения» [53, стр. 142]. Например [53, стр. 139], Авогадро предположил, что один из окислов железа представляет собою соединение другого, предсуществующего, окисла с кислородом в кратном отношении.

Берцелиус провел различие между неорганическими и органическими соединениями в том смысле, что сложные неорганические соединения могут рассматриваться как состоящие из двух бинарных соединений или тройного и бинарного и т. д., что приводит к соединениям второго, третьего и т. д. порядка. В отличие от них органические соединения образуются из двух или более простых веществ, не подчиняясь никаким определенным отношениям.

Авогадро считает взгляд Берцелиуса на неорганические соединения не самым простым. По его мнению, можно сформулировать, два правила: 1) если два бинарных вещества, соединяющихся между собою, имеют общую компоненту, число молекул двух других компонент должно относиться между собою как единица к единице или к большему целому числу. Например, «радикалы» кислоты и основания* в солях «должны» представлять те же отношения, как если бы они соединялись отдельно, в отсутствие кислорода; 2) число молекул общей компоненты, соединений с каждым из двух других веществ, должно также находиться в кратных отношениях [см. 53, стр. 144]. Количество кислорода кислоты кратно его количеству в основании или наоборот. Второе правило было, как указывает Авогадро, установлено Берцелиусом в результате его анализов солей. Авогадро подробно рассматривает примеры, в том числе и те, которые заставили Берцелиуса считать это правило ограниченным. Кроме того, Авогадро показал применимость этих правил и к солям бескислород-

* Напомним, что кислотой и основанием в те времена назывались ангидриды кислот и соответствующие основные окислы.

ных кислот, чего Берцелиус вообще не делал, например, к хлористому аммиону $\text{HCl} + \text{NH}_3$, в котором общей компонентой кислоты и основания является водород. Авогадро рассматривает также фосген, циановодород, хлористый циан.

В противоположность мнению Берцелиуса о том, что состав органических соединений не подчиняется никаким законам, Авогадро полагает, что к ним можно применить тот же метод, что и к неорганическим соединениям. Более подробно свои взгляды на эту тему он изложил в отдельной работе в том же 1821 г. (стр. 54).

В заключение этого раздела и всей первой части Авогадро рассматривает попытки дальнейшего упрощения теории определенных пропорций. Одни из них не привели, по его мнению, ни к какому реальному результату. К ним относится гипотеза одного анонима, согласно которой молекулы различных веществ выражаются целыми числами, если за единицу принять молекулу водорода. Этим анонимом, как нетрудно догадаться, был Праут. Авогадро замечает, что эта гипотеза не имеет, по-видимому, никакой вероятности, потому что опыты по определению масс молекул еще недостаточно точны и целые числа суть результат приближения, которое делается для удобства вычислений.

Из открытий, связанных с «Теорией атомов или масс молекул» (так Авогадро называл молекулярную теорию того времени), он упоминает об «очень интересном отношении» между удельной теплотой тел в твердом состоянии и массой «молекул». Это отношение — знаменитый закон Дюлонга и Пти, открытый ими в 1819 г.* Согласно Авогадро, он может быть только приближенным, поскольку удельные теплоемкости сами зависят от температуры и притом для разных веществ в разной степени. Впрочем, Авогадро считает этот закон очень полезным для выбора из нескольких кратных между собою чисел, относящихся к массам «молекул», при условии, что молекулы в твердых телах те же самые, что и в газообразном состоянии. «Но это-то как раз представляется весьма сомнительным, согласно тому, что мы сказа-

* R. K. Fitzgerald, F. H. Verhoek. The law of Dulong and Petit.— J. Chem. Educ., 1960, vol. 37, p. 545—549.

ли раньше» [53, стр. 155]. Здесь молекулами Авогадро называет, конечно, атомы. Таким образом, Авогадро заранее отвергает возможность совпадения своих данных о «массах молекул» с выводами из закона Дюлонга и Пти.

Как раз в конце 1810-х годов появились работы Митчерлиха по изоморфизму. Авогадро упоминает не только о них, но и о некоторых возражениях против наблюдений Митчерлиха. Он считает, что наметившиеся «неясности и трудности» и то, что сама эта область принадлежит к «области знаний, так сказать, чуждой теории определенных пропорций» (см. стр. 165), не позволяет сделать из выводов Митчерлиха широкого употребления, пока физики не изучат этот вопрос более обстоятельно. Наоборот, работа Ампера о кристаллических формах (о которой мы упоминали выше и о которой будет еще речь в следующей главе), содержащих о своих углах «простые молекулы», по мнению Авогадро, «по-видимому, снабжает нас средством объединить составы, сходные по числу молекул, по аналогии, которую представляют сами эти формы, и мы руководствуемся этим соображением при определении относительного числа молекул и, следовательно, их относительных масс в случаях, где прямолинейные соображения оставляют нас в сомнении» [53, стр. 156].

Мимо Авогадро не прошла, таким образом, ни одна крупная работа его современников, тогда как большинство из них прошло мимо работ самого Авогадро.

Вторая часть этой статьи-обзора Авогадро носит название:

Применение общих принципов к отдельным веществам и их соединениям, главным образом, бинарным.

Эта часть состоит из 31 параграфа — последний содержит резюме, а остальные посвящены: 1) кислороду и водороду и их соединению; 2) азоту и его соединениям с кислородом и водородом; 3) хлору и его соединениям с кислородом, водородом и азотом; 4) углероду и его соединениям с предшествующими веществами*; 5) сере; 6) фосфору; 7) «флуорию»; 8) бору; 9) калию; 10) «содию»; 11) кальцию; 12) магнию; 13) барию; 14) стронцию; 15) кремнию; 16) алюминию; 17) ртути; 18) сереб-

* Далее, ради краткости, мы будем приводить только названия элементов, которые и соединения которых рассматриваются в данном параграфе.

ру; 19) золоту; 20) платине; 21) свинцу; 22) железу; 23) меди; 24) марганцу; 25) вольфраму; 26) олову; 27) цинку; 28) молибдену; 29) сурьме; 30) мышьяку *. Как видно, в начало вынесены элементы, образующие наибольшее число соединений со всеми другими. Кроме этого, если не считать ряда щелочных и щелочноземельных металлов, золота и серебра, то никакой особой системы с современной точки зрения эта рубрикация не отражает.

Как и в предыдущих статьях, во второй части этой статьи Авогадро занимается главным образом установлением «масс молекул», которые, как мы видели, отвечают в то же время и атомным весам соответствующих элементов. В таблице на стр. 34 мы даем сводку его новых результатов относительно тех элементов, которые он исследовал ранее. Надо заметить, что в статье 1821 г. Авогадро применяет также и кислородную единицу, выражая «массу молекул» их отношением к «массе молекулы» кислорода, равной 16. Отсюда, по его принципу, масса молекулы воды равна $(16+2) / 2 = 9$ (поскольку вес молекулы водорода равен, по Авогадро, 1, а молекулы водорода и кислорода состоят каждая из двух атомов — «простых молекул»). Авогадро имеет правильное представление и о составе незадолго до этого открытой Тенаром перекиси водорода, но удивляется, почему это соединение, содержащее так много кислорода, не ведет себя как кислота. Свойства зависят от состава!

В некотором противоречии со сказанным им в первой части Авогадро уже допускает более сложные, чем раньше, отношения между молекулами, или объемами. Например, два окисла азота он представляет как соединение двух молекул азота с тремя и пятью молекулами кислорода, но все же предпочитает объяснять их состав на основе «предсуществующих соединений» (см. стр. 47). Авогадро выступает также против гипотезы Берцелиуса, согласно которой азот есть соединение кислорода с неизвестным веществом нитриком (nitricum), хлор — соединение с кислородом также неизвестного вещества муриатика (muriaticum). Приговор Авогадро довольно су-

* См. также примечание на стр. 42, где перечислены некоторые из опущенных параграфов этой части.

ров: «...в общем, эти косвенные доказательства (приводимые Берцелиусом.— Г. Б.), часто основанные на более или менее неточных экспериментах, а иногда на гипотетических законах, выходящих за их настоящие границы, как мне представляется, не могут применяться для установления состава, относительно которого никакого указания прямого эксперимента нет, и вероятно, что после более точных опытов и новых размышлений сам Берцелиус кончит тем, что примкнет к ставшему теперь почти общим мнением о простоте хлора» [53, стр. 182].

Авогадро замечает, что Берцелиус принял его гипотезу для определения «молекулы» углерода. В то же время Авогадро выступает против ошибочного утверждения Гей-Люссака о том, что угольная кислота образована из углерода и кислорода в отношении 1:1 (а не 1:2). Правильный состав находит Авогадро для открытого Гей-Люссаком циана C_2N_2 , причем указывает, что здесь имеется второе (первое — этилен) исключение из правила о раздвоении молекулы в момент соединения. Правильный состав находит Авогадро и для синильной кислоты HCN , а также для $SiCN$. Любопытно, что эти «третичные» соединения Авогадро не считает органическими, и поэтому находит целесообразным рассмотреть их здесь, а не в статье, посвященной органическим соединениям (см. далее).

Указанное в таблице значение веса «молекулы» (атома) фосфора (правда, отнесенное к кислороду, а не водороду) Авогадро приводит со ссылкой на Дюлонга, причем, проводя сравнение между фосфором и серой, делает следующее любопытное примечание: «Большую близость между молекулами двух разных веществ можно было бы рассматривать как маловероятную, но оба вещества, о которых идет здесь речь, довольно сходны по одним свойствам*, так что другие свойства, которыми они различаются, можно приписать не массе молекул, а иной характеристике, особенно средству к кислороду, по-видимому,

* Имеются в виду кислородные соединения обоих элементов. Гуарески обратил внимание на то, что Авогадро в этой работе впервые в истории химии устанавливает аналогию между соединениями азота, фосфора, мышьяка, сурьмы. В частности, Авогадро прямо пишет, что фосфористый водород подобен аммиаку [53, стр. 202].

гораздо большему у фосфора, чем у серы» [53, стр. 196]. Далее Авогадро замечает, что атомный вес бора близок к атомному весу углерода, с которым он, по-видимому, имеет аналогию. Но поскольку атомный вес бора выше, он близок и к кислороду. Этой мысли о том, что элементы, сходные по свойствам, должны иметь и близкие атомные веса (как мы видели, стр. 40), Авогадро придерживается с большим упорством. Конечно, требуется просмотр большого числа работ его современников, для того чтобы выяснить истоки этого заблуждения и установить, насколько эта мысль принадлежит самому Авогадро.

При обсуждении соединений фосфора с хлором Авогадро высказывает мысль, которую можно считать далекой предтечей теории атомности (валентности). Он замечает, что, как *общее* правило, число «молекул» хлора в его соединениях вдвое больше числа «молекул» кислорода в соответствующих соединениях и что этот факт обуславливается природой обоих тел. Ниже [53, стр. 206, 207] Авогадро такое же соотношение устанавливает между фтором (выделенным в элементарном виде уже в конце века) и кислородом.

Соображения относительно состава окислов металлов покоятся у Авогадро, так же как и в предыдущей работе, на довольно шатких основаниях. Например, больший вес «молекулы» бария находит косвенное подтверждение в большом удельном весе барита. То, что вес «молекулы» алюминия несколько выше, чем у кремния, согласуется с удельным весом «земель» и даже «камней», куда они входят в значительных количествах.

Любопытно, что следствия из закона Дюлонга и Пти заставляют Авогадро несколько отойти от его постулата о двухатомности газообразных молекул, в частности, для **ртути** допустить, в качестве предположения, что «молекула ее составляет только половину той, которую мы ей приписали» [53, стр. 223]. И Авогадро указывает на желательность прямого определения плотности паров ртути, а также серы и фосфора. Уменьшение веса «молекулы» меди вдвое нарушило бы, согласно Авогадро, аналогию ее с другими металлами. Хотя цинк сходен по «массе молекулы» с медью, его несколько меньшую плотность следует приписать меньшей «кислородности», а относительно олова, к которому цинк близок по плотности и которое больше по «массе молекулы», Авогадро пишет,

что олово превосходит цинк по своей кислородности, будучи по отношению к нему электроотрицательным*.

Последние расчеты и выводы Авогадро основаны главным образом на результатах экспериментальных работ Берцелиуса; на втором месте по частоте упоминания, пожалуй, стоит Томсон, который известен нам более как пропагандист взглядов Дальтона, а не собственными работами. Основывается Авогадро и на предположении Берцелиуса относительно состава соединений одного и того же элемента, когда он образует ряд окислов, хлоридов и т. д. Но здесь Авогадро идет на «исправления», чтобы получить «массы молекул», «более соответствующие аналогиям друг с другом, которые различные соединения представляют в этом отношении» [53, стр. 248]. Впрочем, Авогадро считает задачей отдельной работы обобщение этих аналогий и «классификацию веществ по массе их молекул» — задача, которая оказалась впоследствии по плечу только Менделееву.

В заключение вернемся к таблице на стр. 34. Очевидно, что для элементов, стоящих во главе таблицы, атомные веса 1818 г. ** у Берцелиуса больше приближаются к атомным весам Авогадро, чем Дальтона. Наоборот, Авогадро в 1821 г. в нескольких случаях приближается к атомным весам Берцелиуса 1818 г., но в общем Авогадро не последовал за Берцелиусом. В таблице атомных весов 1826 г. у Берцелиуса есть примеры отступлений от ранее найденных значений атомных весов в сторону и правильных и неправильных, как у Авогадро. Все это наводит на предположение, что Авогадро оказал влияние на разработку системы не только молекулярных, как это признано всеми, но и атомных весов и что главный законодатель того времени, Берцелиус, следовал за Авогадро не только там, где тот шел по правильному пути, но иногда и там, где пьемонтский физик сбивался с дороги.

* Было уже установлено правило, что вещества более кислородные, т. е. способные в большей степени играть роль кислот, или, как выражается Берцелиус, вещества электроотрицательные [53, стр. 224], обладают большей плотностью.

** Совпадают с атомными весами 1819 г. Берцелиус относил атомные веса элементов к атомному весу кислорода, принятому за 100. Мы пересчитали их, отнеся к атомному весу кислорода, принятому за 16.

Перейдем теперь к работе Авогадро, в которой он применил свои идеи к установлению состава органических соединений.

Статья о способе подчинения органических соединений обычным законам определенных пропорций [16].

Как уже было упомянуто, в этой работе Авогадро стремится показать, что, вопреки мнению Берцелиуса, состав органических соединений также отвечает определенным пропорциям. Авогадро были известны органические соединения лишь бинарные (углерод+водород), тройные (углерод, водород и кислород) и четверные (углерод, водород, кислород и азот). Подход Авогадро, как было ранее отмечено, состоит в том, что он представляет органическое соединение состоящим из бинарных, тройных, а также простых веществ, соединенных в определенных пропорциях, и иллюстрирует на примере «нафты», в которой, согласно анализу Т. де Соссюра*, на три объема углерода (в переводе на плотность пара по Авогадро) приходится 5 объемов водорода. «Нафта» есть в записи Авогадро:

1 углерод	1 водород
2(1 углерод	2 водород).

Первое из этих соединений, C_2H_2 в современной записи, служит основанием для присоединения к нему второго соединения углерода с водородом — C_2H_4 .

Все летучие масла, по Авогадро, обладают аналогичными свойствами, но их летучесть или нелетучесть, нахождение в жидком или твердом состоянии зависит от разницы в составе, поскольку относительное число входящих в их состав молекул может быть различным, причем объемное отношение водорода к углероду заключено примерно между 1 и 2.

В качестве примера Авогадро рассматривает терпентинное масло, состав которого, а также плотность паров были к тому времени исследованы. Правда, из данных о составе можно было прийти только к выводу, что объемные отношения между углеродом и водородом близки либо к 1:1,6, либо к 1:1,5. Согласно плотности пара мас-

* Имеется в виду, очевидно, изучение Соссюром (1817 г.) элементарного состава нефти, в результате чего было признано, что она состоит из углерода и водорода.

ла, в одном объеме должно содержаться от 5 до 6 объемов «углеродного газа». Авогадро подсчитывает, что аналитическим данным отвечает соединение 21 объема углерода с 34 объемами водорода с последующим делением образовавшейся молекулы на четыре равные части. Таким образом, Авогадро допускает, что в молекуле скипидара может быть нецелочисленное число атомов («простых молекул») углерода: а именно — 10,5, а в переводе на современный язык формула скипидара должна быть $C_{10,5}H_{17}$, что не так уже далеко от формулы терпенов $C_{10}H_{16}$.

Первоначальную молекулу * $21a + 34b$ Авогадро представляет следующим образом:

$$1\{1\{(a + b) + (a + 2b)\} + 1\{(a + b) + 2(a + 2b)\}\},$$

$$2\{1\{(a + b) + (a + 2b)\} + 2\{(a + b) + 2(a + 2b)\}\}.$$

«Первая молекула a может рассматриваться как основание всего соединения, которое становится кратным по отношению к ней» [16, стр. 449].

Вот таким именно, явно искусственным путем Авогадро считает возможным подвести все бинарные органические соединения под теорию кратных пропорций.

Кажется парадоксальным, что третичные соединения представляют для Авогадро меньше затруднений. Фактически он находит, что состав этилового спирта C_2H_5O и что его можно как бы представить в виде соединения одного объема «маслородного газа» и воды, но в то же время на вопрос — «следует ли рассматривать это тело как образованное непосредственно из трех элементов (NB! термин «*éléments*») или же как образованное действительно из маслородного газа и воды?» — он решительно высказывается против второго предположения. Но доводы его, абсолютно неубедительные с современной точки зрения, прекрасно характеризуют уровень мышления химиков того времени. Согласно Авогадро, спирт нельзя рассматривать как комбинацию этилена и воды (эта идея потом возродилась в теории этерина) потому, что 1) спирт нельзя получить непосредственным

* Авогадро применял в этой статье также сокращения: a — углерод и b — водород, и их бинарные соединения у него имеют вид $(1a + 1b)$ и $(1a + 2b)$.

соединением этилена с водой; 2) спирт обладает свойствами, весьма отличающимися от свойств этилена, тогда как гидраты в общем по свойствам близки к соответствующим безводным телам и 3) можно вообразить много других комбинаций из этих трех элементов, так что выбор между этими комбинациями будет произволен.

Для «кислородного эфира» (название «серный эфир» отвергается как нехарактерное и случайное) Авогадро находит состав: $C_4H_{10}O$. Так же как в последующей теории этерина, Авогадро указывает на формальную возможность рассматривать эфир как соединение двух молекул этилена с молекулой воды. Аналогично при действии хлористоводородной кислоты на спирт образуется «гидрохлористый эфир» состава C_2H_5Cl или же, формально, $C_2H_4 + HCl$. Любопытно замечание, что количество углерода и водорода в объемных отношениях 2 : 5, соединенное в хлорном эфире с хлором, должно быть удвоено, чтобы вступить в соединение с кислородом, — еще одно указание на эквивалентность Cl_2 и O (ср. стр. 52).

Хлористый этилен, по Авогадро, — соединение 1 объема хлора с 1 объемом маслородного газа, что отвечает составу $C_2H_4Cl_2$, но, по-видимому, он допускал и расщепление этой молекулы надвое. Камфара — соединение 1 объема окиси углерода и 5 объемов маслородного газа. Отсюда, казалось бы, состав камфары $C_{11}H_{20}O$, но, как пишет сам Авогадро, ее «формула»: «1 кислород 6 углерод 10 водород», т. е. он принимает этилен, в отличие от прежней своей точки зрения, в виде $CН_2$. Это изменение во взгляде произошло, по-видимому, за полгода, прошедшие между написанием обеих статей.

Так же как со скипидаром, Авогадро поступает с тростниковым сахаром, состав которого по Берцелиусу $C_{12}H_{21}O_{10}$, а по Гей-Люссаку — $1O : 1C : 2H$. Первую формулу Авогадро, например, разлагает таким образом:

$$\begin{array}{rcc} 1 \text{ кислород} & 3 \text{ углерод} & 3 \text{ водород} \\ 9(1 \text{ кислород} & 1 \text{ углерод} & 2 \text{ водород}). \end{array}$$

Здесь количество углерода и водорода кратны первоначальному количеству кислорода в каждом из «частичных соединений (composés partiels)». Авогадро подробно обсуждает возможность и других вариантов разложения, но для современного читателя они не представляют инте-

реса. Бряд ли также стоит останавливаться на обобщений этого метода разложения органических соединений и на доказательствах того, что для тех же самых выводов о подчинении органических соединений закону кратных отношений можно в качестве первоначального взять не только вещество, входящее в соединение в наименьшей пропорции, но и любое другое, в том числе входящее в наибольшей пропорции.

После занимающего почти треть статьи обсуждения этих вопросов Авогадро возвращается к конкретным примерам тройных соединений, причем делит их на три типа: в первых пропорции кислорода и водорода примерно такие же, как в воде; во вторых имеется избыток кислорода, а в третьих избыток водорода по сравнению с составом воды. К первым принадлежит тростниковый сахар. Здесь уже Авогадро ставит вопрос о правильности его состава, найденного Берцелиусом, и замечает, что точность, к которой Берцелиус стремится в своих анализах, заставляет относиться к результатам последнего с большим доверием и рассматривать их как самые позитивные результаты при современном состоянии знания [16, стр. 482]. Простые отношения элементов в тростниковом сахаре, найденные Гей-Люссаком и совпадающие с пропорциями в гуммиарабике и картофельном крахмале, Авогадро отвергает на том основании, что эти вещества весьма различны по свойствам и поэтому в высшей степени маловероятно, чтобы они обладали абсолютно тождественным химическим составом. Отвергает Авогадро также и реальное сложение сахара из различных «предсуществующих соединений» (на которые он может распасться, например, во время брожения). «Эти приближения, которые в общем можно варьировать различным путем, ничего не доказывают (*ne prouvent rien*) относительно действительной природы объединения (*l'union*) элементов в третичном соединении и, как я уже несколько раз говорил, самое надежное при настоящем состоянии наших знаний рассматривать три элемента объединенными вместе, без какого-либо другого предположения о порядке их объединения, кроме такого, которое необходимо, чтобы подчинить эти соединения теории кратных пропорций, как я и пытался это сделать» [16, стр. 484, 485]. Таким образом, отдельные группы в органических соединениях Авогадро допускает по сути дела лишь для чисто формальной

цели, тем более, что сам он показал, что это «подчинение» можно провести при любом составе органических соединений.

В уксусной кислоте* Авогадро принимает два «частичных соединения»: OC_2H_2 и 2OCH_2 в современной записи. Он даже полагает, что первое из них обуславливает кислотность, а второе соединение, играющее роль основания, входит, по сравнению с сахаром, в недостаточном количестве, чтобы полностью нейтрализовать это свойство.

Этот же метод Авогадро распространяет и на четвертичные соединения (фибрин, казеин, альбумин, желатин, мочевины, мочевую кислоту). Альбумин, например, по объему состоит из 500 частей углерода, 127 азота, 810 водорода, 170 кислорода, но, принимая во внимание вероятные неточности анализа, Авогадро считает возможным «упростить» состав и принять, что альбумин состоит из 12 частей углерода, 3 — азота, 18 — водорода и 2 — кислорода.

Заключение

Таким образом, Авогадро в своих работах 1811, 1814 и 1821 годов:

1. Указал на возможность сочетания атомистической теории Дальтона со 2-м законом Гей-Люссака и предложил метод определения молекулярных весов газообразных веществ, основанный на этом законе.

2. Высказал гипотезу о равном числе молекул в одинаковых объемах (при одинаковом давлении и температуре) газов простых и сложных газообразных веществ.

3. Дополнил эту гипотезу предположением о том, что молекулы простых веществ состоят из двух атомов.

4. Распространил свой метод определения молекулярных весов на соединения, существующие в жидком и твердом состоянии. Прибегнул при этом к дополнительным предположениям, далеко не всегда обоснованным. В частности, ввел представление о «газе» углерода, кремния, металлов и т. д., состоящем из двухатомных молекул (допускал, однако, что пары ртути состоят из одноатомных молекул).

* Фактически — в ее ангидриде.

5. Вычислил по аналитическим данным других авторов молекулярные веса (численно равные атомным весам) многих элементов — правильно и раньше других для кислорода, азота, углерода, хлора и немногих других; неправильно почти для всех металлов и некоторых неметаллов.

6. Определил правильно и впервые, исходя из аналитических данных других авторов и своей гипотезы, атомный состав многих неорганических веществ, а именно (как это дает Гуарески в современных формулах): H_2 , O_2 , H_2O , H_2O_2 , NH_3 , N_2 , N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_5 , Cl_2 , HCl , Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 , CO , CO_2 , $COCl_2$, C_2N_2 , $ClCN$, HCN , H_2S , SO_2 , SO_3 , CS_2 , PH_3 , P_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , PCl_3 , PCl_5 , F_2 , HF , SiO_2 , SiF_4 , $SiCl_4$, B_2O_3 , BF_3 , BCl_3 и т. д., а из органических: этилового спирта C_2H_6O , эфира $C_4H_{10}O$, хлорэтана C_2H_5Cl , хлористого этилена $C_2H_4Cl_2$, метана CH_4 , этилена C_2H_4 и т. д.

7. Высказал правильный взгляд на стехиометрию реакций типа: $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$, $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, $C_4H_{10}O + Cl_2 \rightarrow 2C_2H_5Cl$ и т. д.

8. Построил формальную схему, показывающую возможность подчинения органических соединений закону простых кратных отношений.

9. Предвидел отрицательную роль для развития химии введения вместо понятий атома и молекулы представлений о «пропорциональных числах», или эквивалентах.

В этой главе мы попытались раскрыть содержание важнейших работ Авогадро, не прибегая фактически к другим источникам, кроме оригинальных статей самого основоположника молекулярной теории. Здесь говорил как бы сам Авогадро. Теперь предоставим слово историкам химии.

III

СУДЬБА ГИПОТЕЗЫ АВОГАДРО

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул. Этот закон был впервые высказан в виде гипотезы итальянским ученым Авогадро, именем которого он и назван... Из закона Авогадро вытекает ряд важных следствий для химии.

Школьный учебник химии

Сейчас гипотеза Авогадро — уже не гипотеза, она давно получила экспериментальное подтверждение, вошла как фундаментальная часть в современную молекулярную теорию и теперь каждый школьник должен быть знаком с нею. Однако прошло почти столетие со времени появления первой статьи Авогадро, прежде чем его взгляды и под его собственным именем получили если и не единодушное, то во всяком случае достаточно широкое признание. История развития молекулярной теории в связи с судьбой гипотезы Авогадро в эти первые пятьдесят лет, а отчасти и в последующие 40—50 лет ее утверждения в науке уже изучена историками химии. Первое место среди них принадлежит по праву соотечественнику Авогадро итальянскому химику Ичилио Гуарески (см. стр. 172). Мы имеем в виду его работу 1901 г. «Амедео Авогадро и молекулярная теория» (Турин, 1901 г.) * и его же очерк 1911 г. «Амедео Авогадро и его научная деятельность. Историко-критическое вступление» в сборнике

* I. Guareschi. Amedeo Avogadro e la teoria molecolare. Torino, 1901. В приложении даны перевод на итальянский язык статьи Авогадро 1811 г., перепечатка других его работ и отрывков из статей Ампера и Годэна. К сожалению, автору этой книги не удалось отыскать оригинальное издание 1901 г., и он вынужден был воспользоваться переводом статьи Гуарески на немецкий язык в 7-й тетради издававшихся Г. Кальбаумом «Monographien aus der Geschichte der Chemie» (Leipzig, 1903).

«Избранных трудов» Авогадро * [53, стр. I—CXL]. Следующее обстоятельное исследование, хронологически также связанное со столетием первой статьи Авогадро по молекулярной теории, принадлежит К. Гребе **. После этого историки науки интересующую нас тему фактически оставили на долгие годы. И лишь спустя свыше 25 лет появилась монография М. Г. Фаерштейна, где история молекулярной теории снова была обстоятельно проанализирована, а «исторической судьбе гипотезы Авогадро» уделен специальный параграф ***.

Заслуживает еще упоминания монография Мелдрума «Авогадро и Дальтон. Становление в химии их гипотез» ****, хотя она не представляет собою исторического исследования по первоисточникам ни молекулярной, ни атомной теории. Работа Мелдрума носит отчасти полемический характер — он защищает тезис, что атомная теория, включая установление правильных атомных весов, могла сложиться и принести пользу химии только после становления в ней молекулярной теории, после того, как химики нашли способы определения молекулярных весов. Как видно из предыдущей главы, у нас нет оснований оспаривать этот тезис.

Если в предыдущей главе мы ставили перед собой задачу дать изложение основополагающих трудов Авогадро, то в этой главе целесообразно в первую очередь подвести итоги тому, что сделано историками науки по изучению возникновения, развития и становления молекулярной теории в связи с деятельностью самого Авогадро. Наиболее полную картину мы найдем в упомянутой монографии М. Г. Фаерштейна. Наше изложение будет по необходимости значительно более кратким, тем не менее, читатель, даже хорошо знакомый с работами упомянутых историков науки, найдет в этой главе некоторые добавления к истории молекулярной теории, связанные главным образом с новым прочтением работ Авогадро и осо-

* Amedeo Avogadro e la sua opera scientifica. Discorso storico-critico.

** C. Graebe. Der Entwicklungsgang der Avogadroschen Theorie. — J. prakt. Chem., 1913, Bd. 87, S. 145—208.

*** М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). М., Изд-во АН СССР, 1961.

**** A. N. Meldrum. Avogadro and Dalton. The standing in chemistry of their hypotheses.—Aberdeen, 1904.

бенно его «Физики», которую историки химии, и даже Гуарески, с этой точки зрения рассмотрели совершенно недостаточно.

Так как историю молекулярной теории нельзя рассматривать в отрыве от истории атомистической теории, нам представляется целесообразным дать сначала краткую, в основном фактологическую «биографию» атомно-молекулярной теории, куда в качестве составной части войдет и гипотеза Авогадро. Для нас важна здесь основная канва, тогда как детали читатель может найти не только в упомянутых историко-химических исследованиях, но и в некоторых курсах истории химии, например в «Истории химии» М. Джуа. Следующий раздел этой главы будет посвящен вопросу о причинах столь долгого инкубационного периода всеобщего признания учения Авогадро. И, наконец, в третьем разделе приведем те самые добавления к истории молекулярной теории, о которых мы упомянули выше.

ОСНОВНЫЕ ВЕХИ В ИСТОРИИ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

В XIX в., особенно в первой его половине, перед атомно-молекулярной теорией стояло два основных вопроса: 1) об атомном и молекулярном весе и 2) об атомном составе молекул; вопрос о *строении* молекул приобрел актуальное значение в 60-х годах того же века и мог быть поставлен лишь после того, как были выработаны надежные методы для определения атомного состава молекул. Для физики, а именно для кинетической теории газов, эта теория приобрела значение в 50-х годах XIX в. в связи с работами Клаузиуса.

Оставим в стороне предшественников Дальтона, включая античных атомистов, — для развития атомно-молекулярной теории в XIX в. значение их работ по сравнению с системой Дальтона было слишком незначительным.

К первому десятилетию XIX в. относятся работы Дальтона, в которых были сформулированы понятия атома и молекулы*. Он же составил (1803 г.) первую табли-

* Мы уже видели, что молекулу Дальтон называл «сложным атомом» (стр. 31), но в этой главе мы везде (кроме цитат, конечно) пользуемся современной терминологией.

цу атомных весов, приняв атомный вес водорода за единицу, и на основе имевшихся данных по элементарному анализу вывел атомный состав многих соединений. В последнем случае Дальтон опирался на постулат наибольшей простоты, согласно которому, если, например, элементы А и В образуют несколько соединений, то их состав может быть АВ, АВ₂, А₂В, АВ₃, А₃В и т. д.* Молекулы простых веществ одноатомны. Постулат Дальтона естественно приводил к неправильным выводам об атомном составе молекул, а отсюда и к неправильным значениям молекулярных и атомных весов.

В 1808 г. Гей-Люссак установил, что объемы соединяющихся газов и продуктов реакции относятся как целые числа. Этот, второй закон Гей-Люссака Дальтон отверг. Огромная заслуга Авогадро и состоит в том, что он увидел возможность соединить закон Гей-Люссака с атомистической системой Дальтона. Авогадро предложил использовать объемные отношения реагирующих газов для установления молекулярных весов и атомного состава соответствующих соединений. В связи с этим он предложил гипотезу о двухатомном составе газов простых тел и о том, что при одинаковом объеме и давлении молекулы всех газов находятся друг от друга на одинаковом расстоянии. Свою систему взглядов Авогадро изложил в 1811 г., в статье, рассмотренной нами в предыдущей главе.

Примерно к тому же десятилетию относятся и важнейшие работы Берцелиуса по развитию атомно-молекулярной теории. Он также пытался сочетать систему Дальтона с законом Гей-Люссака, но поскольку шведский химик исходил из ошибочного постулата об одноатомности молекул простых газов (см. стр. 46), он не мог воспользоваться этим законом для установления атомного состава и молекулярных весов соединений, как это удалось сделать Авогадро. В результате Берцелиус перестал обращаться к этому закону, тем более, что кроме химического метода определения атомного состава он смог к тому времени опираться на закон изоморфизма Митчерлиха и закон удельных теплоемкостей Дюлонга и Пти, открытые в 1819 г. Основной же принцип, который Берцелиус положил в основу своих соображений об атомном со-

* М. Дж у а. История химии. М., «Мир», 1966, стр. 167.

стае соединений, сводился к постулированию простых отношений между числом атомов кислорода в составе оснований и кислот (на современном языке — в составе основных и кислотных окислов), образующих соли. Этот принцип не был безупречен, приводил Берцелиус к неправильному заключению о составе многих соединений и отсюда, как видно из таблицы на стр. 34, и к неправильным атомным весам, хотя собственные аналитические данные Берцелиуса были для XIX в. образцом точности. Происхождение ошибок Берцелиуса — так же как и у Авогадро (стр. 40), — в произвольности выбора формул окислов металлов («оснований») и некоторых неметаллов. Так, вначале он считал, что все сильные основания должны иметь формулу RO_2 (NaO_2 , CaO_2 и т. д.), затем изменил их формулы на RO , после чего неправильно определенными оказались атомные веса щелочных металлов*. Состав органических соединений Берцелиус устанавливал исходя из их связи с неорганическими и по аналогии с ними. Так им был правильно установлен состав многих органических кислот, точнее — их ангидридов.

Наиболее близок к взглядам Авогадро оказался Ампер, который в 1814 г. опубликовал письмо к Бертолле «об определении пропорций, в которых соединяются тела в соответствии с числом и относительным расположением молекул, составляющих их интегральные частицы». Согласно Амперу, частицы (молекулы)** газов, простых и сложных, расположены на одинаковом расстоянии друг от друга и их число пропорционально объему газа. Частицы кислорода, водорода, азота состоят из четырех атомов, а хлора — из восьми. Частицы воды — из шести атомов: четырех водорода и двух кислорода, т. е. при образовании воды происходит деление первоначальной молекулы, как это принимал и Авогадро.

И совсем уже по Авогадро (ср. стр. 30) звучит утверждение Ампера, что каждая частица воды состоит из целой частицы водорода и получастицы кислорода. Оправданной точкой для Ампера явился также закон Гей-Люссака, однако основная цель статьи Ампера — объяс-

* Ю. И. Соловьев и В. И. Куринной. Якоб Берцелиус. Жизнь и деятельность. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 53.

** У Ампера термин «молекулы» относится к атомам, а «интегральные частицы» — к молекулам.

нить кристаллические формы веществ, исходя из определенного расположения элементарных атомов в соединениях. Как бы вскользь Ампер замечает, что ему работа Авогадро стала известна уже после написания письма к Бертолле.

Влияние этой работы Ампера, а вероятнее всего, его взглядов, высказывавшихся им в личных беседах и лекциях, по-видимому, не прошло бесследно для французских химиков, живших в Париже*. Во всяком случае, Дюма и Годэн, о работах которого мы будем говорить далее, находились под таким влиянием. В 1826 г. Дюма предложил свой знаменитый метод определения плотности паров, применимый ко многим веществам, в том числе органическим, которые нельзя было исследовать классическим способом Гей-Люссака. В работах Дюма и его школы был накоплен богатый материал, который впоследствии был использован для вычисления состава и молекулярного веса веществ другими химиками. Сам Дюма принял, со ссылкой на Ампера, что в газах при сравнимых условиях молекулы находятся на одинаковом расстоянии друг от друга, что молекулы простых тел способны к делению во время соединения, что молекула воды состоит из молекулы водорода** и полумолекулы кислорода. Тем не менее, Дюма внес большую путаницу в теорию и подорвал даже веру в возможность определения атомных весов***. Не делая четкого различия между атомом и молекулой простых тел, он получил «атомные» веса некоторых элементов кратными найденным Берцелиусом. В результате атомный состав ряда неорганических веществ был определен неправильно. Кроме того, поскольку «атомный» вес углерода (при атомном весе кислорода, равном 16) у Дюма был равен округленно 6, угольная кислота оказалась у него соединением одного объема «углеродного пара» с одним объемом кислорода. Атомный состав, или, что то же, формулы органических соединений, Дюма соотносил то с двумя, то с четырьмя объемами водорода. По-видимому, Дюма полагал, что де-

* С. Г а е в е. Ibid., S. 160.

** В действительности Дюма молекулы простых тел называет «атомами».

*** Э. М е й е р. История химии от древнейших времен до настоящих дней. СПб., 1899, стр. 186.

ление первоначальной сложной молекулы может происходить (что не противоречило взглядам ни Ампера, ни Авогадро) как на две, так и на четыре одинаковые части в зависимости от природы соединения. Решающее значение для предпочтения того или другого способа «деления» имели другие, большей частью гипотетические соображения дуалистического характера, типичные для развитой Дюма в те же годы «теории этерина».

Дюма делает беглое упоминание об Авогадро, говоря: «Мы еще очень далеки от эпохи, когда молекулярная химия сможет руководствоваться определенными правилами, несмотря на огромную пользу, которую эта часть естествознания извлекла из работ Гей-Люссака, Берцелиуса, Дюлонга и Пти, Митчерлиха, так же как и из теоретических взглядов Ампера и Авогадро».

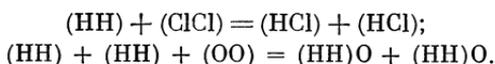
Последователем Ампера выступил и Годэн в статье 1833 года «Новый способ рассмотрения газообразных тел и его приложение к определению относительных атомных весов». Годэн впервые обратил внимание на необходимость четкого определения и разграничения содержания понятий «атом» и «молекула». Вместе с Ампером Годэн принимает как вывод из закона Гей-Люссака, что при одинаковых давлении и температуре молекулы газообразных тел находятся на одном и том же расстоянии. В отличие от Ампера, у Годэна молекулы простых газов состоят по меньшей мере из двух, а не из четырех атомов и при соединении их друг с другом каждая образующаяся молекула делится надвое. Годэн, отчасти основываясь на опытных данных Дюма, отчасти из других химических соображений, заключает, что ртутные пары состоят из одноатомных молекул. Работа Годэна, по-видимому, не привлекла внимания химиков.

Вследствие того, что казалось возможным в большинстве случаев относить молекулярные веса химических соединений то к двум, то к четырем объемам, в начале 1840-х годов предположение о том, что в равных объемах газообразных веществ содержится при сравнимых условиях равное число молекул, было практически оставлено*. Возврат к правильным представлениям связан,

* С. G r a e b e. *Ibid.*, S. 174, 176. Химики времен Авогадро принимали за единицу сравнения при определении молекулярного веса либо объем, занимаемый одним атомом (мы бы сказали теперь — грамм-атомом) водорода, либо объем, занимаемый

главным образом, с именем Жерара*. Из чисто химических соображений (в реакциях органических соединений, исходя из их обычных «четырёхобъёмных» формул, выделяется минимум удвоенные количества CO_2 и HO) он пришёл к выводу, что все молекулы должны сопоставляться только с двумя объёмами водяного пара или водорода, принятыми за единицу.

С другой стороны, Жерар полагал, что окислы металлов принадлежат к типу R_2O и поэтому, исправив атомные веса щелочных металлов, он приписал многим другим металлам ошибочные значения. Выводы, вытекающие из законов Дюлонга и Пти и закона изоморфизма, Жерар игнорировал, может быть, потому, что для первого обнаружили исключения, а явления диморфизма подорвали доверие и ко второму закону. В своей реформаторской деятельности, приходящейся на 1840-е и первую половину 50-х годов, Жерар пользовался неизменной поддержкой своего друга Лорана. В одной из статей последний, пользуясь обозначениями Берцелиуса, впервые вводит** уравнения:



Вид последних без всякого пояснения достаточно показывает, насколько Лоран и Жерар приблизились к идеям Авогадро***. Клаузиус в своей работе по молеку-

одним эквивалентом кислорода. Очевидно, что на один атом водорода будет приходиться вдвое меньший объём, чем на молекулу водорода. Молекулярные веса и отвечающие им формулы, соотнесенные с такой водородной единицей, именовались «двухобъёмными». Если же брать в качестве единицы сравнения эквивалент кислорода, которому «отвечает» объём в четыре раза меньший, чем объём молекулы кислорода, мы придем к «четырёхобъёмным формулам». Однако в эти формулы входят не атомные, а эквивалентные знаки кислорода, углерода и некоторых других элементов. Поэтому, например, двухатомной формуле этилового спирта отвечает обычная формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (где $\text{C} = 12$ и $\text{O} = 16$), а четырёхобъёмной $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (где $\text{C} = 6$ и $\text{O} = 8$); двухатомная формула воды H_2O , четырёхобъёмная H_2O_2 ; четырёхобъёмная формула двуокиси углерода — C_2O_4 (А. М. Бутлеров в. Сочинения, т. 2, стр. 27, т. 3, стр. 201 и сл.).

* М. Г. Фаерштейн. Шарль Жерар. 1816—1856. М., «Наука», 1968.

** Ann. chim. phys., 1846, 3 sér., t. 18, p. 266.

*** Правда, аналогичные уравнения, но поясненные не буквенно, а графическими схемами, были уже у Годэна.

лярно-кинетической теории (1857 г.) также пришел к выводу об образовании молекул простых веществ несколькими атомами, по меньшей мере двумя. Узнав, что в этом вопросе у него есть такие предшественники, как Лоран и Жерар, в совпадении выводов, полученных двумя различными путями, он увидел дополнительное подтверждение гипотезы, которая фактически давным-давно была уже предложена Авогадро.

Существование так называемой аномальной плотности паров, например, хлористого аммония, ставшей известной после работ Бино в конце 1830-х годов, удерживало даже Жерара от стремления придать общий характер правилу о двухобъемности молекулярных формул. В 1857 г. Сент-Клер Девиль подтвердил высказанное еще Бино предположение о том, что в таких случаях имеет место термическая диссоциация веществ, переведенных в парообразное состояние. Последняя серьезная преграда для становления в химии гипотезы Авогадро пала. Но осталась еще одна — психологическая — приверженность химиков, особенно старшего поколения, к привычным для них взглядам. Некоторым даже идеи Жерара и Лорана казались слишком радикальными. У некоторых имелось позитивистское предубеждение против теоретического мышления. В течение почти всей первой половины XIX в. многие химики, чтобы не выходить за рамки фактов, предпочитали не пользоваться атомистической гипотезой, а выражать состав химических соединений с помощью системы химических эквивалентов. Об опасности их введения в химию Авогадро предупреждал еще в 1821 г. (стр. 44).

Однако после того, как Дюма своей непоследовательностью внес в определение атомных весов большую путаницу, приверженцев системы эквивалентов стало еще больше, и в 40-х годах химические эквиваленты, особенно эквиваленты, введенные Л. Гmeliном, заполнили химическую литературу.

Таким образом, необходимо было доказать, что применение атомно-молекулярной теории не только может быть последовательно распространено на всю химию, но и представляет большие «удобства» по сравнению с системой эквивалентов. Эту трудную миссию взяли на себя Жерар и Лоран, но завершить ее удалось С. Канниццаро и только благодаря совершенно исключительному

событию — созову в 1860 г. первого Международного конгресса химиков.

Уже Пириа, учитель Канниццаро, в своих лекциях высказывал мысли о двухатомном составе простых газов *. Сам Канниццаро, как только появилась упомянутая выше работа Девиля, тотчас же понял, что ключ для объяснения аномалий в плотностях паров хлористого аммония и некоторых других соединений найден и что главная непоследовательность в системе Жерара может быть устранена: «Мы ни в коем случае не могли согласиться с объяснением, данным Жераром, а именно, что имеются молекулы, занимающие 1, 2 и 4 объема, так же как имеются и такие, которые занимают $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ и т. д. объема» **.

По словам Канниццаро, именно в тот момент, когда он обдумывал систему Жерара, он познакомился со статьей Годэна, и она привела его к скрытому (nascosta) источнику, из которого эта система возникла ***. Действительно, у Годэна есть ссылка на Ампера, а у Ампера — ссылка на Авогадро. Канниццаро, однако, не стремился изучать труды Авогадро по молекулярной теории в полном объеме, а ограничился статьями 1811 и 1814 гг. И вообще, как пишет Гуарески [53, стр. XV], за единичным исключением, химики до 1901 г. не были совершенно знакомы со статьями Авогадро 1821 г. **** Но и знакомства с двумя первыми статьями Авогадро было достаточно для Канниццаро, чтобы придать атомно-молекулярной теории непротиворечивый и законченный характер, насколько это было возможно сделать в то время. В статье, опубликованной на итальянском языке в 1858 г., он не только устранил ошибочные положения, содержащиеся в системах Берцелиуса и Жерара (например, неправильный подход Жерара к определению атомных весов металлов), но и дал новое определение понятию атома: «Различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в различных молекулах, являются целыми кратными одного и того же количества,

* М. Джуа. Цит. соч., стр. 212.

** Там же, стр. 217.

*** Gazz. chim. ital., 1875, vol. 5, p. 354.

**** Это единственное исключение составлял, однако, не Канниццаро, а О. Э. Мейер, автор монографии «Кинетическая теория газов» (Бреслау, 1877 г.).

которое, выступая всегда нераздельно, должно с полным основанием именоваться атомом» *.

Как хорошо известно из истории химии, Канниццаро выступил с изложением своей системы взглядов, с защитой гипотезы Авогадро и его метода определения молекулярных весов на созванном по инициативе Кекуле Первом Международном химическом конгрессе в Карлсруэ в сентябре 1860 г. Его выступления произвели огромное впечатление, особенно на молодых химиков — последователей Жерара **. Чтение его статьи 1858 г., на которую до этого времени химики не обратили внимания, наверное, на многих произвело такое же впечатление, как и на Л. Мейера: «Я чувствовал, как завеса упала с глаз, сомнения исчезли и вместо них появилось чувство спокойной уверенности».

Величайшие достижения теоретической химии 60-х годов XIX века — создание теории химического строения и периодической системы элементов — были бы невымыслимы без завершения дела Авогадро, чему наука обязана Канниццаро.

В 1879 г. Бутлеров говорил, что самый существенный успех химии за последние 40 лет «заключается несомненно в установлении понятия о химической частице (молекуле.— Г. Б.). Ныне оно лежит в основе всех других обобщений, так что современную химию можно по праву назвать *частичной (молекулярной.— Г. Б.) химией*. Затем, по установлении этого понятия и вследствие стремления к более близкому определению химической природы веществ, развилось понятие... о химическом строении» ***. Д. И. Менделеев, будучи сторонником взглядов Жерара, дал им самостоятельное развитие, предложив в 1856 г. формулу для определения молекулярного веса ве-

* М. Джуа. Цит. соч., стр. 215.

** Для более обстоятельного знакомства с описанием работы этого Конгресса мы отсылаем к литературе на русском языке: М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии, гл. 5; Г. В. Быков. Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности. М., «Наука», 1964, гл. 8. Более подробное изложение взглядов Канниццаро и проведенной им реформы атомно-молекулярной теории будет сделано в подготавливаемом автором очерке жизни и научной деятельности этого замечательного итальянского химика.

*** А. М. Б у т л е р о в. Сочинения, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 169.

щества по его относительной плотности. Сам Менделеев писал: «Решающим моментом в развитии моей мысли о периодическом законе я считаю 1860 год — съезд химиков в Карлсруэ, в котором я участвовал, и на этом съезде — идеи, высказанные итальянским химиком Канниццаро»*, т. е. по существу идеи Авогадро, очищенные от ошибочных наслоений и дополненные Канниццаро.

Во второй половине XIX в. новую молекулярную теорию игнорировали лишь те, кто, подобно Бертло, в принципе, скорее из позитивистско-философских, чем естественнонаучных соображений отвергли вообще понятия атома и молекулы.

Заслуги Авогадро как основоположника этой теории получили должное признание. В 1893 г. вышло первым изданием фундаментальное руководство В. Нернста под названием: «Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики». Наконец, в 1908 г. Ж. Перрен, которому наука обязана прямым экспериментальным подтверждением существования атомов, предложил именовать универсальную постоянную — число молекул в грамм-молекуле вещества — постоянной Авогадро и Ампера. Однако за ней, по справедливости, сохранилось название постоянной или числа Авогадро.

ПОЧЕМУ ВЗГЛЯДЫ АВОГАДРО НЕ БЫЛИ ПРИЗНАНЫ СВОЕВРЕМЕННО?

Гаурески [53, стр. XL] ставит вопрос еще более определенно: *почему* имя Авогадро было почти забыто столько времени, а с его законом были либо незнакомы, либо применяли его неудовлетворительно, и предпочитали приписывать его Амперу? И Гаурески указывает на 10 причин, на которые можно сослаться при ответе на поставленный вопрос: 1) широко распространенная в науке того времени путаница в понятиях атома и молекулы; 2) то, что Авогадро не был химиком-экспериментатором и не мог сам привести в соответствующие выводы, из своей гипотезы с фактами; 3) политическая обстановка в Италии, когда последнюю безнаказанно разграбляли инозем-

* М. Г. Фаерштейн. Д. И. Менделеев и учение о молекуле. Вopr. истории естеств. и техн., вып. 21, 1967, стр. 79.

цы; 4) недостаточное развитие самой химии, особенно химии органической; 5) то, что экспериментальные работы Авогадро (по физике) не имели такого значения, как его работы теоретические; 6) преувеличенная строгость критики, которой подвергались экспериментальные работы Авогадро; 7) стремление Авогадро распространить свой закон на вещества в твердом и жидком состоянии; 8) чрезмерная скромность и непритязательность (*modestia*) самого Авогадро; 9) то, что вопросами атомно-молекулярной теории занимались главным образом французские ученые, которые предпочитали упоминать своего соотечественника — Ампера; 10) «недостаток или, лучше сказать, отсутствие у многих авторов чувства, которое я назвал бы *чувством справедливости*» [53, стр. XLVII].

Вероятно, эти пункты целесообразно сгруппировать иначе и рассмотреть сначала объективные причины, которые мешали утверждению идей Авогадро в науке (пункты 4 и 1 у Гуарески), а затем причины, которые связаны с уязвимыми местами в теоретических работах самого Авогадро (пункт 7 у Гуарески). К причинам более субъективного характера, которые объясняют предубеждение к самому Авогадро как ученому, а отсюда и умалчивание его работ, следует отнести причины, перечисленные в пунктах 2, 5 и 6 у Гуарески. Наконец, уже безусловно субъективный характер, т. е. не связанный никак ни с сутью работ Авогадро, ни с его личностью как ученого, носят причины, названные Гуарески в пунктах 9, 10 и 3. Далее мы и рассмотрим в такой последовательности факторы, отодвинувшие на длительный срок признание фундаментального вклада Авогадро в атомно-молекулярную теорию. Что же касается ссылки на гипертрофированную личную скромность Авогадро, на то, что он как бы устранился от борьбы за признание собственных взглядов (пункт 8 у Гуарески), то нам представляется такая постановка вопроса вообще не вполне обоснованной. И из последнего раздела этой главы, где мы опять вернемся к изложению собственных работ Авогадро, будет видно, что личная скромность Авогадро не мешала ему публично, т. е. в печатных работах, многократно проводить сопоставление своих взглядов с идеями других физиков и химиков и указывать ясно на свой приоритет.

Гуарески пишет, что состояние химии с 1810 до 1840 г. не вызывало настоящей необходимости в опоре

на гипотезу или закон Авогадро, что материала для его применения было чрезвычайно мало, что плотности паров многих веществ, испаряющихся при повышенной температуре, в огромном большинстве случаев были неизвестны. В этот период истории химии разрабатывались методы анализа, причем в первую очередь обращалось внимание на определение не объемных, а весовых отношений реагирующих веществ*. И только после работ Жерара, Лорана и Уильямсона, когда химическим путем были установлены формулы молекул хлора Cl_2 , водорода H_2 , «этила» $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, появилась необходимость в гипотезе Авогадро. Нам кажется, что это не совсем так. После того как Дюма предложил в 1826 г. свой метод определения плотностей парообразных веществ, перед химиками открылась широкая возможность для определения молекулярных весов большого числа интересующих их соединений. Опорой для получения согласованных данных могла и должна была послужить гипотеза Авогадро. Сам Дюма, как было отмечено выше, был крайне непоследователен в своем подходе к методу определения молекулярных весов и, игнорируя гипотезу Авогадро, только скомпрометировал саму идею применения объемного метода для определения молекулярных весов. Далее, работы Жерара и Лорана были вызваны необходимостью привести в единую непротиворечивую систему молекулярные веса неорганических и органических соединений. Гипотеза Авогадро могла бы служить путеводной нитью в их реформаторской деятельности, следовательно, в ней была настоятельная необходимость,— но Жерар и Лоран пошли к своей цели более долгим путем и при своей жизни не успели ее достигнуть.

Гораздо важнее, по-видимому, другая черта развития теоретической химии того времени, препятствовавшая признанию взглядов Авогадро. Это — отсутствие четкого разграничения между понятиями «атом» и «молекула». И дело здесь не столько в той противоречивой терминологии, которой пользовались химики и физики того времени (причем терминология самого Авогадро была далеко

* М. Д ж у а (цит. соч., стр. 185) полагает также, что химики первой половины XIX в. не были достаточно подготовлены для понимания значения и плодотворности закона Авогадро, потому что были увлечены главным образом экспериментальными проблемами.

не самой лучшей), во взаимозаменяемом употреблении терминов «атом» и «молекула», сколько в том, что за всем этим скрывалась другая, для химиков того времени не менее увлекательная гипотеза, которой придерживались Берцелиус и многие видные его современники. Она, как сказано на стр. 30, сводилась к тому, что молекулы простых газов состоят из атомов и что, следовательно, в данном случае понятия атома и молекулы совпадают. Здесь истоки нечеткого употребления обоих — терминов и возникшей в связи с этим путаницы. Кажущаяся возможность сочетания этой гипотезы у Берцелиуса с другими положениями его атомистической теории, приведшей к огромным успехам в определении атомных весов, свидетельствовала в глазах других химиков в пользу этой гипотезы. Но так как последняя по существу была ошибочна и поэтому, в конечном итоге, должны были накопиться факты, ей противоречащие, то ее и должны были со временем оставить. Окончательное же опровержение этой гипотезы — заслуга Жерара и Лорана (стр. 67). К своим выводам Жерар и Лоран пришли только в 1840-х годах, однако, как сказано ранее, в их системе оставались непоследовательности, устраненные Канниццаро в конце 50-х годов.

Нам представляется, что историки химии, даже специально занимавшиеся историей атомно-молекулярной теории в связи с гипотезой Авогадро, обратили недостаточное внимание или даже совсем не обратили внимания на тот факт, что в первые 30 лет своего существования она была оттеснена на задний план альтернативной гипотезой о составе («конституции») простых газов, которой придерживались столь авторитетные деятели науки, как Дальтон, Гей-Люссак и Берцелиус.

Однако гипотезу о природе простых газов современники Авогадро воспринимали, естественно, лишь как часть его концепции о способах определения атомного состава и молекулярных весов химических соединений. Как мы видели в гл. II, в соображениях, качественных выводах и численных результатах Авогадро было много ошибочного*. Особенно много ошибочного и даже просто

* Мы никак не можем согласиться с утверждением М. Г. Фаерштейна, что *большинство* формул Авогадро соответствует современным («История учения о молекуле в химии», стр. 69).

спекулятивного в попытках Авогадро распространить свой метод на вещества, известные только в жидком или твердом состоянии. Гуарески допускает возможность, что вследствие этого в какой-то степени была дискредитирована и гипотеза Авогадро о «конституции» газов. А задолго до Гуарески Л. Мейер высказался в том же духе: «...в новую теорию был внесен источник большой неточности и ее значение в глазах химиков, как кажется, поэтому упало более, чем бы это случилось без этих попыток»*

Конечно, сейчас легко бросить упрек современникам Авогадро в том, что они не могли отделить в его работах правильные и плодотворные идеи от ошибочных. Такое отделение легко сделать только при ретроспективном взгляде на систему чьих-либо взглядов, как это и было фактически сделано Канниццаро при знакомстве с первыми статьями Авогадро по атомно-молекулярной теории. Современники же, как правило, воспринимают теоретическую концепцию в целом и подмеченные частные недостатки склонны переносить также на всю теорию, игнорируя ее достоинства. А в данном случае и положительная сторона концепции Авогадро — его гипотеза о «конституции» простых газов, — далеко была не очевидной, поскольку, как мы отметили выше, существовала альтернативная гипотеза.

В качестве объяснения длительности инкубационного периода признания заслуг Авогадро и значения его гипотезы выдвигают также то обстоятельство, что он не был экспериментатором-химиком, который, подобно Берцелиусу, Дюма или Жерару, мог бы сам изыскать пути для опытного подтверждения своей гипотезы; что его экспериментальные работы относились главным образом к чистой физике, имели меньшее значение, чем теоретические (кстати заметить, такая оценка также может быть только ретроспективной), и, кроме того, точность их подвергалась обоснованной критике.

Вероятно, с психологической точки зрения в этом объяснении нет ошибки. Ведь что касается химии, то лишь в самое последнее время наметилась эмансипация теоре-

* Л. Мейер. Новейшие теории химии и их значение для химической статистики. Пер. с нем. издания 1864 г. СПб., 1866, стр. 15. И еще до Мейера на тот же недостаток в работах Авогадро указал Менделеев (см. стр. 130).

тической химии, хотя в физике аналогичное разделение произошло на несколько десятилетий раньше*. Даже и сейчас в наш век дифференциации направлений в науке, все сужающейся специализации научных работников, компенсирующейся возрастающим сотрудничеством и кооперацией представителей различных специальностей, можно услышать наивные советы теоретику заняться также и экспериментом для подтверждения собственных предположений. А во времена Авогадро, наверное, никому и в голову не пришло бы назвать такое требование пред-рассудком. Поэтому понятно невнимание химиков к упомянутым работам физика Ампера и химика Годэна, не имевшего особенно выдающихся экспериментальных открытий**. Конечно, тот факт, что Ампер как физик был гораздо более известен, чем Авогадро, сыграл свою роль в преимущественном упоминании его имени в связи с гипотезой, впервые высказанной Авогадро. Однако для этого имеются и другие причины, к которым мы сейчас и перейдем.

Забвение имени Авогадро создавалось в известной степени искусственно вследствие отсутствия того морального качества, которое Гуарески назвал чувством справедливости. Вот что пишет Гуарески, например, о Годэне: «Он никогда не упоминает в своих работах об Авогадро, а только об Ампере. И все же ныне для меня нет сомнения в том, что он, как и некоторые другие, знал работы Авогадро и их использовал! Он безусловно знал о статьях Авогадро 1811, 1814, 1821 гг. и т. д. как потому, что они были или опубликованы, или реферированы в самых известных французских журналах, либо потому, что первая из них упомянута самим Ампером» [53, стр. XLVII—XLVIII]. Далее Гуарески пишет о более поздней работе Годэна***: «В эти дни я перечитывал статью

* Г. В. Быков. Эволюция взглядов на предмет и задачи теоретической химии. *Вопр. истории естеств. и техн.*, вып. 17, 1964, стр. 49—53.

** Годэн даже старается предупредить подобные возражения, замечая с самого начала, что в обсуждении вопросов атомно-молекулярной теории полезно участие всех химиков, «какими бы незначительными они ни были». См. М. Г. Фаерштейн. *История учения о молекуле в химии*, стр. 94.

*** A. M. G a u d i n. *Recherches sur le groupement des atomes dans les molécules et sur les causes les plus intimes des formes cristallines*. Paris, 1847.

Годэна 1847 г. и испытывал каждый раз чувство отвращения, видя как он воспроизводит на стр. 5—6 текстуально слова Авогадро относительно молекулярной конституции и образования хлороводородной кислоты, воды, аммиака, кремнезема и т. д. без какого-либо упоминания Авогадро. И это в 1847 г., когда Авогадро более чем в *двенадцати* предшествовавших работах, опубликованных во французских журналах, говорил то же самое. Те же самые фразы Авогадро воспроизведены в «Докладе» Гей-Люссака и Беккереля относительно первой работы Годэна, которой был зачитан (в Парижской Академии.— Г. Б.) 5 ноября 1832 г. Что сказать?»

Несколько раньше Гуарески сам отвечает на этот вопрос. На протяжении 50 лет (1811—1860 гг.) больше всего занимались вопросами молекулярной теории французские ученые, которые в виде исключения упоминали об Авогадро, но почти всегда делали ссылку на своего соотечественника, прославленного физика и математика Ампера. И это шло в ногу с тенденцией, которую особенно отчетливо выразили Дюма и Вюрц в утверждении, что химия — наука по преимуществу французская, и которые в своих работах принижали или игнорировали заслуги иностранных ученых. Вюрц, например, даже в 1875 г. в речи «Теория атомов в общей концепции мира» ссылается не на Авогадро, а только на Ампера. Сопоставив работы Дюма и Авогадро, М. Г. Фаерштейн приходит к выводу, что, по всей вероятности, Дюма был знаком с работами Авогадро, но игнорировал их, т. е. не придал им должного значения.

Гуарески объясняет такое отношение к трудам Авогадро и тем, что в политическом отношении Италия находилась в плачевном состоянии. Кроме того, ни одного крупного химика Италия не имела (если не считать Бертолле, давно уже переселившегося в Париж) и, естественно, у некоторых современников Авогадро напрашивалась мысль, что и не может иметь. Но Гуарески напрасно полагает, что при такой ситуации иностранцы могли грабить Италию во всех отношениях, в том числе присваивать себе заслуги итальянских ученых. Сам Гуарески не скрывает фактов игнорирования заслуг Авогадро итальянскими химиками. Самый разительный пример — в крупнейшем итальянском естественнонаучном журнале «Nuovo Cimento», руководимом Маттеуччи и Пириа, появился

некролог Авогадро, в котором ни слова не было сказано о его основной работе по молекулярной теории! [53, стр. XXXVI]. Другие итальянские химики, если боязливо и упоминали в своих работах Авогадро, то после Ампера.

И все же, как бы там ни было, субъективные факторы в длительном забвении работ Авогадро и его имени играли, на наш взгляд, второстепенную роль по сравнению с объективными: недостаточностью материала для проверки приложения гипотезы Авогадро, существованием альтернативной гипотезы, отстаивавшейся Дальтоном и Берцелиусом, и большим числом произвольных допущений и ошибочных выводов в работах самого Авогадро по молекулярной теории. И это, как мы увидим из следующего раздела, еще не полное перечисление таких факторов.

АВОГАДРО О РАБОТАХ СВОИХ СОВРЕМЕННОКОВ

Кроме работ по молекулярной теории, рассмотренных в гл. II, у Авогадро не было достаточно значительных статей, излагающих результаты его дальнейших исследований в том же направлении. Правда, «величину» молекул твердых и жидких веществ он обсуждает как в 1826 г. [23] и 1827 г. [24], так и в статьях по атомным объемам, относящимся ко второй половине 1840-х годов. Но с исторической точки зрения основное направление в молекулярной теории Авогадро, его гипотеза о «конституции» газов здесь не получила никакого развития. Возвращаясь спорадически к своей гипотезе, Авогадро делает также и случайные замечания относительно работ других авторов в той же области. Так, например, в заметке, посвященной атомным объемам, опубликованной в 1849 г., он напоминает о своих идеях, высказанных в статьях 1811 и 1814 гг., и продолжает: «Ампер принял впоследствии этот принцип, без которого было бы трудно дать объяснение фактам, обобщенным Гей-Люссаком в *теории объемов* газообразных соединений; и можно даже сказать, что этот принцип ныне, по крайней мере судя по смыслу, принят всеми физиками и химиками, которые пользуются названной теорией» [53, стр. 261]. В другом месте, говоря о делении молекулы, первоначально образующейся при реакции соединения (стр. 30), он замечает: «Впрочем, это деление хи-

мических атомов на основе простых химических соображений принято некоторыми видными химиками, такими как Лоран, Каур, Жерар и т. д.» [53, стр. 263].

Однако наиболее полно Авогадро рассмотрел работы по молекулярной теории других авторов лет на 10 раньше, во II томе своей «Физики», в параграфе под названием «Отношение плотности газообразных флюидов к их конституции». Этот параграф перепечатан также в «Избранных трудах» Авогадро [53, стр. 273—319].

Повторяя свое положение о том, что число молекул любого газа, содержащегося в данном объеме, при одной и той же температуре и давлении одинаково и что, следовательно, плотность различных газов пропорциональна массе этих молекул, Авогадро замечает, что, по его мнению, он первым высказал эту идею (в двух статьях: в июне 1811 и в феврале 1814 г.). Так же как и в первой из этих статей (стр. 35), он пишет, что основой этой идеи был «общий факт», открытый Гей-Люссаком, и принцип, установленный в химии, главным образом, в трудах Дальтона. Далее этот принцип он называет «теорией определенных пропорций», или «атомистическим учением». Заметим, что Авогадро теперь уже пользуется термином «атом».

Наблюдающееся удвоение объема продуктов реакции соединения по сравнению с объемом, который можно было бы ожидать согласно Дальтону, приводит к выводу о том, что молекулы простых газов состоят из двух парциальных молекул. Но такое удвоение наблюдается и при соединении молекул сложных газов между собою, откуда Авогадро делает вывод, что «каждая интегральная молекула простых газов состоит по меньшей мере из четырех парциальных молекул» [53, стр. 281]. Таким образом, в этом пункте он отступил от своей первоначально правильной позиции. Впрочем, Авогадро замечает, что число «простых молекул», входящих в «интегральную молекулу» простых газов, неизвестно и неизвестно даже, одно и то же ли оно для разных газов.

После изложения своей концепции, которая, кроме указанного выше положения, не отличается от высказанной в первых статьях, Авогадро переходит к замечаниям о работах других химиков.

«Берцелиус развил затем (т. е. после самого Авогадро.— Г. Б.) с большим успехом и согласно тем же са-

мым принципам эту область наших знаний, расширив их применение путем своих точнейших анализов различных тел, хотя и не принимая одинаковости числа молекул во всех газах в равных объемах при одном и том же давлении и температуре» [53, стр. 287, 288].

«Гипотеза о конституции газов», а под этим названием Авогадро понимает предположение о равном числе молекул различных газов в одинаковых объемах при одинаковых условиях, «была принята также (*essa fu pure adottata*) Ампером». Хотя предположение Ампера о том, что молекулы простых газов состоят из четырех атомов (по современной терминологии), позволяет ему объяснить, почему одни и те же вещества дают различные кристаллические формы, Авогадро замечает в некотором противоречии со сказанным выше, что «это расширение *нашей* гипотезы, так сказать, чуждо конституции газов, к которой она относится» [53, стр. 289]. Относительно самого объяснения Ампера по существу Авогадро указывает, что при переходе от газообразного к жидкому или кристаллическому состоянию возможно объединение двух или трех интегральных молекул газа в одну, но может быть, что «парциальные молекулы», из которых составлены интегральные молекулы газа, остаются также в жидком и твердом состоянии тела более тесно связанными между собою, чем с парциальными молекулами соседних частиц.

Авогадро очень подробно излагает и анализирует экспериментальные результаты работ Дюма 1827 и 1832 гг. и аналогичные (почему-то относительно гораздо реже упоминаемые историками химии) работы Митчерлиха 1833 и 1834 гг. Так, данные Дюма для серы делают, согласно Авогадро, вероятным, что «истинная молекула» ее — это та, на которую указывают химические соображения и что газовая молекула серы (в парах) образована объединением трех таких молекул. «В общем, — заключает Авогадро, — из результатов Дюма по определению плотности паров очевидно, что плотность простых веществ в газообразном состоянии связана теснее не с их атомом, на который указывают химические соединения, а с газовым атомом» [53, стр. 296]. Таким образом, в работах Дюма Авогадро обратил внимание не на непосредственность французского химика, а на то, что между «химическим атомом» и «газовым атомом» следует про-

водить различие. В некоторых случаях, например для хлора, брома и иода, «газовый атом» совпадает с «химическим атомом», «который принимается для этих соединений в предположении, что газы хлористо-, иодисто- и бромистоводородной кислот образованы из одного атома хлора, иода и брома и одного атома водорода» [53, стр. 297]. Однако, согласно данным Дюма и Митчерлиха, газовый атом ртути составляет лишь половину ее химического атома; наоборот — газовый атом фосфора вдвое, а серы втрое больше их химических атомов. Из различия в понятиях и значениях «газовых» и «химических» атомов одного и того же элемента выросло различие в значениях и понятиях «химических молекул» и «физических молекул», вопрос о которых дебатировался на Конгрессе в Карлсруэ *. Очевидно, что в глазах химиков таким образом до известной степени была поставлена под сомнение плодотворность определения атомных и молекулярных весов через плотности соответствующих соединений в парах. На эту причину замедления в признании гипотезы Авогадро историки химии, как нам кажется, не обратили еще должного внимания. И для того чтобы показать, насколько сложна была для самого Авогадро атомистическая картина, приведем еще одну выдержку из его «Физики», где он связывает вместе *четыре* вида атомов: «Газовые атомы и химические атомы могут быть на самом деле кратными друг другу, без того чтобы в каждом отдельном случае было точно известно число, выражающее эту кратность, и прежде всего отношение между истинными атомами, то есть состоящими для каждого вещества из одного и того же числа неделимых атомов, которые опять-таки могли бы отличаться от двух упомянутых видов атомов» [53, стр. 317].

Вряд ли можно приписать Авогадро гипертрофированную скромность, читая следующее его заявление: «Фундаментальная идея о конституции газов, мною предложенная и принятая Ампером, ... принята в общем также более или менее определенно многими химиками и физиками, главным образом французскими» ** [53, стр. 305]. И здесь

* Г. В. Быков. Август Кекуле, стр. 102.

** Как замечает сам Авогадро, этого нельзя сказать об английских физиках, в частности о Дальтоне. Из англичан ее принял Праут, но Авогадро упоминает и о критике Праута со сто-

Авогадро называет Годэна и Персо. Первого он упрекает главным образом в спекулятивной аргументации в пользу представления о том, что газы простых веществ могут быть одноатомны (ртуть) *, двухатомны, трехатомны и т. д. Дело в том, что Годэн, исходя из такой «модели», не только вслед за Ампером выводил кристаллические формы соответствующих веществ, но пытался далее объяснить склонность к химическим реакциям стремлением к достижению большей симметричности молекул.

Гипотеза Персо (упоминаемые Авогадро работы его относятся к 1835—1836 гг.), которую Авогадро расценивает выше, чем гипотезу Годэна, также строится на постулате о зависимости физических и химических свойств соединений от их состава, точнее, — от объемных пропорций составных частей. Персо при этом представляет, например, угольную кислоту как состоящую непосредственно из двух объемов окиси углерода и одного объема кислорода и т. д. Согласно Авогадро, гипотеза Персо в общем недостаточно обоснована, но «что если бы она имела некоторое основание, ее следовало бы рассматривать скорее как теорию химических соединений, чем как теорию конституции газов» [53, стр. 310, 311].

Очевидно, что гипотезы Годэна и Персо, опиравшиеся на идеи, тождественные гипотезе Авогадро, но, как мы понимаем теперь и как было, наверное, очевидно и их современникам, неверные в самой своей сути — в установлении однозначной зависимости между составом и свойствами химических соединений (вспомним о явлении изомерии) — никак не могли способствовать укреплению в науке их исходной идеи, выраженной в гипотезе Авогадро.

Внимание Авогадро не могли не привлечь также работы, в которых допускалась возможность того, что одно

роны Генри, которая, однако, не касается «главного аргумента, служащего основанием гипотезе».

* Заметим, что не совсем точно говорить о «критическом отношении» Авогадро к предположению Годэна считать молекулы ртути одноатомными (М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии, стр. 115). Авогадро *в целом* не считает аргументацию Годэна достаточной. Авогадро не выступает, например, против выводов из данных Дюма и Митчерлиха [53, стр. 291 и 297] о том, что газовый атом ртути должен быть вдвое меньше химического. Напомним, что еще в 1821 г. Авогадро сам допускал возможность одноатомности паров ртути (стр. 52).

и то же вещество в виде газа или пара может обладать двумя или больше плотностями, из которых одна является кратной по отношению к другой; как пишет Авогадро, «согласно нашей теории, это предполагает деление или объединение молекулы одного из этих газообразных состояний с образованием интегральных молекул другого» [53, стр. 311]. Понятно, речь идет здесь о явлениях «полимеризма» — частного случая «изомеризма» по классификации того времени. Авогадро из многих возможных примеров подробно рассматривает * один — с четырьмя состояниями «углеродистого водорода (*idrogeno percarbonato*)». В форме *метилена*, «до сих пор еще не полученного в свободном состоянии», один объем его содержит пол-объема паров углерода и объем водорода. Вторая форма — *маслородный газ* (этилен) обладает вдвое большей плотностью; третья — открытый Фарадеем углеродистый водород *тетрен* (бутилен) обладает, в свою очередь, плотностью вдвое большей, чем у маслородного газа а *цетен* ($C_{16}H_{32}$) — вчетверо большей плотностью, чем тетрен. «И если такое объединение (*unione*) атомов имеет место при образовании сложных газов, ничто не препятствует тому, чтобы оно было принято также и для простых тел, что подтверждает сказанное о плотности, найденной для серы и фосфора в парах, по сравнению с плотностью, которую они должны были бы иметь в соответствии с их атомами, признаваемыми химиками» [53, стр. 313]. Таким образом, полимерные соединения не только не представляли труда для объяснения их плотности, но даже как бы укрепили гипотезу Авогадро.

Наконец, последний случай — когда разные вещества обладают одинаковой плотностью пара. Толкование этих случаев вполне соответствует практике того времени **: «... современная химия познакомила со многими телами, главным образом сложными, которые хотя обладают одинаковым составом с точки зрения природы и весовых пропорций их элементов, однако могут проявлять физические свойства, а также химические действия совершенно различные. Это может происходить лишь вследствие различного способа объединения и расположения их про-

* И даже дважды, см. [36, т. I, стр. 879 и сл.].

** Г. В. Быхов. История стереохимии органических соединений. М., «Наука», 1966, гл. I.

стых молекул при образовании из них сложных интегральных молекул». Такие тела носят название *изомерных* [36, т. I, стр. 63, 64]. В другом месте Авогадро объясняет причину изомерии только «различным расположением (*disposizione*) простых атомов» [53, стр. 311]. В конце I тома «Физики» [36, т. I, стр. 864 и далее] Авогадро подробно перечисляет изученные к тому времени случаи изомерии, замечая даже, что «этим фактам было уделено в общем мало внимания».

Упомянем об изложении им, часто довольно критическом, взглядов других химиков, которые пытались объяснить явление изомерии существованием, так сказать, субмолекулярных блоков, как, например, в теории этерина Дюма, теории метамерии по Берцелиусу, теории ядер Лорана и т. д. С большой обстоятельностью Авогадро анализирует работы по оптической активности веществ, в том числе органических соединений. Особенно подробно описывает он работы Био. В связи с фактом, что некоторые вещества имеют противоположные знаки вращения плоскости поляризации, Авогадро пишет, что, по-видимому, знак вращения «зависит от некоторой особенности в положении и конформации их молекул» [36, т. I, стр. 897]. Любопытно, что термин «конформация» (*conformazione*), примененный в общем в том же смысле, в каком в наши дни применяют термин «конфигурация», можно найти в его курсе физики, вышедшем в 1837 г.

Таким образом, Авогадро очень хорошо знал работы своих современников. Кое-какие выводы из их работ (о том, что молекулы газов могут состоять и не из двух атомов) он принял как дополнение или поправку к своим взглядам, в общем сохранившимся без существенного изменения в течение четверти столетия, прошедшей со времени опубликования его первой статьи по молекулярной теории. Авогадро вовсе не отказывается от своего приоритета, подчеркивая, в частности, что Ампер принял его взгляды, но в то же время такие замечания он делает в виде простой констатации фактов, учтиво и ни в коем случае не тоном упрека. Читая его «полемические» замечания, охотно соглашаешься с той высокой характеристикой душевных качеств Авогадро, которая дана была в воспоминаниях о нем. Не так уж часто научный трактат может служить одновременно наглядным руководством хорошего тона для участников дискуссий.

IV

РАБОТЫ ПО ФИЗИКЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Авогадро, придерживаясь электрохимического учения, из своих прекрасных начал, составляющих истинное приобретение науки, вывел весьма неправдоподобные следствия.

Д. И. Менделеев. «Удельные объемы» (1856 г.)

Молекулярная теория была далеко не единственной областью, которой занимался Авогадро. Более того, собственно молекулярной теории или, точнее, тем аспектам ее, которые мы рассмотрели выше и на которые обычно и обращают внимание историки науки, у Авогадро посвящено менее одной пятой от общего числа его работ. Остальная часть научной деятельности Авогадро еще не подверглась должному изучению, и поэтому мы сможем дать читателю лишь общее представление о том вкладе, который он внес в различные отделы физики и теоретической химии.

Самые первые работы Авогадро 1806 и 1807 гг. [1, 2] относятся к электричеству. В дальнейшем этому отделу физики, а особенно электрохимии Авогадро посвятил еще немало своих работ [5, 18, 26, 35, 38, 42, 44, 46], последняя из которых вышла в свет в 1846 г. После первых работ по молекулярной теории (1811 и 1814 гг.) и в ясной связи с ними появились первые его исследования, экспериментальные и теоретические, по теплоемкости твердых тел, газов и жидкостей. Статьи Авогадро на эту тему [7, 9, 17, 19 — 22, 25, 27, 28, 31, 32, 37, 39, 41] выходили с 1816 по 1840 г. В некотором отношении с этой тематикой стоит группа работ Авогадро [8, 12—14], посвященная тепловому расширению жидкостей (1818—1820 гг.). Также в очевидной зависимости от проблем молекулярной теории находится серия работ Авогадро по плотностям жидкостей и паров [11, 13, 23, 24, 27, 30], отно-

сящихся к 1819—1833 гг., хотя по случайному поводу он вернулся к этим вопросам в своей последней печатной работе в 1853 г. [52]. Авогадро принадлежит ряд экспериментов по капиллярности, описанных в статьях 1837 и 1838 гг. [34]. Общую картину состояния и отчасти исторического развития тех же разделов молекулярной физики Авогадро дал в своей четырехтомной «Физике весомых тел» (1837—1841 гг.), содержание которой более подробно будет рассмотрено в следующей главе. Уже спустя несколько лет после выхода «Физики весомых тел» Авогадро опубликовал (1846—1852 гг.) серию работ по атомным объемам [46—49, 51], которой фактически и завершил свою научную деятельность. Эти исследования несомненно находятся в близком отношении к молекулярной теории автора. В последние годы появились работы Авогадро и по вопросам, прямо не связанным с теми циклами исследований, о которых мы говорили выше,— это работы об атмосферной влажности [43] 1843 г. и химической номенклатуре [45, 50] 1844 и 1850 гг.

Ниже мы дадим характеристику основных циклов исследований Авогадро, которая будет поневоле краткой. Краткость эта вызвана не столько недостатком места, сколько тем, что обстоятельное изучение в историко-научном плане трудов Авогадро по физике и теоретической химии еще впереди, а также и тем, что отдельных периодических изданий, в которых Авогадро публиковал свои статьи, не оказалось в наших библиотеках.

ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

В 1803 и 1804 гг. Амедео Авогадро совместно со своим братом Феличе представил Академии наук в Турине две работы: «Аналитическую заметку об электричестве» и «Соображения о природе веществ, известных под названием металлических соли, и о порядке, в котором, по-видимому, их лучше всего соотносить». Обе эти работы остались в рукописи [53, стр. СХІХ]. В 1806 г. была опубликована статья [1], причем Авогадро в примечании [53, стр. 335] отметил, что высказанные в ней соображения входят как часть в упомянутую выше рукописную работу. Такое же примечание будет сделано им и к работе [2].

В сообщении [1] Авогадро замечает, что физики, занимавшиеся «механизмом» электрических сил, уделили недостаточное внимание фактам, которые помогли бы выяснению особого состояния слоя изолятора*, находящегося между двумя пластинами, несущими противоположные электрические заряды. Авогадро ссылается на большой экспериментальный материал, ждущий своего объяснения и почерпнутый иногда даже из источников пятидесятилетней давности, например из «Новых комментариев» Пегербургской Академии наук.

Авогадро ссылается, например, на такой факт. Пусть имеются два одинаковых стеклянных квадрата. Поместив каждый квадрат между двумя пластинками, несущими заряды разных знаков, увидим, что плоскости квадратов будут заряжены противоположным электричеством. Если эти квадраты сложить вместе сторонами, несущими различные по знаку заряды, а затем внешние плоскости разрядить, то после разъединения квадратов, чему они будут поддаваться с трудом, обе стеклянных пластины снова окажутся заряженными. Точно та же картина будет иметь место, если оба квадрата сначала сложить, затем их внешние плоскости зарядить, а потом разрядить. Далее Авогадро рассуждает так. Любую такую пластинку «можно мысленно разделить на слои, толщина которых будет равна размерам элементарных молекул. Когда пластинка заряжена, каждый такой слой следует представлять как бы имеющим свой особый заряд, так что поверхность одного слоя, несущая один вид электричества, находится в соприкосновении с поверхностью другого, несущей электричество противоположного вида». Таким образом, весь электрически заряженный слой изолятора следует считать «как бы образованным из бесконечного числа слоев, которые в целом, как бы они ни были малы, несут на своих противоположных поверхностях два электричества противоположного вида, точно так же как их совокупность» [53, стр. 347]. Авогадро замечает, что Кулон в работах по магнетизму и Аюи в результате изучения электрических свойств турмалина пришли к анало-

* «Я называю в этой статье *изоляторами* тела, которые обычно называют *идио-электрическими* или *непроводниками*» [53, стр. 337]. Фарадей ввел впоследствии для таких тел наименование «диэлектрики», которое и удержалось в науке.

гичным результатам, однако не распространили эту идею на заряженные изоляторы. Кроме того, Авогадро высказывает мысль, что, возможно, турмалин представляет собой, говоря языком более позднего времени, сегнето-электрик. Действительно, турмалин не может быть сравнен со стеклом и другими типичными диэлектриками, хотя он не сегнето-, а пиро- и пьезоэлектрик. Ко времени работы Авогадро эти свойства турмалина были достаточно известны*.

В начале второй статьи на ту же тему [2] Авогадро формулирует свой вывод еще более определенно: «слой изолятора, заключенный между двумя поверхностями, несущими электричество противоположного вида, то есть электрически зараженный слой, представляет собою последовательность элементарных слоев, заряженных точно так же» [53, стр. 355]. Статья эта важна тем, что в ней Авогадро обсуждает, так сказать, механизм поведения «электрического флюида» в диэлектриках и проводниках. Мы ограничимся изложением общей картины, которую дает Авогадро, оставляя в стороне аргументационную часть его статьи. «Почти невозможно представить себе электрические явления без допущения некоего особого флюида, разлитого во всех телах» [53, стр. 356], причем вопреки авторитету Кулона и Эпинуса, но в согласии с Франклином, Авогадро отвергает гипотезу о существовании двух электрических флюидов**. Избыток или недостаток этого флюида дает «стеклянное» и, соответственно, «смоляное» электричество. Как обстоит дело в действительности, для соображений Авогадро безразлично,

* М. Льоцци. История физики, гл. VIII, § 16. Поскольку эту книгу (M. Gliozzi. Storia della fisica составляет первую часть 2-го тома трехтомного издания Storia delle Scienze, Torino, UTET, 1965) в переводе с итальянского намечено выпустить в изд-ве «Мир», мы будем делать на нее в этой главе неоднократные ссылки, указывая не страницы, а параграфы.

** Заметим, что сами электрические флюиды, согласно представлениям того времени, имели корпускулярное строение. Можно было, например, даже говорить о «расстоянии между молекулами флюида» [53, стр. 356]. «Флюид, подобно теплоту, представляет вещество очень разреженное (très-rare) или состоящее из очень маленьких и очень удаленных друг от друга молекул» [53, стр. 362], но, образуя «обычное химическое соединение» с другим веществом, служащим ему основанием, воздействует на каждую молекулу последнего.

но он соглашается с условием считать стеклянное электричество положительным. Электрический заряд возникает в результате простого смещения (*déplacement*) содержащегося во всех телах электрического флюида или различного распределения этого вещества между молекулами [53, стр. 360]. «Системой электрических зарядов» Авогадро называет систему из двух поверхностей, обладающих противоположными электричествами, «поддерживающими» друг друга. Между этими поверхностями может быть еще изолятор, в котором также возникает заряд. Такая система называется покоящейся.

Возникновение заряда на слое изолятора связано не с «обыкновенным химическим соединением» флюида в результате того, что молекулы одного тела имеют большее сродство к электрическому флюиду, чем молекулы второго, а «с переходом «вещества» (флюида) от одной молекулы к другой или с химическим соединением особого рода, до сих пор неизвестного, которое играет роль в электрических явлениях» [53, стр. 362].

В некотором отношении электрический флюид подобен теплороду, но если теплород может проникать в глубь тела и окружать своей атмосферой каждую молекулу, изменяя ее свойства, то перемещение электрического флюида происходит только по поверхности двух тел, обращенных друг к другу, и может влиять лишь на внешнюю из двух полусфер молекул, составляющих эти поверхности.

Следующим образом Авогадро объясняет природу системы покоящихся зарядов: «Она состоит в избытке заряда флюида на полусферах молекул, составляющих одну из двух наэлектризованных поверхностей, и соответствующее уменьшение флюида на полусферах, находящихся против них и принадлежащих молекулам другой наэлектризованной поверхности, находящейся в контакте с первой» [53, стр. 365]. Именно «этой эксцентричности всех флюидных атмосфер у молекул заряженного тела» обязан своим существованием «электрический заряд» [53, стр. 368].

Авогадро, конечно, должен был объяснить, почему нет стремления к восстановлению «естественного распределения» флюида, и он вынужден по сути постулировать, что в состоянии контакта двух поверхностей переход заряда, о котором шла речь, представляет собою лишь «за-

мещение одного состояния равновесия другим» [53, стр. 361]. В другом месте [53, стр. 369] Авогадро говорит, однако, что это состояние вынужденное, и что каждая атмосфера молекулы стремится с большей или меньшей силой вернуться в первоначальное состояние.

Между обыкновенным химическим соединением и (если воспользоваться термином, которого у Авогадро нет) контактным соединением молекул различие таково: «В то время как обычное соединение зависит от абсолютного количества материи *, проникающего между молекулами, из которого состоит первоначальная масса тела, окружающего их со всех сторон и по необходимости раздвигающего их, наше соединение не изменяет количества материи, находящейся между двумя молекулами, не изменяет, следовательно, расстояния, на котором они удерживаются законом равновесия... оно лишь смещает пределы двух атмосфер молекул, не увеличивая и не уменьшая их в целом. Этот новый вид соединения можно было бы назвать *электрическим*» [53, стр. 363, 364].

Перед Авогадро теперь стоят две задачи: объяснить рассмотренный в первой статье случай сохранения заряда после разделения двух стеклянных квадратов и объяснить явления нейтрализации в присутствии изолятора и проводника.

После разделения двух пластин, как об этом говорилось на стр. 88, избыток флюида на полусферах молекул одной поверхности уже не компенсируется нехваткой флюида на полусферах второй поверхности. В этом случае флюид с поверхностных полусфер каждой молекулы изолятора может перейти между данной молекулой и соседними молекулами на противоположную полусферу своей молекулы и т. д.

Ранее заряженные пластинки останутся заряженными и после удаления из «системы покоящихся зарядов» изолятора, потому что его место займет, например, воздух, также представляющий собой изолятор. Тем не менее, в принципе препятствия для полного рассеивания избытка или недостатка электричества нет.

Разрядка (*décharge*) двух пластин, разделенных изолятором, может произойти, согласно Авогадро, в том слу-

* Не чувствуется ли здесь прямого влияния Бертолле?

чае, если заряд с поверхности пластины, заряженной положительно, *перейдет* на поверхностные полусферы ближайшего слоя изолятора и будет «гнать перед собой» «природный» флюид молекул изолятора, пока пластинку, заряженную отрицательно, не достигнет положительный заряд и не установится «электрическое равновесие» [53, стр. 371]. При этом необходимо, чтобы количество флюида, равное количеству электричества одной из обкладок (armures), перешло от этой обкладки к другой [53, стр. 372].

Иначе происходит, по Авогадро, разрядка двух пластин, соединенных нитью проводника, потому что флюид может проходить в таких телах несколько молекулярных слоев подряд, поскольку в проводниках «переход определенной порции флюида может происходить свободно от одной полусферы к другой в каждой молекуле» [53, стр. 373, 374], так как в проводниках возможны «мгновенные раздвигания молекул». В этом и заключается разница между проводниками и изоляторами (диэлектриками) согласно Авогадро!

Суммируем основные положения теории электричества по Авогадро.

1. Представление об электрическом флюиде корпускулярной природы и об образовании электрических зарядов в результате избытка или недостатка этого флюида по сравнению с «естественным», т. е. нейтральным состоянием, совпадает и с нашим современным представлением об электронах, «электронном газе», электронном «облаке», электронном заряде, если не вдаваться, конечно, в детали моделей. Правда, сами взгляды Авогадро в этом отношении не слишком оригинальны, так как явным образом восходят к теории электричества Франклина*.

2. Представление о поляризации диэлектрика, помещенного между обкладками конденсатора, опять-таки, если отвлечься от конкретных деталей модели, совпадает с современной картиной этого явления. Спустя 30 лет после работы Авогадро аналогичную точку зрения высказал Фарадей, независимо от Авогадро и исходя из дру-

* В последней фигурирует даже понятие «плотности электрического флюида». См. М. Л ъ о ц ц и. Цит. соч., гл. VII, § 14.

гих предпосылок *. В комментариях к рассмотренным выше работам Авогадро по электричеству Гуарески достаточно убедительно обосновывает приоритет итальянского физика [53, стр. 375 и сл.].

Спустя четыре года после публикации работ Фарадей Авогадро написал «Очерк математической теории распределения электричества по поверхности проводящих тел в связи с гипотезой об индуктивном действии, оказываемом им на окружающие тела при помощи частиц воздуха, находящегося между ними» [44]. В этом «Очерке» Авогадро обратил внимание на то, что ту же самую идею о поляризации диэлектриков он высказал в статьях 1806 и 1807 гг. Приоритет Авогадро был признан в 1846 г. Мосотти **, статью которого цитирует Гуарески.

3. Представление Авогадро о разряде обкладок конденсатора через слой диэлектрика («пробой конденсатора») и путем контакта с проводником могли служить рабочей моделью, о которой нельзя сказать, что она находится в близком соответствии с современной, хотя описание разряда конденсатора с помощью проводника у Авогадро заманчиво поставить в аналогию с современным описанием возникновения постоянного тока за счет электронов проводимости.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Мы уже видели, что Авогадро отличал электрическое соединение от химического, но в общем, как он отмечает в заключении ко второй из рассмотренных статей, электрические явления — это фактически (*réellement*) явления химические, хотя и отличаются от обычных химических явлений, будучи обусловлены «неким началом, на которое еще не обратили внимание в химии» [53, стр. 374]. И следующая работа Авогадро как раз и посвящена попытке найти связь между химическими и электрическими явлениями, что привело его к построению своеобразной электрохимической теории.

* М. Льюэцци. Цит. соч., гл. X, § 15. В 1838 г. аналогичные идеи были высказаны и Белли в Италии [53, стр. 375], также без упоминания об Авогадро.

** Широко известна формула Клаузиуса — Мосотти в теории поляризации газов.

Основные положения этой работы [3] следующие. Уже известно, что существуют бескислородные кислоты, однако теории, которая объясняла бы их существование, нет. Такую теорию можно построить, расширив понятия кислотности и сопряженное с ним понятие щелочности. Будем считать кислотами тела, не только представляющие кислоты в обычном смысле, но и те, которые будучи твердыми в силу своей нерастворимости в воде или газообразными в силу трудной конденсации, не могут проявить своей кислотности. Такие тела, однако, могут обнаружить ее, входя в качестве составной части в более сложное соединение. То же самое относится и к щелочам. На шкале (или «лестнице») кислотности — щелочности кислород займет самое высокое место, водород следует отнести уже к щелочам. Вода и растворимые нейтральные соли, не действующие на лакмус, делят шкалу на две части: вверху — кислоты, внизу — щелочи. Такое отнесение, конечно, условно.

Кислотность и щелочность — свойства относительные: данное тело, находящееся где-нибудь в середине шкалы, по отношению к кислороду будет проявлять щелочность, а по отношению к водороду — кислотность и т. д. Щелочность и кислотность соединения есть функция этих же свойств *всех* его составных частей. «Антагонизм» между кислотой и щелочью тем больше, чем дальше друг от друга они расположены на шкале*. Этот антагонизм обуславливает тенденцию к соединению или *сродство* в собственном смысле слова, тогда как гомогенные вещества соединяются в результате сцепления (*cohésion*).

За два года до появления статьи Авогадро Дэви изложил основные положения своей электрохимической теории, по поводу которой М. Джуа пишет: «Эта теория, как бы она ни была привлекательна даже сегодня, имела ту слабую сторону, что сводила сродство к проявлению электричества, а в то время состояние химии не было таким, чтобы принять сразу этот принцип»**. Авогадро-

* В этой статье Авогадро обращает на себя внимание относительно большое число ссылок на Бертолле, сделанных по разным поводам, включая номенклатуру. Например, выражение «антагонистическое отношение кислоты и щелочи» заимствовано у Бертолле.

** М. Дж у а. История химии. М., «Мир», 1966, стр. 204.

одним из первых увидел такую возможность. Гипотеза Дэви о тождественности сродства и электрического действия указывает, по Авогадро, на тесную связь между «взаимным антагонизмом кислоты и щелочи» и проявлением электричества при контакте двух тел, как, например, в экспериментах Вольты*. «Кислота в этом случае принимает электричество отрицательное, или смоляное, а щелочь — электричество положительное, или стеклянное... Эта связь дает нам в то же время простое средство установить место, которое различные вещества должны занимать в упомянутой шкале, причем ее даже было бы трудно построить и пополнить на основании лишь соображений о химических свойствах. В самом деле, очевидно, что в силу этого соответствия *электрическая гетерогенность*, приводящая к более или менее сильной электризации двух тел при контакте, становится мерой химического антагонизма или сродства этих двух тел, и, следовательно, наша шкала сводится к списку, который уже дали Вольта, Пфафф и другие, чтобы представить порядок, согласно которому различные вещества принимают положительное и отрицательное электричество при их взаимном контакте и который уже позволяет расширить опыты Дэви» [53, стр. 385, 386]. Не будем приводить аргументацию Авогадро в пользу следующего расположения «самых известных веществ». Порядок их таков (сверху вниз): кислород — углерод — металлы (кроме щелочных и щелочноземельных) — сера — азот. Где-то далее должен был быть, согласно сказанному ранее, водород. Что же касается щелочных металлов, которые должны были бы заключать таблицу, то, как пишет Авогадро, «химики еще не достигли согласия относительно состава твердых щелочей (*alcalis fixes*)**»; я только замечу, что во мнении Дэви с нашей точки зрения нет ничего абсурдного (а, видимо, для кого-то существование металлического калия и натрия казалось абсурдным. — Г. Б.), так как окисел может быть щелочным, если его радикал (т. е. часть, соединенная с кислородом, — металл. — Г. Б.) обладает очень малой кислотностью» [53, стр. 388].

* М. Льюэцци. Цит. соч., гл. VII, § 20.

** Т. е. едкого кали, едкого натра и т. п., которые считались в те времена окислами (ср. М. Джуа. Цит. соч., стр. 205).

Если сравнить статьи Авогадро по электричеству, рассмотренные выше, эту статью, а также первые работы по молекулярной теории, то легко установить, что все они были предприняты с целью дать теоретическое освещение установленным на опыте экспериментальным закономерностям и с включением в новую теорию уже имеющихся теоретических соображений других авторов — учения об электрическом флюиде Франклина, электрохимической теории Дэви, атомистической теории Дальтона. Естественно, что в некоторых случаях различные направления исследований Авогадро переплетались. Так, в первой статье по молекулярной теории он, обсуждая вопрос о *нейтральности* соединений, или, говоря современным языком, взаимной нейтрализации кислот и оснований, — сочетает две темы своих работ [53, стр. 48 и сл.].

Авогадро, несомненно, в какой-то степени повлиял на Берцелиуса при разработке его электрохимической теории. Еще в 1803 и 1807 гг. Берцелиус и Хизингер сделали ряд обобщений фактического материала по электролизу химических соединений *. Эти обобщения легли в основу дальнейшей разработки электрохимической теории Берцелиуса, а частично вошли и в предшествовавшую ей теорию Дэви **. В 1811 г. Берцелиус в статье «О химической номенклатуре», которую, по-видимому, из-за ее названия наши историки электрохимии обходят молчанием, сформулировал следующие положения: «я называю *электроположительными веществами* те, которые при разложении, производимом электрическим столбом, сосредотачиваются вокруг положительного полюса, и *электроотрицательными* те, которые собираются вокруг отрицательного полюса. В более узком смысле только кислород будет абсолютно электроположительным, тогда как все остальные вещества относительно него электроотрицательны; но так как эти свойства относительны и так как вещество, электроотрицательное по отношению к кислороду, может быть электроположительным по отношению к другому веществу,

* Ю. И. Соловьев, В. И. Куринной. Якоб Берцелиус. Жизнь и деятельность. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 70.

** Нельзя также забывать о еще более раннем и, по выражению М. Льюэци (цит. соч., гл. X, § 2), «гениальном вкладе» в электрохимию Т. Гротгуса. См. также Я. П. Страдынь. Теодор Гротгус. 1785—1822. М., «Наука», 1966, гл. II и III.

как, например, сера отрицательна по отношению к кислороду и положительна по отношению к металлам, — я считаю электроположительными все те вещества, которые в соединении с кислородом распределяются во время работы столба вокруг положительного полюса, и наоборот. Граница между этими веществами определяется тем, что большая часть электроотрицательных веществ, даже после пересыщения кислородом, не притягиваются положительным полюсом» *. В основных чертах Берцелиус повторил эти положения и в постоянно упоминаемой работе 1812 г. на немецком языке, появившейся в 1813 г. в переводе на французский язык. В этой статье Берцелиус расширил свою классификацию на электроположительные и электроотрицательные элементы, предложив распределить их на пять групп: 1) абсолютно электроположительные (один кислород); 2) электроположительные (металлоиды и металлы, дающие кислоты); 3) переменные (при одной степени окисления дают основания, а при другой — кислоты: теллур, олово, сурьма, хром); 4) индифферентные (кремний и т. п.); 5) электроотрицательные (их окислы никогда не собираются около положительного полюса столба — щелочные и щелочноземельные металлы, цинк, серебро и т. п.). Границы между группами не являются абсолютными.

Именно эти статьи 1812 и 1813 гг. в том же 1813 г. подверг критике Авогадро [5]. Часть взглядов Берцелиуса Авогадро справедливо считает аналогичными высказанным им самим в 1809 г. «Тем не менее имеется ряд пунктов, по которым я не могу согласиться с Берцелиусом и на которые я, думаю, должен указать, чтобы предупредить, по моему мнению, ошибочные следствия применения системы, на мой взгляд, принадлежащей мне по своему происхождению» [53, стр. 394]. Авогадро возражает Берцелиусу по следующим пунктам: 1) индифферентных соединений в полном смысле слова нет, так как и нейтральные соли обладают способностью вступать в соединение с избытком кислоты (щелочи и т. д.); 2) термины «электроположительный» и «электроотрицательный»

* Г. В. Быков. К истории учения об электроотрицательности в химии. Сб. «Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности». М., «Наука», 1966, стр. 238.

неудачен, поскольку большинство физиков применяет их в обратном смысле; 3) характеристика кислорода как *абсолютно* электроположительного элемента не может быть принята, поскольку, как предвидел Авогадро, может быть открыт элемент, более «кислородистый», чем сам кислород; 4) способ судить об электроположительности или электроотрицательности элементов по поведению их окислов при электролизе очевидно нелогичен, поскольку порядок «радикалов» (т. е. элементов, соединенных с кислородом) может быть иной, чем их окислов; 5) разбивка элементов на группы хуже, чем в непрерывный ряд.

Гуарески полагал [53, стр. СХХIII], что Берцелиус никогда не упоминал эти две работы Авогадро по электрохимической теории, но, как показал М. Г. Фаерштейн*, это не так. Правда, Берцелиус, подтверждая, что он читал последнюю статью Авогадро (а почему и не предшествующую, раз на нее была сделана ссылка?), соглашается только с критикой применения терминов «электроположительный» и «электроотрицательный» и замечает, что-де Авогадро не был знаком с его совместной с Хизингером статьей 1803 г. Между тем, электрохимическая теория Берцелиуса гораздо ближе к теории Авогадро, чем к его собственной — в статье 1803 г. Последовал Берцелиус за Авогадро и в распределении элементов в один ряд, а не по группам, хотя этот ряд у него, конечно, отличается от ряда Авогадро**.

Впоследствии к автореферату на итальянском языке [20] своей статьи 1809 г. Авогадро добавил: «Эти мои идеи об отношениях сродства тел с тех пор были в общем, за исключением некоторых изменений, приняты большинством химиков. Берцелиус в особенности сделал из них основу для своих важных теоретических соображений о силах, которые ведут к соединениям. Однако он воздержался от обозначения общим именем свойства, которое я назвал кислородностью и удовлетворился тем, что вещество более кислородистое рассматривает в соединениях как электроотрицательное, а менее кислородистое, или

* М. Г. Фаерштейн. История учения о молекуле в химии (до 1860 г.). М. Изд-во АН СССР, 1961, стр. 161.

** См. Г. В. Быков. Цит. соч., стр. 239. В этой статье на стр. 237 в 5-й строке текста спизу надо переставить местами знаки S и H.

же более основное, как электроположительное» [53, стр. СХХІІІ] *.

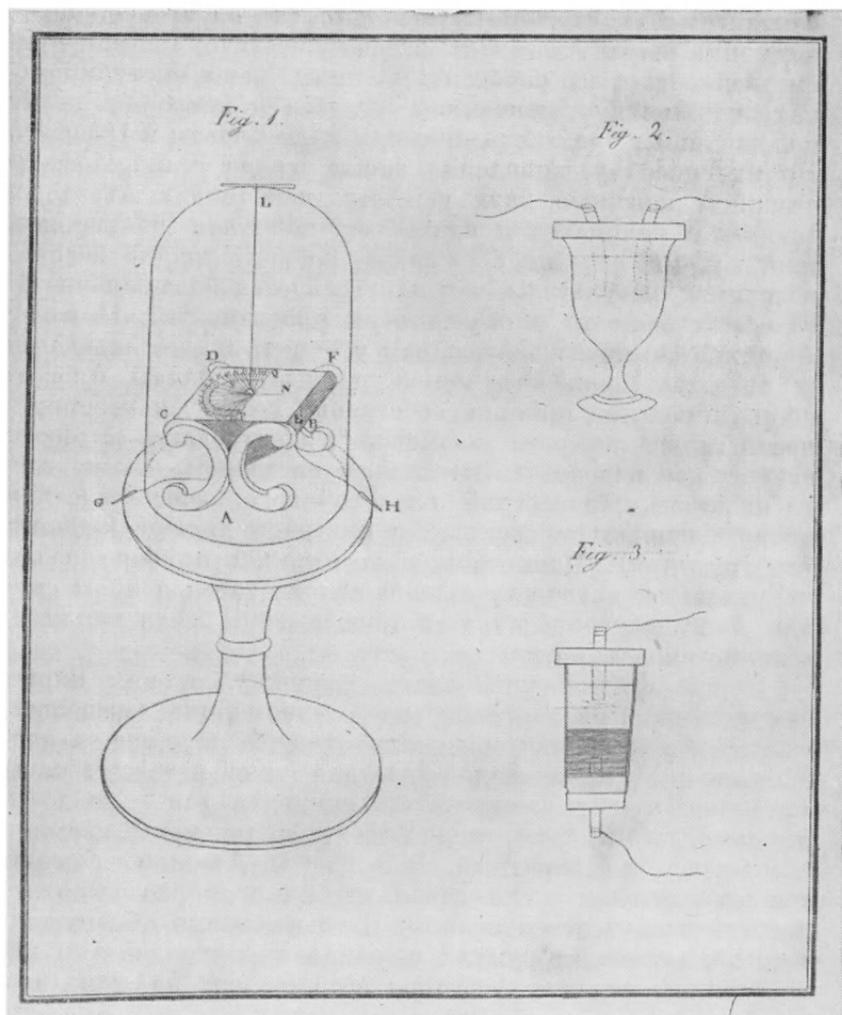
Но Авогадро не был только теоретиком в этой области, пограничной между физикой и химией. В начале 1820-х годов он вместе с Микелотти изобрел «мультипликационный вольтметр». Название этого прибора может ввести в заблуждение. В действительности — это типичный магнитоэлектрический гальванометр, в котором магнитная стрелка отклоняется под влиянием тока, протекающего по примерно треугольным виткам проводника, как это даже без дополнительных пояснений видно из рисунка на стр. 99.

«Мультипликационный вольтметр», хотя и отличался высокими качествами, по сравнению с подобными приборами других изобретателей (Швейггера, Ампера, Поггендорфа), потерял, как и они, всякое значение после того, как Нобили изобрел в 1825 г. свой астатический гальванометр **.

Идея же всей работы — применение нового прибора для определения «порядка, который различные металлы соблюдают относительно друг друга, принимая положитель-

* М. Г. Фаерштейну принадлежит заслуга анализа электрохимических представлений Авогадро и сопоставления их со взглядами других химиков [История учения о молекуле в химии, стр. 152 и сл., 157 и сл.; Электрохимическая теория Авогадро (1809), в сб. «Из истории науки и техники». Кишинев, 1963, стр. 119—126]. Естественно, что в такую работу могут вкрасться неточности. Заметим поэтому, что нельзя согласиться с утверждением М. Г. Фаерштейна в статье «Электрохимическая теория Авогадро» (стр. 120), согласно которому, «Авогадро избегал применять термины «электроположительный» и «электроотрицательный», подчеркивая тем самым непрерывность своего электрохимического ряда и относительность электрохимических свойств» элементов. Мне кажется, что, как и каждый автор новых терминов, Авогадро имел пристрастие к введенным им выражениям, «кислородность», «окисляемость» и т. п., но там, где шла речь об электрохимических свойствах, как, например, в статье 1823 г. [48], к которой мы вскоре обратимся, он широко применяет термины «электроположительный», «положительный», «отрицательный» [53, стр. 425 и сл.]. Так же и в своем только что упомянутом изложении статьи 1809 года Авогадро пользуется терминами «электроположительный» и «электроотрицательный» [53, стр. СХХІІІ, см. также заглавие статьи 38].

** Подробнее о месте гальванометра Авогадро и Микелотти в истории этих приборов см. в кн. М. Льюиса. Цит. соч., гл. X, § 5.



«Мультипликационный вольтметр» Авогадро и Микелотти

ное или отрицательное электричество при их взаимном контакте» [53, стр. 400]. Очевидно (да на это обращает внимание и сам Авогадро), здесь существует прямая премущественность с его работой 1809 г., где была постулирована связь между отношением веществ к кислороду и их положением в электрохимическом ряду Вольты и Пфаффа. Но их способ установления знака заряда при непосредственном контакте двух веществ, как пишет Авогадро, «слишком деликатен и слишком подчинен иллюзиям», или, как мы сказали бы теперь, он дает трудно воспроизводимые результаты, так как требуется большая чистота самих веществ и особенно их поверхностей. Поэтому Авогадро считает желательным уточнить полученные ими результаты. Испробовав менее удачные варианты, Авогадро и Микелотти пришли, собственно говоря, к разновидности гальванического элемента*, электродами которого служат два изучаемых металла, а раствором — чаще всего подкисленная азотной кислотой вода, реже — азотная кислота концентрированная, а иногда и другие кислоты (см. рисунок). Появление тока в таком приборе и его направление, которое только и интересует в данном случае Авогадро, определяется при помощи «мультипликативного вольтметра».

И тут итальянский физик натолкнулся, как пишет сам Авогадро, на непредвиденные «аномалии». Оказалось, что знак отклонения магнитной стрелки прибора, а следовательно, и направление тока для одной и той же пары металлов может зависеть от концентрации кислоты, от природы кислоты, может даже с течением времени изменяться на обратный. Эти факты Авогадро считает нужным сообщить, не давая им на этот раз никакого теоретического истолкования. В то же время обнаруженные аномалии затрудняли решение и первоначально поставленной задачи. Авогадро остановился на том, что,

* По-видимому, впервые гальваническим элементом в обычном понимании этого термина пользовался Фаброни (М. Джуа. Цит. соч., стр. 152), которому принадлежит и правильный взгляд на роль химических процессов в образовании тока (Ю. И. Соловьев. Очерки по истории физической химии. М., «Наука», 1964, стр. 106). Впрочем и вольтов столб, содержащий между металлическими пластинками прокладки, смачиваемые различными электролитами, так же представляет собою особый вид гальванического элемента.

по его мнению, правильное указание на положение двух металлов на шкале можно получить, судя по первоначальному направлению тока, и, если это возможно, при применении слабого раствора азотной кислоты. Выводы, к которым пришел Авогадро относительно большой группы металлов, иллюстрирует табл. 2.

Таблица 2

Электроотрицательности металлов *

Ряд начинается с относительно более электроотрицательных и заканчивается относительно более электроположительными металлами

Авогадро	Pt	Au	Ag	Hg	As	Sb	Co	Ni	Cu	Bi	Fe	Sn	Pb	Zn
Вольта	Ag	Au	Hg	Pt	Co	Cu	Fe	Bi	Fe	Sn	Sb	Sn	Pb	Zn
Берцелиус	Au	Pt	Hg	Ag	Cu	Ni	Co	Bi	Sn	Pb	Fe	Zn		

* В таблице указаны по два места для Fe и Sn в ряду Вольты, что отвечает образцам различного качества.

По мнению Авогадро, трудно решить, чему приписать расхождение его ряда с рядом Вольты: различию в методах определения или ошибкам, вкравшимся в опыты Вольты. Обращает внимание Авогадро и на хорошее согласие его ряда с найденным ранее порядком этих металлов по их сродству к кислороду, а также с последней для того времени, составленной Берцелиусом, таблицей электроотрицательных и электроположительных тел. Однако, с современной точки зрения, не следует ожидать совпадения порядка во всех рядах: ряд Вольты зависит от контактной разности потенциалов, ряды Авогадро и Берцелиуса — от разности электродных потенциалов, причем ряд Авогадро — это не что иное, как ряд напряжения, едва ли не впервые составленный. Знаки и величина этих разностей потенциалов обуславливаются различными причинами. И во времена Авогадро не было еще условий для правильного истолкования наблюдавшихся им «аномалий». Но самый факт открытия этих аномалий, которые никак не предвидела контактная теория электричества Вольты, был высоко оценен современниками и, в частности, Эрстедом. Датский физик уже в 1823 г. писал, что он «будет счастлив способствовать привлечению внимания других физиков к этому классу экспериментов, в равной степени интересных для теории растворов и для теории возбуждения электрического тока» [53, стр. 433]. Заметим

еще, что Авогадро указывает в своей статье на «различные обстоятельства, сопровождающие химическое действие жидкого проводника на оба металла» [53, стр. 424], на возможность применения этого метода для изучения самих жидких проводников, но все это считает нужным отложить пока в сторону.

Мы не имеем возможности с такой же подробностью остановиться на последующих работах Авогадро в этой же области. Упомянем только, что в 1824 г. [53, стр. LXXX] он ввел понятие «аффинитарных чисел», характеризующих «средство тел к теплоруду», которые имеют, однако, близкую связь и с «электрохимическими отношениями средства между телами» и к положению, которое занимает тело в едином ряду относительно «точки нейтральности». Нам станет понятно теперь название работы Авогадро: «Об аффинитарных числах и об определении электрохимических отношений тел» [26]. Другие работы Авогадро в том же направлении: «О различных степенях электроотрицательной и электроположительной способности простых тел» [38], «Заметка о природе электрического заряда» [42], «Об атомных объемах и месте, которое занимают тела в электрохимическом ряду» [46]. Авогадро и Ботто опубликовали еще совместную статью «О зависимости между проводящей способностью жидкостей относительно электрического тока и химическим разложением, которым они при этом подвергаются», но эта тематика лежит скорее в русле интересов Ботто, который в другой статье, за год до этой, уже сообщил о своих опытах над химическим действием тока.

УДЕЛЬНЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ

По числу печатных сообщений это направление в работах Авогадро занимает первое место. Начал Авогадро с того, что попытался найти количественную зависимость между удельными теплоемкостями составных частей сложного химического соединения и удельной теплоемкостью последнего. Впоследствии Авогадро сам занимался экспериментальным определением теплоемкостей. Нам теперь очевидно, что сколь-нибудь общей искомой зависимости быть не может (вспомним о различной удельной теплоемкости изомерных органических соединений и

о приближенно одинаковой теплоемкости двухатомных газов) *. Но Авогадро в течение почти 20 лет упорно пытался ее найти. В чем же дело? Очевидно, что были какие-то обстоятельства, которые укрепляли его веру в том, что он на правильном пути, были мнимые доказательства, подобные приведенному на стр. 40 в пользу неправильного молекулярного и атомного веса натрия, может быть, был несовершенен сам метод доказательства. С эпистемологической точки зрения поэтому представляет несомненный интерес вопрос, каким образом такой первоклассный, эрудированный и объективный ученый, как Авогадро, мог попасть на неправильный путь. Мы рассмотрим с этой целью только одну его статью по удельным теплоемкостям, а именно первую [7], что позволит нам также выяснить, как это направление работ было связано с другими.

Экспериментальные трудности в определении удельной теплоемкости газов побудили Парижскую академию наук объявить в начале прошлого века конкурс на лучший метод. Таковым был признан метод Деляроша и Берара (1813 г.) **. Конечно, их результаты были далеко не точны, особенно когда это касалось удельных теплоемкостей газов при постоянном объеме (см. далее, стр. 109). Но ни Авогадро, ни кто-либо другой судить о точности этих опытов в то время не мог. Делярош и Берар нашли, что удельные теплоемкости различных газов (причем речь шла об относительных удельных теплоемкостях, когда за единицу принималась теплоемкость воздуха) отличаются друг от друга, но что удельную теплоемкость соединения нельзя получить из теплоемкостей его составных частей, применяя, как мы теперь говорим, простую аддитивную схему. Авогадро в связи с этим высказывает предположение, что теплоемкость газа должна зависеть от его «конституции» (состава) и сродства к теплороду. Для определения конституции газов Авогадро уже дал метод, — значения сродства к теплороду он надеется получить после открытия предположенной зависимости. Оста-

* Для твердых веществ, как установил Нейман, молярная теплоемкость может быть представлена как сумма атомных теплоемкостей (J. N. Van't Hoff. Зависимости между физическими и химическими свойствами и составом. СПб., 1903, стр. 67 и сл.).
** М. Л ь о ц и. Цит. соч., гл. IX, § 5.

вим в стороне гипотетические соображения Авогадро относительно сродства к теплороду, которые привели его к выводу, что искомая зависимость должна иметь вид:

$$c^m = p'c'^m + p''c''^m + \text{и т. д.},$$

где c — удельная теплоемкость соединения, а c' , c'' и т. д. — удельная теплоемкость его составных частей; p' , p'' и т. д. — «целое или дробное число молекул или их объемов, принимающих участие в образовании одной молекулы или одного объема соединения». Например, молекулу углекислоты можно представить как соединение одной молекулы окиси углерода и половины молекулы кислорода, отсюда

$$c_{\text{CO}}^m + \frac{1}{2}c_{\text{O}_2}^m = c_{\text{CO}_2}^m,$$

или, подставляя данные Деляроша и Берара,

$$(1,0340)^m + \frac{1}{2}(0,9765)^m = (1,2583)^m,$$

откуда $m=1,888$. Таким же образом для других соединений Авогадро находит еще значения $m=1,333$; 2,812 и 2,331. Затем он делает усреднение, которое, наверное, не позволил бы себе ни один современный физик: «Поэтому кажется вероятным, что истинное значение m есть два» [53, стр. 103]. При этом он отбрасывает еще $m \approx 0,5$ из данных для воды, поскольку оно сильно отклоняется от других значений m , и вычисляет $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,137$ вместо 1,96, как нашли Делярош и Берар.

После этого по уравнению для окиси углерода

$$\frac{1}{2}c_{\text{C}_2}^2 = c_{\text{CO}}^2 - \frac{1}{2}c_{\text{O}_2}^2.$$

Авогадро находит удельную теплоемкость двухатомного углеродного «газа» $c_{\text{C}_2} = 1,0885$. Затем для углекислоты он нашел

$$c_{\text{CO}_2} = \sqrt{\frac{1}{2}c_{\text{C}_2}^2 + c_{\text{O}_2}^2} = 1,2434,$$

против удельной теплоемкости $c_{\text{CO}_2} = 1,2583$, найденной Делярошем и Бераром. Тот же результат Авогадро мог бы получить сразу по первой из приведенной выше формуле, заменив m на 2, так что этот расчет говорит только о том, что округление m до 2 не сильно сказывается на результате. Произведя еще ряд подобных расчетов,

Авогадро заключает: «Все эти разницы между результатами расчета и данными опытов можно, очевидно, рассматривать как заключенные в пределы ошибок, допущенных в эксперименте» [53, стр. 106).

Не приводим соображений, в силу которых отношение c^2/M , где M — «масса молекулы», Авогадро считает нужным считать числами, выражающими сродство данного вещества к теплороду (впоследствии он назовет их *аффинитарными числами*) *. То обстоятельство, что ход этих чисел в сторону увеличения для разных веществ совпадает с понижением кислородности, не могло не укрепить веры Авогадро в надежности избранного им пути. Но взглянем на полученный им результат с современной точки зрения. Кислородность элементов у Авогадро симбатна их электроотрицательности. Антибатность c^2/M и электроотрицательности означает симбатность между последней и M/c^2 . Поскольку все $c^2 \approx 1$, то, следовательно, должна существовать симбатность между молекулярным весом и электроотрицательностью. Авогадро включил в ряд для сопоставления c^2/M и кислородности лишь четыре простых вещества: водород, углерод, азот и кислород. Конечно, симбатность молекулярного веса и электроотрицательностей в этом ряду имеется, но ее уже не будет, если включить в него хлор. Таким образом, иногда мнимые (например, «теоретический» расчет c_{CO_2}), иногда действительные, но весьма ограниченные и поэтому случайные, как приведенные только что, доказательства у Авогадро были. И поэтому он заканчивает основную часть статьи в мажорном тоне, позволяющем понять, почему он впоследствии уделил столько внимания удельным теплоемкостям: «Итак, вот оно средство, более точное и более общее, чем все то, что до сих пор имелось для определения степени кислородности тел и, следовательно, их взаимного химического сродства. Это обстоятельство вызовет новый интерес к исследованию удельных теплоемкостей газов, и надо надеяться, что оно побудит физиков повторить, усовершенствовать и распространить на другие газы эксперименты Берара и Деляроша, чтобы поставить вне сомнения, если возможно, гипотезу, которую они нам подсказывают, чтобы умножить и проверить ее приложения» [53, стр. 115].

* См., например, [25, стр. 49].

Что эта гипотеза, привлекательная, но совершенно несостоятельная, на долгие годы увела итальянского физика в глубокий тупик, говорят названия его работ: «Об отношении, которое существует между удельными теплоемкостями и преломляющей способностью газообразных веществ» [9], «Новые соображения о сродстве тел к теплороду, вычисленном из их удельных теплоемкостей и преломляющей способности в газообразном состоянии» [17], «Первая статья о сродстве тел к теплороду» [19], вторая статья на ту же тему [22], полемические замечания на ту же тему [23], собрание выдержек из статей на ту же тему [20], «Сравнение наблюдений Дюлонга над преломляющей способностью газообразных тел с формулами, выражающими зависимость между этой способностью и сродством к теплороду, найденном из удельных теплоемкостей» [25], упомянутая уже работа «Об аффинитарных числах и определении электрохимических отношений тел» [26], «Замечания о законе, выражающем отношение упругой силы воздуха к его плотности в случае сжатия без потери теплорода и об отношении удельной теплоемкости воздуха к температуре и давлению» [27], «Заметка об отношении между удельными теплоемкостями сложных газов и газов, их составляющих, которое следует из наблюдений Дюлонга» [28]. Все перечисленные здесь работы приходятся на десятилетие 1820—1830 гг. Чувствуется, что в 1830-х годах, после возвращения на кафедру высшей физики, интерес Авогадро к этой тематике снижается. В 30-х годах появляются только две статьи с результатами уже экспериментального исследования: «Об удельных теплоемкостях твердых и жидких тел» [31, 32]. К 1840 г. относятся «Заметка об удельных теплоемкостях различных тел, главным образом, в газообразном состоянии» [37] и краткие сообщения на конгрессе итальянских ученых «Об удельной теплоемкости углерода» и «О законе, относящемся к удельной теплоемкости сложных газов, жидкостей и твердых тел» [41]. В том же 1840 г. вышел III том «Физики весомых тел», где Авогадро имел возможность изложить состояние вопроса в этой области и подвести итоги собственным исследованиям. Прежде чем обратиться к этому источнику, сделаем два замечания.

Первое. Как видно из заглавий нескольких статей, Авогадро занимался изучением связи между светопрелом-

ляющей способностью (рефракцией) веществ и их удельными теплоемкостями. Эмпирические соотношения ограниченного характера, например, показателя преломления и удельной теплоемкости, действительно существуют, поисками их занимался также Дюлонг, но они перестали уже представлять интерес к концу прошлого века. В цитированной на стр. 103 книге Вант-Гоффа о них не упоминается. Нет упоминания о них даже в «Физике» Авогадро, в разделе об удельных теплоемкостях.

Постановка вопроса у Авогадро в упомянутых работах была такова [25, стр. 50 и сл.]. Поскольку между «сродством тел к теплороду» (иначе, аффинитарными числами A) и преломляющей способностью P тех же тел в газообразном состоянии (по данным Био и Араго*) наблюдается симбатность, Авогадро сделал попытку найти эмпирическую зависимость между этими величинами. Он пришел к формуле

$$P = pA + (1 - p)\sqrt{A},$$

где p — коэффициент, находимый из опытных данных. Этим способом Авогадро были вычислены аффинитарные числа некоторых простых и сложных тел, а из них — «численные значения способности этих тел к нейтрализации кислот и оснований» [25, стр. 51]. Ввиду не очень большой надежности экспериментальных данных Авогадро применял средние значения этих чисел, полученных при расчете из удельных теплоемкостей и показателей преломления. При проверке приведенной выше формулы Дюлонгом, а затем самим Авогадро оказалось, что ее можно рассматривать только как приближение, как вспомогательное средство (*moyen subsidiaire*) для вычисления сродства к теплороду, но, тем не менее, пожалуй, более надежное, чем способ вычисления его из удельных теплоемкостей, определяемых с меньшей точностью, чем показатели преломления, особенно если воспользоваться новыми результатами Дюлонга.

* Эта «преломляющая способность» представляет собою нечто вроде рефракции, вычисленной по формуле n/d , где n — показатель преломления, а d — плотность газа по воздуху. Несколько изменилось по сравнению с указанным на стр. 105 и определение A . Оно равно теперь c^2/d , где c — относительная удельная теплоемкость (за единицу принята удельная теплоемкость воздуха), а d — плотность по воздуху.

Второе замечание. У Авогадро имеются собственные экспериментальные определения удельных теплоемкостей твердых веществ. Он пользовался прибором, состоящим из двух цилиндрических латунных сосудов. Меньший сосуд, наполненный водой, в которую погружено изучаемое тело, нагреваясь до температуры кипения воды и затем помещался в больший сосуд, содержащий воду при температуре воздуха. Спустя некоторое время замечалась температура воды в обоих сосудах. Расчетная формула была выведена таким образом, чтобы учесть потерю тепла на нагревание воздуха и влияние массы латунных сосудов. Данные для поправок определялись предварительным опытом. Очевидно, что способ Авогадро, описанный им как в статьях [31, 32], так и в «Физике» [36, т. III, стр. 133 и сл.], не был приспособлен для получения надежных значений удельных теплоемкостей и «его результаты вносились исправления, особенно таким блестящим экспериментатором, как Реньо. По словам Гуарески, «некоторые итальянские химики» сурово критиковали Авогадро за неточности в определении удельных теплоемкостей [53, стр. CXVI]. Тем не менее, сам Реньо * отмечал, что основные работы были сделаны в этой области Авогадро и Нейманом, о правиле которого было упомянуто выше. Реньо писал также, что работы Авогадро были предприняты для ответа на вопрос о существовании простого отношения между удельными теплоемкостями сложного соединения и входящими в его состав элементарными веществами.

В «Физике» [36, т. III, стр. 203 и сл.] Авогадро как бы подводит итоги своим поискам в этом направлении. Правда, большая часть параграфа о «теоретических идеях» в области удельных теплоемкостей отведена изложению и обсуждению работ других авторов и в первую очередь Дюлонга и Пти. На основании их закона Авогадро делает, в частности, вывод о том, что атомные веса металлов, принятые Берцелиусом, следовало бы уменьшить вдвое. Поскольку Дюлонг и Пти нашли, что удельные теплоемкости простых газов при постоянном объеме равны, Авогадро пишет теперь, что «закон», установленный

* H. V. Regnault. Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et des corps composés. Ann. chim. phys., 1841, 3 sér., t. 1, p. 129.

им в статье 1816 г. на основе неточных данных Деляроша и Берара, отныне приобретает еще более простую форму. Например, поскольку углекислота образуется из одной молекулы кислорода и половины молекулы углерода, ее относительная удельная теплоемкость, «принимая за единицу удельную теплоемкость равного объема любого простого газа при тех же условиях» [36, т. III, стр. 213], будет:

$$c_{\text{CO}_2} = \sqrt{1 + \frac{1}{2}} = 1,225,$$

тогда как на опыте найдено 1,249 и т. д.

По-прежнему для Авогадро представляется сомнительной не согласующаяся с расчетом по такой схеме удельная теплоемкость водяных паров. Попытка применить тот же закон к твердым телам вынуждает Авогадро принять, что, например, молекула воды в жидком или твердом состоянии иная — в четыре раза меньше, чем в парах, и состоит из $\frac{1}{8}$ атома кислорода и $\frac{1}{4}$ атома водорода [36, т. III, стр. 218]. Между тем, Авогадро был знаком с более простым и не требующим столь искусственного предположения правилом Неймана*.

Сродству к теплороду в связи с удельными теплоемкостями Авогадро уделяет теперь сравнительно мало внимания, но, как это можно было сделать и раньше (стр. 105), он предположительно заключает, что это сродство находится в обратном отношении к массе молекул сходных по конституции различных веществ и, следовательно, к массе их неделимых атомов [36, т. III, стр. 225]. Однако через страницу он сам замечает, что принятие такой зависимости связано с некоторой трудностью, поскольку оба свойства должны быть, как кажется, совершенно различного рода.

Каковы же итоги работы Авогадро по удельным теплоемкостям? Установление эмпирической закономерности ограниченного характера, связывающей удельные теплоемкости сложных и простых газов. Вот, пожалуй, и все. И это ценой большой затраты сил и потери времени, особенно в 20-х годах.

* См. также: W. Neumann. Теоретическая химия с точки зрения закона Avogadro и термодинамики. СПб., 1904, стр. 161.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

В 1818—1820 гг. Авогадро опубликовал четыре относительно небольших работы: «Замечания о законе теплового расширения воды» [8], «О законе теплового расширения различных жидкостей» [12], «Об установлении отношения между плотностью и расширением жидкостей и плотностью их паров» [13] и «О законе теплового расширения ртути» [24].

К этому же вопросу Авогадро вернулся позже, в 1840 г., уделив тепловому расширению жидкости много места в III томе своей «Физики» [36, т. III, стр. 347—573]. Возникновение этих работ связано с теоретическим предположением Дальтона, что расширение всех жидкостей пропорционально только квадрату «реальной» температуры, измеряемой при максимальной плотности, которую жидкость, как считал Дальтон, достигает при температуре застывания, и с поправкой на расширение ртути в термометре*. Авогадро подвергает справедливой критике соображения Дальтона. Идею своей работы 1818 г. [8] Авогадро объясняет так: «Я стремился представить формулой закон, который вытекает непосредственно из гипотезы Дальтона относительно расширения воды, как функции температур, определяемых ртутным термометром» [36, т. III, стр. 523]. В результате Авогадро предлагает более удовлетворительную, чем у Дальтона, эмпирическую формулу:

$$r = g(t - 2h\sqrt{t}),$$

где r — расширение жидкости (за единицу принимается объемное расширение воды, отвечающее ее максимальной плотности), t — разница двух температур, а g и h — эмпирически находимые постоянные. Как легко видеть, формула Авогадро сложнее обычно применяемой формулы, которая в тех же буквенных обозначениях будет $r = g't$. Попытка [12] улучшить свою формулу в общем, как признает Авогадро в «Физике» [там же, стр. 534, 535], успехом не увенчалась.

* В этом же томе имеется параграф, посвященный истории изобретения и усовершенствования термометра [36, т. III, стр. 95 и сл.].

Это направление работ Авогадро следов в науке не оставило; впрочем, то же можно сказать и об упомянутых трудах Дальтона *.

ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ И ГАЗОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

К этой тематике, живо интересовавшей физиков первой половины XIX века **, Авогадро обращался не часто, притом в разное время и, очевидно, по разным поводам: в 1819 г. вышли: «Замечания об упругой силе водяного пара при различной температуре» [11], в 1829 г. — «Замечания о законе, выражающем отношение упругой силы воздуха к его плотности в случае сжатия без потери теплоты и отношение удельной теплоемкости воздуха к давлению» [27], в 1833 г. — «Об упругой силе паров ртути при различных температурах» [30] и, наконец, в 1852 г. — последняя публикация Авогадро — «О следствиях, которые можно вывести из опытов Реньо, относящихся к закону сжимаемости газов» [52]. В III томе «Физики» книга II, занимающая большую часть тома, имеет заглавие «Об изменениях объема и упругой силе тел при изменении температуры», тем не менее о зависимости давления паров и газов от температуры здесь не сказано ничего. Отсюда можно заключить, что автор не придавал работам в этом направлении, в том числе и собственным, особого значения.

Как видно из работы [27], интерес Авогадро к вопросу о зависимости давления воздуха от температуры сводился к более важному для него вопросу о зависимости удельных теплоемкостей от температуры.

Скажем несколько слов о последней работе Авогадро этого направления [52] отчасти потому, что она вообще была его последней работой, которую он представил Туринской академии в июне 1851 г., когда ему было 75 лет.

Опыты Реньо (1847 г.) показали, что реальные газы отклоняются от закона Бойля — Мариотта (в оригинале «Закона Мариотта»). Пусть r — давление ртутного стол-

* В «Истории физики» М. Льюиса упоминания о них нет. См. гл. IX, § 1.

** М. Льюис. Цит. соч., гл. IX, § 2 и 3.

ба в метрах, а m — плотность, отвечающая давлению r , принимая в качестве единицы плотность, отвечающую давлению газа при $r=1$ (1 метр ртутного столба). Отклонение состоит в том, что не соблюдается равенство $r/m=1$. Этот закон, согласно Авогадро, в принципе приближенный и не только потому, что он не отражает известный факт изменения в поведении газа, когда начинает сказываться тенденция к сжижению, но и потому, что при стремлении плотности газа к нулю давление падает до нуля раньше: расстояние между молекулами становится настолько большим, что силы отталкивания перестают действовать, и поэтому $r=0$, хотя нельзя сказать, что и $m=0$.

Сам Реньо предложил эмпирическую формулу, учитывающую отклонения газов от закона Бойля — Мариотта:

$$\frac{r}{m} = 1 + A(m-1) + B(m-1)^2,$$

где A и B — постоянные, для каждого газа и каждой температуры особые. Авогадро считает эту формулу по форме совершенно произвольной и неудачной для применения [52, стр. 174], почему он и ставит перед собой две задачи: найти формулу, отражающую поведение газа при малых плотностях, и поправку к этой формуле, отражающую поведение газа, когда начинает сказываться тенденция к сжижению. Первая из этих формул имеет вид

$$a \sqrt[3]{\frac{r}{m} - 1} = m,$$

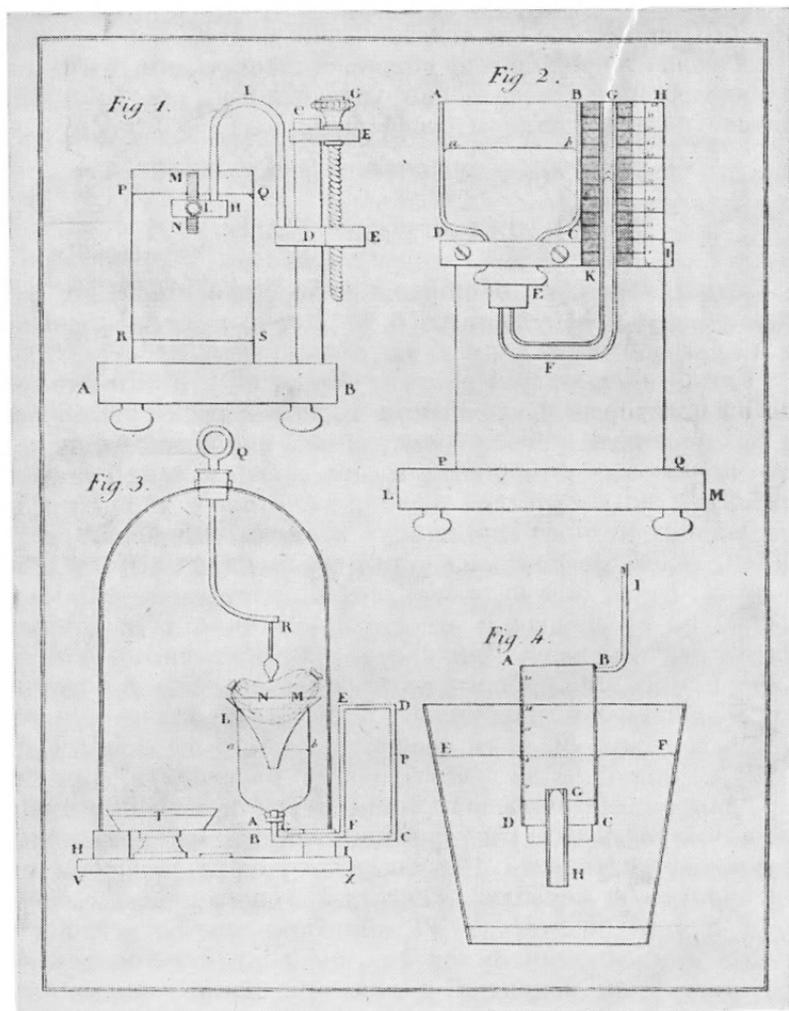
где a — постоянная, зависящая от природы газа и температуры (для водорода при $3-4^\circ\text{C}$ $a = 9735,32$), откуда $r=0$ при $m=1/a$. Вторая формула отличается тем, что подкоренное выражение ее имеет вид $r/m - 1 + C(m-A)9/8$, где C — постоянная, зависящая от природы газа и температуры, а A — значение m , при котором начинает проявляться тенденция к сжижению (A также зависит от температуры). Из последней формулы для каждого газа и температуры можно определить давление, при котором уже начинается сжижение газа. Так, при 3 или 4°C такое давление должно быть равно: для водорода 207, для азота 104, для кислорода 51 и углекислого газа 24 метра ртутного столба. Поскольку понятие о критической темпе-

ратуре возникло позднее *, Авогадро нельзя упрекнуть в том, что он попытался теоретически найти, так сказать, критическое давление для сжижения «постоянных газов» (данные Реньо относительно углекислого газа Авогадро считает подтверждением своей формулы).

КАПИЛЛЯРНОСТЬ

Единственная, но обширная работа Авогадро по капиллярности [34] относится к 1837 г. и, вероятно, связана с подготовкой к написанию соответствующего раздела во II томе «Физики». При этом Авогадро обратил внимание на некоторые расхождения в данных разных авторов, на возможность ошибок (вследствие, например, сохранения пленок воды или воздуха на стенках капиллярных трубок) и на отсутствие вообще некоторых типов представляющих интерес комбинаций материала трубок и жидкостей. Авогадро поставил перед собой цель изучить действие на ртуть стекла, воды, самой ртути, некоторых металлов, не способных к амальгамированию, а также масел на ртуть и воду. Для проведения таких опытов Авогадро применил приборы, как всегда предельно простые и в то же время остроумные. Так, он, по-видимому, является первым физиком, осуществившим изучение действия капилляров из непрозрачных материалов. Например, для определения поведения ртути в металлических амальгамированных изнутри капиллярах, он предложил следующее устройство. Капиллярная трубка закрепляется вертикально в держателе, который может передвигаться вверх и вниз по штативу. Трубка помещается в сосуд с ртутью и опускается до тех пор, пока поднимающаяся по ней ртуть не появится в верхнем конце капилляра. С внешней стороны трубки, сверху вниз, нанесены деления, по которым можно отсчитать, насколько верхний конец трубки и, следовательно, ртутный мениск в ней выше уровня ртути в сосуде. Несколько более сложен, но не менее изящен способ, предложенный Авогадро для случая, когда непрозрачный материал трубки не смачивается

* М. Льюцци. Цит. соч., гл. IX, § 4.



Приборы Авогадро для определения высоты подъема ртути в металлических амальгамированных капиллярах

ртутью, и, следовательно, ее мениск в капилляре находится ниже уровня ртути в сосуде. Подобные измерения с последующим вычислением по формуле Пуассона величины, характеризующей взаимодействие молекул жидкости в капилляре, Авогадро, как можно судить по его статье и ее изложению в «Физике» [36, т. II, стр. 161 и сл.], провел впервые. При повторении опытов со ртутью и стеклянными капиллярами Авогадро подтвердил результаты, полученные Гей-Люссаком, которые расходились с данными других физиков и поэтому ставились под сомнение. В частности, предполагалось, что в опытах Гей-Люссака не всегда были приняты меры предосторожности, чтобы избежать влияния на результаты трения ртути о стекло. Опыты, проведенные Авогадро, как он сам пишет, оправдываются не только сами по себе, но и потому, что изучение капиллярности на таких веществах, как стекло, вода и ртуть, имеет значение для конструирования и использования барометров. В рассмотренной работе Авогадро выступил в неожиданной роли чистого экспериментатора.

АТОМНЫЕ ОБЪЕМЫ

Статья «Атомный объем» занимает в «Краткой химической энциклопедии» (т. 1. М., 1961, стр. 314) 12 строк. Отсюда видно, сколь малое значение в современной теоретической химии или даже атомно-молекулярной теории имеет понятие атомного объема. Но это нельзя приписать тому, что представление, связывавшееся с атомными объемами, было ошибочным с современной точки зрения. Наоборот, в современной литературе по строению вещества легко отыскать эквивалентные понятия — «ковалентный радиус», «ван-дер-ваальсов радиус», «ионный радиус», которые, так же как и «атомный объем», характеризуют заполненность пространства атомами. Но атомный объем — частное от деления атомного веса на плотность простого вещества в твердом состоянии — характеристика макроскопическая, тогда как названные радиусы — характеристики микроскопические, соответствующие современному состоянию науки.

В то же время нельзя отрицать большой роли изучения атомных объемов для развития химии на опреде-

ленном ее этапе, а именно в 40—60-х годах прошлого века. Атомным объемам были посвящены многолетние исследования Коппа. Они показали, что в известном приближении для жидких соединений эти величины аддитивны, а в других случаях являются функцией структурного положения атома данного элемента (конечно, формулировка Коппа была несколько иной, поскольку теория химического строения возникла позднее). Менделеев магистерскую диссертацию посвятил «удельным объемам»*. Впоследствии при разработке периодического закона он не раз обращался к данным по удельным объемам. На 2-м съезде русских естествоиспытателей и врачей (август 1869 г.) в докладе «Об атомном объеме простых тел» Менделеев замечает, что остановится «исключительно на сличении (с выводами из периодического закона. — Г. Б.) удельных весов и удельных объемов, тем более что сличение других физических свойств в настоящее время по недостатку сведений почти невозможно»**. В позднейшем примечании к этой статье Менделеев ссылается на известную работу Л. Мейера 1870 г., в которой тот предложил свою знаменитую кривую, выражающую зависимость атомных объемов от атомного веса, и замечает, что выводы Л. Мейера «согласны» с его собственными, но «выиграли в ясности от графического изображения»***.

Уже первые работы по атомным объемам привлекли внимание Авогадро. Так, в первом томе своей «Физики» (1837 г.) он критически относится к утверждению о сохранении постоянства атомного объема элемента в его различных твердых соединениях — эта идея была высказана в 1818 г. Монтизоном и в 1821 г. Руайе и Дюма

* Сам Менделеев объясняет в этой диссертации предпочтение, которое он, так же как и Копп, отдает термину «удельный объем», следующим образом: «Название «объем атома» не должно быть употребляемо как потому, что химические сведения не приводят к познанию неделимого атома, так и потому, что между телесными («весомыми» у Авогадро.— Г. Б.) атомами мы должны предполагать пустоту и эфирные атомы» (Д. И. Менделеев. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, серия «Классики науки», 1958, стр. 636). Впрочем, как мы увидим далее, термин «атомный объем» встречается и у самого Менделеева.

** Д. И. Менделеев. Периодический закон, стр. 36.

*** Там же, стр. 48, 49.

[36, т. I, стр. 313 и сл.]. Последние, как замечает Менделеев *, подметили «постепенность» изменения в атомных объемах с изменением атомного веса. Авогадро, однако, обращает внимание в работе французских химиков на попытку найти зависимость плотности твердых тел от массы их атомов или молекул. Критику же Авогадро привлекает главным образом утверждение Руайе и Дюма о том, что атомные объемы представляют собой как бы кратное «идеальной» единицы атомного объема, в качестве которой они принимают третью часть объема углерода в алмазе.

Обратимся теперь к циклу работ самого Авогадро по атомным объемам. Первая его работа этого цикла [46] была доложена Туринской академии наук в декабре 1843 г., последняя [51] — в июне 1850 г., однако, как указывает и Авогадро, во многом эти работы являются развитием идей, которые он изложил в статье [23], доложенной Туринской академии в 1824 г. В ней для группы тягучих (ковких) металлов Авогадро выводит формулу [23, стр. 96]

$$A = 1,855 \sqrt[3]{M/D},$$

где A — сродство к теплороду, или аффинитарное число (за единицу принято аффинитарное число кислорода), M — «масса молекул» (за единицу принята масса молекулы кислорода) и D — плотность тела по отношению к воде. Согласно Авогадро, тягучие металлы (платина, железо, серебро, медь и т. д.) отличаются от «ломких» тем, что в первых расстояния между молекулами, пропорциональные $\sqrt[3]{M/D}$, зависят только от массы молекул и сродства к теплороду, а возмущающее действие таких факторов, как форма молекул и некоторая их полярность, обуславливающая их определенное положение друг относительно друга (см. стр. 89), не имеют существенного значения [23, стр. 84]. Но действие таких факторов и в случае второй группы металлов не столь велико, чтобы к ним, хотя и с меньшей точностью, нельзя было применить ту же формулу [23, стр. 113]. Несколько изменив

* Д. И. Менделеев. Периодический закон, стр. 38.

численный коэффициент, Авогадро то же выражение использует и для неметаллов.

Цикл работ Авогадро по атомным объемам с исторической точки зрения представляет интерес даже не только из-за результатов, полученных им именно в этой области, сколько потому, что им были затронуты гораздо более важные области физики и теоретической химии. К сожалению, изложить должным образом и проанализировать содержание этих довольно пространственных работ здесь не представляется возможным, и автор ограничится лишь их относительно кратким очерком, причем основанным по преимуществу на автообзорах Авогадро, опубликованных в «*Annales de chimie et de physique*».

Первая статья Авогадро этого цикла «Об атомных объемах и об их связи с местом, которые тела занимают в электрохимическом ряду» [46] начинается с напоминания: «Уже давно я высказался о причинах, побудивших меня принять, что во всех постоянных газах, при одной и той же температуре и давлении и при достаточном удалении от их точки сжижения, центры интегральных молекул находятся на одинаковом расстоянии и что, следовательно, в данном объеме этих газов содержится одно и то же число таких молекул, так что их плотность может рассматриваться как мера масс молекул».

Приведя ссылки на свои статьи 1811 и 1814 гг., Авогадро продолжает: «Этот принцип в настоящее время в явном или скрытом виде довольно широко принят физиками и химиками». Далее Авогадро напоминает, что в статье [23] он принял подобный же принцип и для веществ в твердом и жидком состоянии, хотя пропорциональность плотностей веществ и масс молекул могут нарушаться различными обстоятельствами, зависящими от конституции тел. Именно эти обстоятельства и могут влиять на «молекулярный объем, т. е. пространство, которое занимают молекулы вместе с окружающим их теплородом или эфиром» [46, стр. 331]. Из этих обстоятельств Авогадро особенно выделяет «различие в притяжении, которое молекулы различных тел должны естественным образом оказывать на теплород и невесомый флюид, каким бы он ни был, разделяющий их и удерживающий на определенном расстоянии,— различие, необходимо связан-

MEMOIRE

Sur les volumes atomiques, et sur leur relation avec le rang que les corps occupent dans la série électro-chimique ;

PAR M. AVOGADRO.

(Mémoires de l'Académie royale des Sciences de Turin, 2^e série, t. VIII.)

Extrait par l'auteur.

Introduction (1). — J'ai depuis longtemps exposé les raisons qui portent à croire que dans les gaz permanents, pris à la même température et pression, et suffisamment éloignés de leur point de liquéfaction, les centres des molécules intégrantes se trouvent pour tous à la même distance, et qu'un même nombre de ces molécules est par conséquent contenu dans un volume donné de ces gaz, en sorte que leur densité peut être considérée comme la mesure de la masse de ces molécules (*Journal de Physique* de Lametherie, juillet 1811 et 11 février 1814), et ce principe est aujourd'hui assez généralement admis ou explicitement ou implicitement par les physiciens et les chimistes.

Dans un Mémoire que j'ai lu à l'Académie de Turin en 1824, sur la densité des corps solides et liquides, et qui a été publié dans le tome XXX de la 1^{re} série de ces Mémoires, et par extrait dans le *Bulletin des Sciences de Ferrussac*, janvier 1828, j'ai cru pouvoir admettre, d'après les différentes données des observations, que la distance des centres des molécules serait aussi la même pour tous les corps dans chacun de ces deux états, ou leur densité proportionnelle à la masse de ces molécules, si cette distance et

(1) Je rapporte ici à peu près textuellement cette introduction, comme propre à donner une idée générale de l'objet de ce Mémoire.

Начало статьи Авогадро «Об атомных объемах и об их связи с местом, которое тела занимают в электрохимическом ряду»

ное с природой веществ, определяющее различную степень сродства, проявляемого самими весомыми молекулами в их соединениях, и, следовательно, зависящее от свойства тел быть более или менее электроотрицательными или электроположительными и тем самым более или менее способными к образованию соединений, играющих по отношению друг к другу роль кислот или оснований». Авогадро четко резюмирует здесь основные положения своей молекулярной теории, только часть которой составляет то, что мы называем обычно гипотезой Авогадро.

Для всей постановки вопроса об атомных объемах важно непосредственное продолжение этой мысли Авогадро. «Сравнение плотности различных простых тел с массой их химических атомов, предположительно образующих их интегральные молекулы, побудило меня принять, что расстояния между молекулами в твердых и жидких телах и, тем самым, объемы, которые молекулы занимают, будут, в общем, увеличиваться, а плотность, отнесенная к массе молекулы, значительно уменьшаться по мере того, как тела становятся более электроположительными и менее электроотрицательными. Отсюда я пришел к выводу, что если бы было известно число, характеризующее место, которое различные тела принимают относительно друг друга в отношении этого свойства, абстрагируясь от искажений, зависящих от особенностей в конституции каждого тела..., можно было бы, сравнивая эти числа с найденными плотностями и молекулярными объемами, которые из них получают, вывести таким путем формулу зависимости между этими числами и плотностями или молекулярными объемами. И если дано число, относящееся к первому из этих свойств (электроположительности и электроотрицательности. — *Г. Б.*) для какого-либо вещества, эта формула служила бы для вычисления плотности, которую данное тело должно бы иметь в твердом или жидком состоянии; и наоборот, если дана плотность или молекулярный объем, формула служила бы для приближенного определения числа, выражающего электрохимические свойства тела» [46, стр. 331—332]. Итак, по сути дела Авогадро намечает здесь путь установления *количественной* шкалы электроотрицательностей. Интересно выяснить в принципе, был ли, и если да, то насколько был прав Авогадро в своем предположении. Для

расчета электроотрицательностей x предложено много формул типа *

$$x = a \frac{Z}{r^3} + b,$$

где Z — так называемый эффективный заряд ядра, r — ковалентный радиус, а a , b и c — постоянные. Очевидно, что ковалентный радиус r , а особенно r^3 можно поставить в соответствие с атомным объемом. Если абстрагироваться от искажений, вызываемых таким конститутивным фактором, как эффективный заряд ядра (т. е. следовать прописи самого Авогадро), легко увидеть, что действительно с увеличением атомного объема электроотрицательность будет понижаться, т. е. соответствующее «тело» будет более электроположительным, как это и предвидел Авогадро.

Сделав многочисленные ссылки на свои статьи, Авогадро в заключение вводной части рассматриваемой работы говорит: «После публикации статьи [23] несколько физиков, не зная о моих работах или не используя их, занялись сравнением плотности тел с массой их молекул или атомов, т. е. определением того, что получило название *атомных объемов* тел **». Я пытаюсь в конце настоящей статьи сравнить их результаты с моими, и соображения, которые служили им при нахождении атомных объемов, с теми, которыми пользовался я и для которых я указал основание. Главным образом именно для того, чтобы облегчить это сравнение и чтобы воспользоваться языком, введенным в науку в последних работах, я и сообщил в этой статье более подробно мои результаты относительно атомных или молекулярных объемов» [46, стр. 336].

Первый параграф этой работы Авогадро носит примечательное название «Определение молекулярных объемов различных тел; электрохимические коэффициенты этих объемов».

Предварительное место «по крайней мере большинства тел» в электрохимическом ряду можно определить «либо по роли, которую они играют в их химических соединени-

* С. С. Б а ц а н о в. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962, стр. 23 и сл.

** Однако в статье [23] понятия «атомный объем», если не считать критических замечаний в адрес Руайе и Дюма, у Авогадро нет.

ях, либо по направлению электрического тока, который они вызывают в вольтовых цепях, либо по полюсу, на котором они выделяются при разложениях, производимых этими токами» [46, стр. 337].

В табл. 3 приведены рассчитанные Авогадро молекулярные объемы и электрохимические коэффициенты большого числа элементов, а также исходные данные для этих расчетов. Электрохимические коэффициенты представляют собою частное от деления молекулярного объема какого-либо элемента на молекулярный объем золота или серебра.

В первую очередь рассмотрим соответствие «молекулярных» весов Авогадро атомным весам Берцелиуса 1845 г. * У Берцелиуса завышены вдвое против современных атомные веса серебра, калия и натрия. Атомные веса первого и последнего Авогадро принимает правильно **, а атомный вес калия, данный Берцелиусом, уменьшает даже в четыре раза. Никаких серьезных причин, кроме сомнительной аналогии, у него не было и, по-видимому, Авогадро привлекло в этом случае то, что электрохимические эквиваленты обоих элементов, столь сходных по свойствам, оказываются при этом близкими. Наоборот, Авогадро завысил вдвое «молекулярные» веса следующих металлов: марганца, кобальта, никеля, железа, меди и цинка. Он принял, что молекулы их в твердом состоянии состоят из двух «химических атомов», в противном случае электрохимические коэффициенты этих металлов окажутся меньше единицы, т. е. они будут более электроотрицательными, чем золото и серебро, а такой вывод Авогадро считал совершенно неприемлемым [46, стр. 344]. Из такого же рода соображений Авогадро принял, что «интегральные молекулы» хлора, брома и йода в твердом состоянии должны составлять только одну четвертую их химического атома ***. Плотности хлора и брома в

* В. И. Куринной. Очерк развития химической атомистики в XIX веке. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 87, 88.

** Мы говорим об атомных весах у Авогадро, когда он принимает одноатомность молекул твердых тел.

*** Вот как Авогадро аргументирует такую возможность: «Деление химических атомов вовсе не противоречит идее, которую можно составить себе на основании этимологии слова *атом*. В действительности, определение химических атомов может быть сделано лишь относительно атома особого тела, привя-

твердом состоянии Авогадро известны не были и он, так сказать, на глазок несколько увеличил значения плотностей этих галогенов в жидком состоянии. Но, как мы видим, недостаточно*. Авогадро уменьшил атомные веса серы и фосфора в твердом состоянии из тех же соображений — иначе они попадали в группу электроположительных металлов. Молекула углерода в алмазе принята Авогадро равной двум химическим атомам, потому что, если считать ее одноатомной, углерод окажется электроотрицательнее галогенов. Нельзя, конечно, не признать, что увлечение Авогадро такого рода электрохимическими соображениями привело его к неправильным выводам об атомных весах ряда элементов в твердом состоянии и даже к уменьшению «химического атома» вдвое и вчетверо. Восстановление же правильных атомных весов разрушило бы весь электрохимический ряд Авогадро.

После того как мы познакомились с тем, что представляет собою электрохимический ряд Авогадро, вряд ли имеет смысл подробно излагать содержание второго раздела той же статьи «Связь молекулярных объемов тел с их аффинитарными числами и силой нейтрализации». Отметим только, что для «нейтральной точки» был найден электрохимический коэффициент $C = 0,650$; что зависимость между аффинитарными числами A и электрохимическими коэффициентами у Авогадро $A = \sqrt[3]{C}$. Подсчитав с помощью этой формулы аффинитарное число кислорода, Авогадро нашел, что $C^0 = 0,010$. Отсюда, зная атомный вес кислорода, можно определить его плотность в твердом состоянии. Если «молекулы» кислорода в таком состоянии тождественны химическим атомам, плотность его должна быть в 8 раз больше, чем у золота; если же химический

того за единицу, как например, кислорода. Значение, приписываемое химическим атомам, может быть лишь отношением масс, которое имеет место безразлично либо между простым атомом тела и простым атомом кислорода, либо между каким-либо равным числом простых атомов этих двух веществ и, следовательно, также между сложной молекулой из определенного числа простых атомов и молекулой кислорода, предположительно образованной из равного числа этих атомов. Таким образом, говоря о делении химического атома, следует под этим понимать сведение атомов, составляющих молекулу, к меньшему числу по сравнению с числом их в молекуле кислорода, с которой проводят сравнение» [46, стр. 367, 368].

* Правильные значения приведены в табл. 3 в скобках.

ТАБЛИЦА 3

Молекулярные (атомные) объемы и электрохимические коэффициенты по расчетам Авогадро

Элемент	«Молекулярные веса» по Авогадро	Атомные веса по Берцелиусу	Плотность	Молекулярные объемы, полученные непосредственно делением массы молекулы на плотность	Электрохимические коэффициенты
Кислород					(0,010)
Хлор	0,5525	2,2	1,4(1,9)	0,395	0,612
Иод	1,975	7,9	4,95	0,399	0,618
Бром	1,222	5,0	3(3,4)	0,407	0,632 (0,650) *
Углерод (алмаз)	1,50	0,75	3,5	0,429	0,665
Сера	1	2,0	2,01	0,500	0,775
Фосфор	0,98	2,0	2,77	0,553	0,858
Палладий	6,66	6,7	11,7	0,569	0,882
Платина	12,33	12,3	21,5		
Иридий	12,33	12,3	21,5	0,573	0,889
Родий	6,51	6,5	11,1	0,586	0,909
Осмий	12,44	24	19,5	0,638	0,989
Золото	12,43	12,3	19,26		
Серебро	6,74	13,5	10,47	0,645	1,000
Марганец	6,292	3,4	8,01	0,785	1,218
Ртуть	12,66	12,6	15,5	0,817	1,266
Мышьяк	4,70	4,7	5,75	0,817	1,267
Кобальт	7,38	3,7	8,5	0,868	1,346
Никель	7,40	3,7	8,40	0,881	1,366
Железо	6,78	3,5	7,6	0,892	1,382
Медь	7,92	4,0	8,79	0,901	1,396
Олово	7,35	7,7	7,29	1,008	1,563
Свинец	12,94	12,9	11,4	1,135	1,760
Цинк	8,06	4,1	7	1,151	1,785
Калий	1,225	4,9	0,86	1,424	2,209
Натрий	1,455	2,4	0,97	1,500	2,325

* Это значение отвечает точке нейтральности.

атом при образовании молекул твердого кислорода делится на четыре части, как у галогенов, то — только в 2 раза. В действительности же плотность твердого кислорода примерно в 13 раз *меньше* плотности золота. Аналогично Авогадро нашел, что в электрохимическом ряду азот занимает место между оловом и свинцом; предсказываемая плотность твердого азота (относительно плотности воды) 0,853, если молекулы его одноатомны; водород — самый электроположительный элемент и его плотность в твердом состоянии 0,002, также относительно воды. В действительности плотность твердого азота 1,026 и 0,879 (две разные модификации), а водорода — 0,008 г/см³. Удивительным образом здесь Авогадро оказался недалек от истины. Впрочем, он допустил, что в твердом состоянии молекулы азота и водорода состоят из двух, четырех и т. д. химических атомов, вследствие чего пропорционально изменится и плотность.

Отметим еще, что нейтрализующая сила «тел» P определяется по формуле

$$P = \frac{A - 0,866}{0,652},$$

где 0,866 — аффинитарное число, соответствующее точке нейтральности, а 0,652 — «расстояние» кислорода от этой точки нейтральности на шкале аффинитарных чисел.

Замечания Авогадро в конце статьи о работах Коппа, Шрёдера и других авторов по атомным объемам не представляют особого интереса. Обращает на себя внимание лишь защита Авогадро возможности деления химических атомов, но мы уже процитировали его объяснение в примечании на стр. 122.

Удивительно, что Берцелиус, который столь долго игнорировал Авогадро, поместил в своем ежегоднике за 1846 г. реферат этой статьи и высказался о ней как об очень стоящей работе. Возможно, что в момент, когда его собственная электрохимическая теория подвергалась суровой критике, ему могло особенно импонировать новая попытка установить электрохимический ряд. Берцелиус даже не придал значения довольно вольному обращению со стороны Авогадро с его же, берцелиусовскими, атомными весами.

Вскоре Авогадро распространил [47, 48] этот способ рассмотрения на сложные вещества, полагая, что аффини-

тарное число соединения равно сумме произведений аффинитарных чисел составных частей на их весовую долю (ссылка на Бертолле). Таким образом, оказалось возможным как рассчитывать аффинитарные числа соединений, так и, определив последние из молекулярных объемов, вычислить те же числа для какой-либо составной части, если для других они известны. Теперь Авогадро считает возможным рассчитывать аффинитарные числа, совершенно не прибегая к каким-либо химическим соображениям. В результате он получил новый ряд этих чисел, а следовательно и расположение элементов от наиболее электроотрицательного кислорода до наиболее электроположительного водорода. Правда, хотя Авогадро не раз по-прежнему говорит о связи между аффинитарным числом и положением элемента в электрохимическом ряду, он, приводя сводку полученных им аффинитарных чисел, не дает параллельного ряда связанных с ними простой формулой электрохимических коэффициентов. Очевидно, что последовательность элементов в обоих рядах будет одинаковой. Таким образом, шкала аффинитарных чисел у Авогадро это одновременно и шкала электроотрицательностей.

В табл. 4 дано сравнение электрохимической шкалы Авогадро, или, точнее, эквивалентной по последовательности расположения элементов новой шкалы аффинитарных чисел, с качественной шкалой электроотрицательностей Берцелиуса 1843 г.* Для того чтобы судить о том, которая из шкал лучше, проведем также сравнение с современной количественной шкалой Полинга**. Расположение четырех групп элементов у Полинга и Авогадро совпадает: кислород и галогены, как наиболее электроотрицательные элементы, находятся во главе ряда, щелочные и щелочноземельные металлы — в конце. Металлы группы платины, а также золото и группа железа находятся почти в одних и тех же вертикальных столбцах. Таким образом, качественное сравнение обеих шкал показывает, что они совпадают примерно на $\frac{2}{3}$. Наиболее резкое расхождение между шкалами можно заметить в

* Ю. И. Соловьев, В. И. Курипной. Якоб Берцелиус. Жизнь и деятельность. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 73.

** L. Pauling. The nature of the chemical bond. Ithaca, N. Y., 1960, p. 93.

Сравнение рядов элементов по их электроотрицательности *

Полинг (1960 г.)	4,0	3,5	3,0	2,8	2,5	2,4	2,2	2,1	2,0	1,9
Авогадро (1845—1850 гг.)	F	O	Cl N	Br	J C S	Au Se	Pb Pt Ir Rh Os	P H	B As	Ag Hg Cu Sb Bi
Берцелиус (1843 г.)	O	F	Cl Br	J C B P	Ag Pd	Pt Ir Rh Os Au	Ti Si H Au Os	S Si	Ti Mn	Hg Cd As Se Cu
			Se N	Cl Br B	C Sb			Ir Pt	Rh Pd	Hg Ag Cu Bi Sn
Полинг	1,8		1,7	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8		
Авогадро	Si Ni Co Fe Sn Mo Pb	Cd U W	Ti Mn Al	Mg	Ca Sr	Ba Na				
Берцелиус	Ni Co Sb Fe N Sn Cr	Bi Mo U	Zn Al Ca	K	Ba Mg	Sr Na				
	Pb Cd J P As Cr Mo	W Co Ni	Mn U Al	Mg	Ca Sr	Ba Na				

* Под соответствующими значениями электроотрицательностей Полинга выписаны 45 элементов, имеющих в электрохимическом ряду у Авогадро. Эти же 45 элементов выписаны из таблицы Берцелиуса в той же последовательности, в которой они там приведены.

положении азота и водорода*. Не забудем, однако, что Полинг свою таблицу предложил в начале 1930-х годов — и только с этого времени ведут историю количественных шкал электроотрицательностей, — а расчеты Авогадро относятся к 1840-м годам. Сравнение также показывает, что шкала Берцелиуса, за исключением электроположительного конца, отнюдь не имеет преимуществ перед шкалой Авогадро.

В заключение Авогадро ставит задачу перед химиками и физиками — установить полное согласие между выводами, полученными из данных об атомных объемах и химических отношениях тел. Сам он успел сделать еще один шаг в этом направлении. Мы имеем в виду последнюю статью цикла об атомных объемах, на этот раз — объемов веществ в жидком состоянии. Используя литературные данные, в частности Коппа, о плотностях жидкостей в точке их кипения, Авогадро тем же способом, что и в предшествующих работах, рассчитал аффинитарные числа элементов, которые по формуле на стр. 123 позволяют вычислить электрохимические коэффициенты. В частности, он внес поправку в расположение на своей шкале серы и фосфора. Правда, если первая заняла как бы «правильное» место — между иодом и углеродом, то фосфор оказался теперь позади олова.

Комментарии Д. И. Менделеева. Первая из серии статей Авогадро по атомным объемам в ее кратком варианте [46] была подробно рассмотрена Менделеевым в 1856 г. в магистерской диссертации, посвященной удельным объемам. В этой работе на Авогадро (у Менделеева постоянная ошибка — Авогардо) вообще очень много ссылок.

В библиографические «указания» для истории учения об удельных объемах газов** Менделеев включает ссылки на рассмотренные в гл. II и III статьи Авогадро 1811 и

* Обращает на себя внимание, конечно, также и обратный порядок расположения у Авогадро O и F по сравнению с их положением у Полинга. Но сначала Авогадро получил аффинитарное число фтора меньше, чем кислорода [48, стр. 304], это показалось ему «маловероятным», и он внес в свои расчеты поправку. И в настоящее время можно привести доводы в пользу того, что электроотрицательность фтора ниже, чем кислорода (Г. В. Быхов. Изв. АН СССР, серия хим., 1969, № 6, стр. 1230).

** Д. И. Менделеев. Удельные объемы. СПб., 1856, стр. 85.

1814 г. и Ампера 1814 г. в такой редакции: «Он (Ампер.— Г. Б.) изложил здесь мнение о том, что равные объемы газов содержат равное количество атомов. Тот же предмет рассматривал Авогадро». Как мы видим, эта ссылка, по крайней мере, терминологически («атомы» вместо «молекул» или «частиц») не точна. Их статей, судя по всему, сам Менделеев не читал. Идею о том, что в основу определения молекулярного веса газообразных веществ следует положить их плотность, Менделеев связывает с именем Жерара*. «По теории Жерара объем частицы всех сложных тел равен двум... То же самое мы распространим и на простые тела, — пишет Менделеев**. — Принимая это правило, частица кислорода будет O_2 , водорода H_2 , фосфора P_4 , серы S_6 ». Таким образом Менделеев дополняет систему Жерара как раз тем положением, которое и составляло одну из основных идей гипотезы Авогадро***.

В то же время Менделеев высоко оценивает аналогичные соображения Авогадро относительно твердых и жидких тел в работе [23]. И хотя Менделеев судит о ней только по ее изложению у самого Авогадро в более поздней работе [46], его мысль настолько глубоко проникает в суть метода итальянского физика, что мы приведем целиком соответствующий параграф из диссертации Менделеева «§36. К тому же 1824 г. относится замечательный труд Авогадро об удельном весе твердых и жидких тел, — труд, в котором итальянский ученый старался показать, что расстояния атомов (§ 8)**** твердых и жидких тел так же одинаковы, как и для газообразных, только первые неравномерно изменяются действием теплоты и другими обстоятельствами, действующими на последние правильно. Сверх того, Авогадро заметил, что с изменением расстояния атомов твердых простых тел изменяется

* Д. И. Менделеев. Удельные объемы. СПб., 1856, стр. 8.

** Там же, стр. 89.

*** М. Г. Фаерштейн. О роли Д. И. Менделеева в утверждении закона Авогадро. Труды Ин-та истории естеств. и техн., 1955, т. 6, стр. 68—85.

**** В этом параграфе Менделеев (Цит. соч., стр. 14) сообщает, что, как показал Авогадро [23] и другие, расстояния между центрами частиц P равно кубическому корню из объема ча-

стиц $P = \sqrt[3]{V}$ Следовательно, в приводимый выдержке «расстояния атомов» означают расстояния между центрами молекул.

и сила их сродства, т. е. их электрохимический характер. Мемуар Авогадро мне также не удалось видеть; его, кажется, не знал никто из занимавшихся впоследствии этим предметом. Судя по тому, что говорит сам Авогадро, упомянутое исследование его, имея важное историческое значение (как первая попытка обобщения сведений об объемах газов и твердых тел), в то же время имеет своими недостатками натурфилософскую свою сторону и шаткость введенного объяснения о побочных (неизвестных) обстоятельствах, допускающих всевозможные ошибки, неправильности и исключения» *.

Далее ** Менделеев переходит к рассмотрению цикла работ Авогадро 40-х годов по атомным объемам: «К тому же 1845 году принадлежит замечательное начало ряда работ Авогадро, известных по извлечениям, сделанным самим автором (имеется в виду авторефераты в *Ann. chim. phys.* — Г. Б.)». Основную идею этих работ Менделеев характеризует так: «Авогадро говорит, *чем больше удельный объем или расстояние атомов, тем электроположительнее тело*, т. е. тем больше сродство его к кислороду». По поводу этой идеи Менделеев высказывается так: «Если мы, следуя Жерару и Лорану, и признаем электрохимическую теорию излишнею для успехов химии, то отнюдь не думаем этим отрицать некоторого согласования гальвано-возбудительного порядка с порядком их по сродству, подобно тому как невозможно отрицать некоторого соотношения между показателями преломления и плотностью, между числом паев (здесь: атомов. — Г. Б.) и кристаллической формой и т. п. Этим мы не хотим сказать, что порядок электровозбудительный и сродства были постоянны и одинаковы; тем более, что и порядок сродства, и порядок электровозбудительности изменяются многими обстоятельствами». Вот основное возражение Менделеева против подхода Авогадро, которое русский химик затем обосновывает с фактической стороны. Менделеев, в частности, проводит отдельное сравнение тел по сродству и по «возбуждению электричества» с величиной удельных объемов ***. Сравнение их с электрохи-

* Д. И. Менделеев. Цит. соч., стр. 109, 110.

** Там же, стр. 178 и сл.

*** Последние Менделеев пересчитал, поскольку Авогадро руководился «очень часто неверными данными в показаниях удельного веса».

мическим рядом, приводимым «во всех учебниках», позволяет Менделееву заключить: «Во всем этом есть еще много не вполне точного, что позволяет надеяться на лучшие результаты при более точном исследовании. Тем не менее, и теперь, при общем взгляде, видно согласование величины удельных объемов частиц (по Авогадро) с электровозбудительным порядком. Небольшие отступления не удивляют нас, когда вспомним, что самый порядок тел по электровозбудительности изменчив до некоторой степени». Что же касается порядка по сродству к кислороду, то различные методы дают, во-первых, различную последовательность (предпочтение отдается термохимическому методу, данным Фавра-Зильбермана и Томсена), а во-вторых, никакая из них не согласовывается «с порядком тел по объему частиц. Вот почему мы не можем из объемов судить о сродстве, как делает Авогадро, не можем смешивать (как делают электрохимики) порядок сродства к кислороду с порядком по электровозбудительности» *. И далее следует фраза, которую мы выбрали в качестве эпиграфа ко всей этой главе.

Относительно расчета удельного объема составной части, исходя из удельного объема «сложного тела» (стр. 120). Менделеев указывает на допущенные Авогадро «отступления от истины». Заключаются они в том, что удельный объем «частицы», найденный по методу Авогадро из удельных объемов составных частей, не согласуется с «истинным», найденным на опыте. Авогадро же изменяет в таких случаях вес частицы. К этому приему отношение Менделеева более благожелательное: «Его частица не согласуется с частицею, найденной из теплоемкости или удельных объемов газа, но это несогласие отнюдь не говорит о неверности его суждений, потому что частица, определенная по теплоемкости, не всегда согласуется с двухобъемной частицей, как эта последняя не всегда согласуется с паем (пропорциональным числом.— *l'*. *B.*) или эквивалентом... Значит, выведенное по одному физическому свойству понятие о частице не служит для определения всех физических свойств, зависящих от химического состава... Мы... к слову «частица» должны прибав-

* Химик Менделеев бросает физику Авогадро упрек в недостатке понимания изменчивой силы химического сродства.

лять «по такому-то физическому свойству». Изучение частицы по физическим свойствам не должно примешивать к чистой химии в тех случаях, где согласование химических и физических свойств невозможно». В пользу этого положения Менделеев далее приводит еще несколько аргументов. Вопрос о различии химической и физической молекул далеко не прост даже с современной точки зрения. Он, как мы упоминали, обсуждался на Конгрессе в Карлсруэ*, но в данном случае такое обоснование отличия в величине молекул твердых и жидких тел, полученных Авогадро, от их значений, определенных другими методами, можно оставить в стороне. Суть множителей, посредством которых Авогадро изменял вес молекул простых веществ в твердом состоянии при вычислении атомных объемов, совсем иная. В самом деле, вернемся к современной формуле для расчета «геометрических» электроотрицательностей на стр. 121. Мы могли бы сказать, что, согласно Авогадро, эта формула должна иметь вид:

$$x = \frac{m}{V},$$

где V — атомный объем ($V=r^3$, где r — атомный радиус), а m — множитель Авогадро, с различным значением для разных групп ($1/8$ — для галогенов, 1 — для металлов платиновой группы и золота; 2 — для металлов группы железа и т. д.). Можно написать эту формулу полностью, аналогично приведенной на стр. 121,

$$x = a' \frac{m}{r^3} + b'.$$

Таким образом, с современной точки зрения анализ работ Авогадро об атомных объемах, данный Менделеевым, не может считаться во всех случаях правильным, а следовательно, и не во всех случаях можно согласиться с его положительными и отрицательными оценками. Однако как характеристика методологии Авогадро (стр. 132), так и общая оценка его работ по атомным объемам, которую дал Менделеев, остается в силе. Эта общая оценка

* И к нему мы вернемся в очерке о жизни и научной деятельности Канниццаро (стр. 70), где вся эта проблема будет рассмотрена более обстоятельно.

такова: «...нам весьма приятно видеть два больших достоинства его исследований: ясное понятие о частице и согласование удельного объема с физическим свойством тела», а именно с «электровозбудительностью»*.

Комментарий Л. Полинга. Спустя ровно 100 лет после Менделеева другой химик с мировым именем, Л. Полинг, дал свою оценку тех же работ Авогадро. Мы имеем в виду речь Полинга, произнесенную на итальянском языке на торжественном собрании в Риме, посвященном столетию со дня смерти Авогадро**. Отдав должное историческому значению гипотезы Авогадро и справедливо отвергнув утверждение о том, что личная скромность якобы мешала ему отстаивать свою теорию, Полинг высказывает предположение, что работа над молекулярными весами и объемами твердых и жидких тел отвлекла Авогадро в сторону и даже несколько скомпрометировала его основную гипотезу. «Я думаю,— говорит Полинг,— что Авогадро не мог себе представить, насколько велико было значение его открытия... Я уверен в том, что если бы Авогадро мог представить себе роль, которую его гипотеза имела в истории науки, он бы посвятил себя полностью этой области работы и попытался добиться общего признания своей системы»***. Но вместо этого Авогадро попытался применить тот же принцип к жидким и твердым веществам, для которых не наблюдается одинаковых молекулярных объемов. Наблюдавшиеся отклонения он пытался объяснить различием в природе молекул, в первую очередь их электроотрицательностью. «Здравый характер интуиции Авогадро очевиден. Нет сомнения, что многие свойства сложных веществ определяются разностью в электроотрицательностях элементов, из которых они составлены». И далее Полинг замечает: «Если бы Авогадро принял идею, что молекулярные объемы могут быть приближенно представлены как сумма атомных объемов, он мог бы исходить из этого положения и придать ему уточнение, представляющее собою поправку, определяемую электроотрицательностью элементов. Вместо этого

* Д. И. Менделеев. Цит. соч., стр. 187.

** L. Pauling. Amedeo Avogadro nel centenario della morte.— «La solenne celebrazione di Avogadro in Campidoglio». Roma, 1955—1956, p. 175—181.

*** Там же, стр. 177.

он предпочел постулировать в твердых телах стандартные молекулярные объемы. Естественно, он тотчас нашел, что молекулярные объемы, полученные делением молекулярных весов веществ в газообразном состоянии на их плотность в жидком или твердом состоянии, показывают большие расхождения, не находящиеся ни в каком отношении с электроотрицательностью веществ. Тогда он принял решение, которое не оказалось удачным. Он предположил, что молекулы в твердых телах и жидкостях могут быть либо тождественны с соответствующими газовыми молекулами, либо отличаться от них по величине в $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ или же, возможно, в 2 или 3 раза. Это допущение позволило ему ввести произвольный множитель (малое целое число или простая дробь) для каждого вещества. Он ввел эти множители таким образом, чтобы получить правильные молекулярные объемы, которые можно было бы поставить в соответствие с электроотрицательностью элементов или с теплоемкостью, или с каким-либо другим физическим свойством». Конечно, смысл этих множителей Авогадро трактовал неверно, хотя, как это видно из слов Менделеева, для того времени в этой трактовке не было ничего противоестественного. Эти множители нам могут казаться произвольными, но если разобраться поглубже, как мы пытались сделать выше, в них можно найти вполне рациональное зерно и с современной точки зрения. Иначе Авогадро не получил бы своей шкалы электроотрицательностей, которую именно в наше время можно оценить по достоинству. И сам Полинг пишет далее: «Степень успеха, достигнутого Авогадро, показывает таблица, приведенная в его публикации 1843 г. (имеется в виду статья [46].— Г. Б.). В этой таблице приведены значения атомных объемов 25 элементов в твердом и жидком состоянии. Атомные объемы заключены в интервале от 0,4 до 1,5, и элементы, расположенные по величине атомных объемов (и надо добавить: электрохимических коэффициентов, т. е. электроотрицательностей.— Г. Б.) согласно расчетам Авогадро, также примерно распределены в ряд по их электроотрицательности»*.

Методологический подход итальянского ученого Полинг объясняет так: Авогадро был *мыслителем* — ему было

* L. Pauling. Ibid., p. 178, 179.

важно *понять мир*, а не только *описать*, удовлетворяясь составлением таблиц экспериментальных результатов, как это делал Кюпп. Старый способ достигнуть такого понимания заключается в выдвижении постулата или эмпирической теории, которые выводятся из экспериментальных фактов и охватывают их все. Таким путем шел и сам Полинг в своей теории строения металлов и сплавов*.

ХИМИЧЕСКАЯ НОМЕНКЛАТУРА

Авогадро опубликовал две статьи по химической номенклатуре — одна датирована 8 апреля 1843 г. [45], вторая — 23 октября 1847 г. [50]. Первая вышла в свет, по-видимому, через год, а вторая — через три года после направления в печать. Вторая статья представляет уточнение и улучшение системы номенклатуры, предложенной в первой статье. Эта работа Авогадро представляет интерес в нескольких отношениях: почему он в последнее десятилетие своей деятельности заинтересовался в общем далекой для физика областью? Какой теоретической системе в химии он отдавал предпочтение в те годы, во всяком случае, при построении своей номенклатуры? Какой рациональный путь для решения такой трудной задачи, как построение универсальной химической номенклатуры, предложил такой выдающийся ум, как Авогадро? Наконец, в каком отношении находится его номенклатура к подобным же предложениям других химиков, и как следует оценить подход Авогадро с современной точки зрения?

Во вступительной части первой статьи Авогадро в большой степени есть ответ на первый из этих вопросов: «Будучи в ходе моих работ по молекулярной физике** вынужденным нередко заниматься химическими соображениями, я имел многократную возможность убедиться в недостаточности современного языка химии, и так как поэ-

* Квантовая механика в значительной мере дискредитировала этот метод. «Теперь трудно найти химику область химии, где можно высказать гипотезы, химические гипотезы. Я как бы чувствую, что Шредингер оказал химику плохую услугу, предложив свое уравнение» (там же, стр. 181).

** Обратим внимание на указание Авогадро относительно той области физики, к которой он относил свои работы (см. также следующую главу).

тому я пришел к некоторым идеям относительно пути, по которому можно было бы следовать, чтобы прийти к единой и рациональной номенклатуре объектов этой науки, я решил поделиться своими идеями в печати, в надежде, что они могли бы быть приняты во внимание химиками и способствовать выбору ими основания для общего соглашения в этом отношении» (мы умышленно сохранили громоздкость фразы в переводе для характеристики стиля Авогадро).

Как и в других работах, Авогадро проявляет себя хорошим знатоком истории вопроса. Он ссылается на номенклатуру Лавуазье — Фуркруа — Гитона де Морво — Бертолле (1787 г.) *, замечая, что она во многих случаях стала неудовлетворительной (различные степени насыщения кислоты основаниями, различные степени окисления в окислах, составляющих соли и т. д.). Более поздние попытки «других химиков» (из них Авогадро не раз упоминает Лорана) внести изменения и усовершенствовать таким образом химическую номенклатуру не достигли цели — она осталась путаной и неудобной. «При таком положении вещей нельзя сомневаться в выгоде, которую наука приобрела бы с установлением общего соглашения о твердых принципах наименования всех соединений, известных в настоящее время и могущих появиться в будущем, и о способе наименования, пригодном для выражения природы и относительных пропорций их составных частей и отвечающем при современном состоянии химии цели, которой достигла номенклатура Лавуазье во времена, когда она была введена» [45, стр. 261].

Авогадро принимает сложившуюся номенклатуру «простых, или элементарных веществ», названия которых он считает возможным лишь легко модифицировать или сократить, для того чтобы их удобнее ввести в наименование сложных веществ. Правда, когда в литературе встречалось несколько наименований одних и тех же простых веществ, приходилось делать выбор. Авогадро предпочитает наименование «азот» названию «нитроген» и т. п.

В основу наименования сложных веществ Авогадро предлагает положить принцип, принятый в зоологии и ботанике: строить наименования из двух слов. В примене-

* М. Д ж у а. Цит. соч., стр. 146.

нии к химии Авогадро предлагает наименования, построенные из имени существительного, выражающего природу составных частей сложного вещества *, и имени прилагательного, раскрывающего пропорции этих составных частей. Иными словами, такие наименования можно назвать «разговорными формулами (formole parlate)».

При составлении таких наименований надо условиться, во-первых, о принятых сокращениях, а иногда и об изменении названий простых тел, чтобы эти сокращения были удобны для произношения; во-вторых, о порядке их расположения и, в-третьих, о способе выражения прилагательных через числительные. Очевидно, что всякая номенклатура должна быть приспособлена к конкретному языку. Авогадро составляет химическую номенклатуру не только на своем, итальянском языке, но и на латинском языке, поскольку последняя может служить основой для построения номенклатуры и на других живых языках, кроме итальянского. В дальнейшем будем заимствовать примеры номенклатуры Авогадро главным образом на латинском языке.

Уже для сокращений (они у Авогадро табулированы) наименований простых веществ трудно установить общее правило. Способ сокращения зависит от того, находится ли оно в конце или начале наименования сложного соединения, состоит ли последнее из двух, трех, четырех или большего числа составных частей, находится ли данное сокращение перед гласной или согласной. Таким образом углероду — Carbonium — могут отвечать сокращения Carb, Carbo, Cra, Car, Carbium и Carbum; кислороду — Oxigenium — сокращения Ox, Оху или даже О и т. д.

Располагать сокращения простых веществ Авогадро предлагает в порядке относительной электроотрицательности последних **. На первом месте наиболее электроотрицательные из всех веществ, входящих в сложное соединение, и т. д.

При этом, согласно Авогадро, сохраняется указание на функции, которые свойственны составным частям со-

* Применяя сокращения наименований сложных тел, химики уже пришли, по Авогадро, к таким наименованиям, как альдегид, оксамид, алкарсин, меркаптан и т. д.

** Во второй статье по номенклатуре Авогадро отсылает к своей работе, в которой был установлен такой ряд (стр. 127).

единений. Конечно, с прогрессом науки, с уточнением электрохимических отношений, некоторые видоизменения будут внесены и в наименования (с этим Авогадро считается). Другие принципы расположения наименований простых веществ (например, по «массе» атомов или эквивалентов, или же по числу входящих в соединение «атомов» простых веществ) Авогадро по тем или иным соображениям считает менее удовлетворительными.

Наибольшие трудности, оказалось, связаны с построением характеристичных прилагательных. Как выразить пропорции: в атомах (или даже «истинных атомах») или эквивалентах? Почти полное согласие у химиков имеется лишь относительно состава сложных веществ, выраженного в эквивалентах, а не в атомах, поэтому и Авогадро склоняется к опоре на систему эквивалентов. Правда, трактовка этой системы у него несколько своеобразна. Например, по Авогадро, эквиваленту водорода и хлора отвечают берцелиусовские удвоенные атомы H_2 и Cl_2 . Для большей части металлов, так же как для кислорода и серы, эквиваленты и атомы Берцелиуса совпадают. В том случае, когда у химиков имеется расхождение в величине эквивалентов и, следовательно, в составе соединений, Авогадро принимает в принципе сторону Берцелиуса (у Берцелиуса углекислота CO_2 , а окись углерода CO , у некоторых других химиков первой отвечает пропорция CO , а второй C_2O). Заметим, что в статьях о номенклатуре у Авогадро впервые появляются химические формулы (с численными индексами элементов не внизу, как принято теперь, а справа сверху от соответствующего символа).

Принцип построения прилагательных поясним на примерах. Карбонат кальция O_3Ca (формула которого не отличается от современной) по Авогадро получает название *Oscarcalcium triplum*. В том случае, если в соединение входит один или несколько элементов по одному эквиваленту, а остальные в большом числе эквивалентов, указывается только последнее число. Сульфат натрия O_4SPo (для натрия Авогадро принял ныне вышедшее из употребления название *Potassium* и ошибочный, берцелиусовский, атом или эквивалент) назван *Oxphorotium quadruplum* и т. д. Если все элементы входят по одному эквиваленту или в одном и том же числе эквивалентов, то в качестве прилагательного выступает слово «simplex». Например, окись углерода OC — *Oxycarbium simplex*.

Поскольку у Авогадро H_2 отвечает одному эквиваленту, вода названа *Oxyhydrum simplex*, а перекись водорода *Oxyhydrum duplum* и т. д.

Во второй статье по номенклатуре Авогадро, главным образом, упрощает свою систему составления характеристических прилагательных. Пожалуй, следует отметить только введение сокращения (для итальянской номенклатуры) *elemo* для *elemento* (этот термин также нов для Авогадро), например *Clorelemi* — соединения хлора с другими элементами.

Авогадро и в первой, и во второй статье для построения системы номенклатуры эмпирический состав (по крайней мере, для неорганических соединений) считает более приемлемой опорой, чем «рациональные формулы», выражающие «бесчисленные гипотезы» химиков относительно группировки составных частей в соединении. Поэтому он предлагает, например, рассматривать изомеры как вариации одного и того же соединения и различать добавлением особого слова. От этого принципа Авогадро, однако, вынужден был отступить при построении номенклатуры органических соединений.

Вследствие того, что почти все органические соединения образованы двумя, тремя или четырьмя элементами, возможны только три существительных, которые благодаря большому числу эквивалентов или атомов, входящих в соединение, будут сопровождаться длинными и неудобными для произношения прилагательными. Поэтому для наименования органических соединений необходимо, по Авогадро, отступить от общего принципа, введя особое правило.

Поскольку органические вещества, состоящие из углерода и водорода, или же углерода, водорода и азота, представляют собою как бы «элементарные вещества», способные соединяться с кислородом, а путем замещения водорода (здесь Авогадро ссылается на теорию замещения, не называя ее авторов — Дюма и Лорана) образовывать новые «простые тела», целесообразно дать таким исходным «простым телам» особые наименования, а затем уже применить к ним общие принципы его номенклатуры. Названия эти должны быть даны и веществам, известным только в соединении. Исходные простые вещества Авогадро называет «основным (*fondamentale*) типом или радикалом» [45, стр. 290]. Названия веществ, полученных из них

замещением, образуются путем прибавления, большей частью в виде приставки, к названию «типа» названия замещающего вещества с указанием числа замещенных эквивалентов водорода (в случае полного замещения с помощью приставки *per*). Например, этилену Авогадро дает название *lampenum* (сокращенно — *lampum*) по его применению в составе осветительного газа и формулу C_4H_4 (H и Cl далее отвечают удвоенным берцелиусовским атомам H_2 и Cl_2). Отсюда «голландская жидкость» (хлористый этилен) $Cl_2 + C_4H_4$ получает название *chlorolampum duplum*, но продукты замещения C_4H_3Cl и $C_4H_2Cl_2$ соответственно *chlampum* и *bichlampum*. На примерах названий этих соединений по Лорану — *chloréthérèse* и *chloréthèrèse* — Авогадро критикует номенклатуру последнего за то, что она приводит к наименованиям, которые легко смешать как в произношении, так и на письме.

Другими «типами» для Авогадро служат радикал этил C_4H_5 (по Авогадро *ethylum*, сокращения — *ethum* или *ethium*), радикал метил C_2H (*methylum*), нафталин $C_{20}H_8$ (*naphthum*). Особые названия даны или могут быть даны радикалам растительных кислот, сахару, крахмалу, целлюлозе, циану, альбумину, мочевой кислоте и т. д. В качестве «радикала» может выступать даже аммиак как родоначальник ряда органических соединений.

Во второй статье по номенклатуре особенно много места уделено совершенствованию именно этой ее части, относящейся к органическим соединениям. После самокритичного рассмотрения своей системы Авогадро предлагает ее видоизменить так, чтобы продукты замещения обозначать, вводя указание на заместитель в виде прилагательного. Например, четыреххлористый углерод, по Авогадро C_4Cl_4 , будет называться по-итальянски *lampeno quadri-clorico* (латинских параллельных названий Авогадро уже не дает). Приведем несколько примеров номенклатуры Авогадро в применении к органическим соединениям. Для производных бензола принят тип $C_{14}H_5$ — *benzeno* или *benzo*. Бензойная кислота («безводная») $C_{14}H_5O_3$ — *ossibenzo triplo*. Радикал уксусной кислоты C_4H_3 он называет *aceno*, а трихлоруксусную кислоту $C_4Cl_3O_3 + OH$ — *ossacenido quadruplo tri-clorico*. Здесь *oss* — сокращение названия кислорода, *aceno* — радикала уксусной кислоты, а *idro* — указание на присутствие водорода (в «воде» OH); *quadruplo* указывает на число экви-

валентов кислорода, tri-clorico — на число эквивалентов водорода, замещенных хлором.

При таком подходе Авогадро естественно наталкивался на трудности. Как быть, например, со столь многочисленными в органической химии изомерными соединениями? Авогадро допускает, что эта трудность может быть обойдена, потому что отвечающие изомерам «простые тела» отличаются по своим химическим свойствам, а следовательно, должны различаться и по названиям [50, стр. 184]. Другая трудность состоит в том, что некоторые вещества можно относить либо к какому-либо одному типу, либо рассматривать их как соединение двух веществ, принадлежащих к двум разным типам. Авогадро приводит в качестве примера случай тростникового сахара [50, стр. 207]. Трудности возникают и в связи с вопросом, какие радикалы для некоторых соединений считать первичными, а какие — производными. Составление исчерпывающей современной номенклатуры органических соединений равносильно написанию полного курса органической химии, как Авогадро замечает во второй статье, его же цель — указать на рациональные принципы составления такой номенклатуры.

Номенклатура Авогадро для неорганических соединений, решительно порывающая с рациональными формулами, по сравнению с номенклатурой Лавуазье — Фуркруа — Гитона де Морво — Бертолле в некотором отношении являлась шагом назад, потому что отказывалась от возможности закрепить в номенклатуре сведения, которые химики приобрели о существовании в соединениях, говоря современным языком, функциональных групп, даже несмотря на то, что выделение таких групп часто основывалось на ошибочных теоретических построениях (это относится и к номенклатуре Берцелиуса, основанной на его электрохимической теории*) или даже на произволе. С другой стороны, пересказ валовой формулы, как у Авогадро, не представляет особого преимущества перед ее прочтением «по буквам». Что же касается номенклатуры органических соединений, то, справедливо критикуя систему Лорана**, Авогадро предложил собственно еще один

* См. М. Джуа. Цит. соч., стр. 208.

** Впоследствии сам Лоран считал ее «не вполне удобной» (А. М. Бутлеров. Соч., т. 3. Изд-во АН СССР, 1958, стр. 233).

способ написания рациональных формул органических соединений, основанный фактически и на теории радикалов, и на теории замещения. Даже в ту эпоху теоретическая база для написания рациональных формул устаревала очень быстро, и поэтому, если бы система Авогадро и была принята своевременно, она не удержалась бы в науке сколько-нибудь долго, тем более после возникновения классической теории химического строения, на основе которой была создана современная система наименований органических соединений.

Пожалуй, только один принцип в номенклатуре Авогадро в нашем веке возродился в нескольких вариантах номенклатур неорганических соединений. Это расстановка модифицированных названий элементов в наименовании соединения по их электроотрицательностям*.

Во всяком случае, даже если попытка Авогадро разработать химическую номенклатуру не увенчалась и не могла в его время увенчаться успехом**, она еще раз свидетельствует об оригинальности его ума, разносторонности интересов, широте и смелости замыслов и огромном трудолюбии.

Заключение

Авогадро, наверное, был одним из первых физиков-теоретиков своего века***. Экспериментальные работы его — «мультипликационный вольтметр», изучение явлений капиллярности, определение удельных теплоемкостей твердых тел все же далеко уступают его теоретическим исследованиям. Большая часть последних объединена одной идеей — найти в изучении физиче-

* А. В. Абло в, Д. Г. Батыр. Развитие номенклатуры неорганических соединений. В сб. «Из истории науки и техники». Кишинев, 1963, стр. 91—113.

** По поводу примеров составления химических номенклатур Бутлеров писал в 1859 г.: «Примеры эти невольно заставляют сомневаться в том, чтобы могла войти в употребление новая номенклатура, на каком бы языке и кем бы она ни была составлена; невольно думается, не бесплодна ли будет всякая попытка на этом поприще?» (А. М. Бутлеров. Цит. соч., стр. 142).

*** Планк считает, что в начале своей научной карьеры он был «среди физиков единственным теоретиком» (Сб. «Макс Планк, 1858—1958». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 17).

ских свойств химических соединений средство для количественного суждения о их химических свойствах и самом важном из этих свойств, лежащем в основе всех других,— о химическом сродстве. И Гуарески справедливо замечает, что «Авогадро был первым или одним из первых в поисках и отыскании численных корреляций между физическими и химическими свойствами» [53, стр. СХІV]. Кроме, может быть, первых двух работ по электричеству, исследования капиллярности и нескольких других работ, все остальные имели общий стержень. И дело не просто в поисках корреляций, о которых пишет Гуарески, а в том, что эти корреляции входили в стройную систему теоретических представлений. В самом деле, Авогадро высказывает гипотезу о том, что все вещества, простые и сложные, по их кислотности или щелочности или, как он стал говорить позднее, силе нейтрализации (кислых или основных свойств), проявляемой и непосредственно, и в свойствах соединения, в которое эти вещества входят как составные части, могут быть распределены в единый ряд. Собственно, если бы эта гипотеза, вполне естественная для своего времени, была бы верна и все было бы так просто, как представлял себе Авогадро, то нахождение такого ряда было бы равносильно решению ключевой проблемы всей химии. После этого она превратилась бы в дедуктивную науку. Авогадро легко подметил, что интенсивность силы нейтрализации и электрохимические свойства (электроотрицательность — электроположительность) различных веществ находятся как бы в параллели. Но для того чтобы найти между этими двумя свойствами корреляцию, надо было найти надежное средство (более надежное, чем контактные эффекты и ход электролиза) для установления электрохимического ряда. С этой задачей связано изобретение «мультипликационного вольтметра», работа с ним, а затем расчеты атомных объемов. С другой стороны, расположение некоторых веществ по их сродству к теплороду опять-таки позволяло предположить, что здесь интенсивность этого свойства находится в параллели с проявлением двух других свойств. Отсюда — аффинитарные числа, их распределение в ряд, установление корреляции между ними и силой нейтрализации или электрохимическими коэффициентами. Но надо найти способы определения этих чисел — и возникает большой цикл работ по удельным теплоемкостям и даже

обращение к рефракциям. В конечном итоге, в цикле работ по атомным объемам, казалось, намечалась хотя бы в самом первом приближении возможность корреляции величин, принадлежащих ко всем трем рядам. Мы понимаем, что Авогадро был неправ в самом первом, исходном пункте — в постулировании единого ряда кислотности — основности, или способности к нейтрализации. Можно, конечно, сказать, что Авогадро погнался за миражем, но все же титаническую работу, которую он проделал, нельзя считать совершенно бесплодной. Хорошо известно, что в науке даже ложная идея или, как это чаще бывает, идея, содержащая лишь небольшое зерно истины, полезна уж тем, что возбуждает интерес к исследованию в новых областях. А всякое исследование заглохнет, если на пути исследователя, даже в пустынной области, не будут встречаться, хотя бы и неожиданно, оазисы, как и у Авогадро. Ясно, что он выходил на правильную дорогу в самом конце своей научной деятельности, построив первую количественную шкалу электроотрицательностей. Но если тогда, когда лучшие умы того времени, бившиеся над созданием молекулярной теории в химии, все же прошли мимо идей Авогадро в этой области, повторенных им в известнейшем французском химическом журнале в 40-х годах, что говорить о внимании к новой электрохимической теории, когда на глазах всех рушилась старая — берцелиусовская.

Какое же отношение имела ко всей системе теоретических взглядов Авогадро гипотеза, обессмертившая его имя? Только вспомогательное. Главным образом, при установлении состава химических соединений. И, видимо, из того, что после 1821 г. у Авогадро не было ни одной специальной работы, посвященной дальнейшему развитию, обоснованию, сопоставлению выводов из нее с фактами, или общему обзору состояния вопроса, как это Авогадро сделал во II томе «Физики» (но такие же и даже более обстоятельные обзоры он посвятил там и другим проблемам), из всего этого можно сделать только один вывод, что Авогадро сам придавал своей гипотезе о «конституции» газов относительно меньшее значение, чем гипотезе о возможности найти способ однозначной количественной характеристики химического средства.

V

«ФИЗИКА»

В любой другой стране, кроме прежней Италии, эта книга считалась бы классической.

Ичилио Гуарески [53, стр. СХХV]

В возрасте 61 года Авогадро предпринял издание в четырех больших томах (свыше 900 страниц петитом в каждом) своего крупнейшего труда под названием «Физика весомых тел, или же трактат об общей конституции тел» [36]. Этот труд Авогадро был отпечатан в королевской типографии в Турине: том I вышел в 1837 г., II — в 1838 г., III — в 1840 г. и IV — в 1841 г. Значительные расходы по изданию принял на себя король Карл-Альберт, и что естественно для того времени, Авогадро посвящает ему свою «Физику». Это посвящение, как замечает Гуарески, написано с чувством собственного достоинства и «весьма отличается от посвящений, с которыми другие ученые и ученые общества того времени, к сожалению, раболепно обращались к монархам, не достойным здесь даже упоминания» [53, стр. СХХVI].

Но, вероятно, что во времена Гуарески с «чувством собственного достоинства» еще согласовывалось выражение глубочайшего уважения, с которым автор «целует руки Его Королевского Величества», — а именно такими словами заканчивается посвящение Авогадро.

Посвящение это, однако, интересно тем, что в нем Авогадро самым сжатым образом характеризует свое направление работ в физике и замысел книги: «Мои исследования в области естественных наук относятся главным образом к той части физики, которая трактует об общей конституции весомых тел и, следовательно, о свойствах составляющих их молекул и о силах, которыми

они обладают, об отношении различных тел к теплоруду, об их расширении под влиянием тепла, о плотности и упругости их паров и т. д. У меня уже был случай заметить, что эта часть физики, которую можно рассматривать как основание для других ее частей, до сих пор, особенно в Италии, не составляла предмета труда, правильно представившего бы сопокупность и современное состояние относящихся к ней сведений. Поэтому у меня родилось намерение заполнить лагуну и составить Трактат, который, насколько возможно, охватил бы все связанные между собою исследования и даже самые новые открытия, сделанные в этой отрасли науки, не исключая краткого изложения работ, предпринятые мною самим для ее расширения. Посвятив этому делу многие годы и обрабатывая каждую часть моей темы с обстоятельностью, которая мне казалась необходимой, чтобы дать о ней законченное представление, я достиг в конечном итоге такой полноты, что из моих рук вышел труд, оказавшийся значительно большим, чем я сам намечал раньше, хотя все же не находящийся в соответствии с огромным объемом материала».

При написании своей «Физики» Авогадро, конечно, опирался на курсы физики других авторов, в первую очередь на «Курс экспериментальной физики и математики» Био. Но большая часть материала заимствована Авогадро из оригинальных печатных сообщений в периодической печати, в трудах академий и т. п. изданий. Авогадро приводит пространные выдержки из работ других авторов, конечно в переводе на итальянский язык, причем оговаривает во «Введении» к первому тому, что, делая сокращения и изменения, он старался сохранить характер изложения и даже терминологию цитированных авторов. «Я часто ограничивался до известного предела обязанностями собирателя и комментатора; только порядок и связь, посредством которых я пытался соединить в одно целое различные направления науки, можно считать, принадлежали мне» [36, т. I, стр. XXIII]. Он добавляет, что везде стремился давать ссылки на оригинальные работы, как для того, чтобы дать возможность ознакомиться с ними учащимся, так и для того, чтобы избежать упрека в использовании плодов чужого труда.

Очевидно, что те тома выписок и рефератов, о которых шла речь в гл. I, послужили Авогадро почти готовым ма-

териалом для составления его «Физики», иначе представляется невероятным тот короткий срок, за который она была написана.

Авогадро предупреждает во «Введении», что его читатели должны быть подготовлены изучением геометрии и анализа, «составляющего чистую математику». Они должны быть знакомы с принципами механики, потому что «Физика весомых тел» есть, так сказать, лишь «механика, примененная к нечувствительным молекулам, из которых эти тела составлены» * [36, т. I, стр. XXIX]. Поскольку физика весомых тел предшествует в «естественном порядке знаний» электрологии и оптике, знание их не обязательно. То же самое можно бы сказать и о химии, но связи теории, излагаемой в курсе физики весомых тел, с некоторыми частями химии более частые и более тесные (intime), чем с упомянутыми двумя отделами физики, «и мне нередко придется брать как бы в долг некоторые химические данные, представляющие собою приложения этой теории, без чего ее изложение оказалось бы слишком абстрактным» [36, т. I, стр. XXX]. В общем, Авогадро, как он сам пишет, предпочитает делать вылазки в сопредельные области науки, чтобы не опустить чего-либо, имеющего отношение к теме его труда.

В этой главе мы рассмотрим главным образом структуру этого труда Авогадро и принципы, которым следовал автор при его написании. Многие ссылки на содержание его отдельных разделов даны были раньше, а в этом отношении мы сделаем лишь несколько добавлений к ранее сказанному. К сожалению, автору данной монографии не удалось познакомиться de visu с четвертым томом, и о его структуре и содержании здесь будет сказано на основании предисловия Авогадро к третьему тому, а также характеристики IV тома и выдержек из него у Гуарески.

Однако сначала о месте, которое занимает «физика весомых тел» в классификации наук по Авогадро **. Иерар-

* Вспомним «нечувствительные частицы» у Ломоносова.

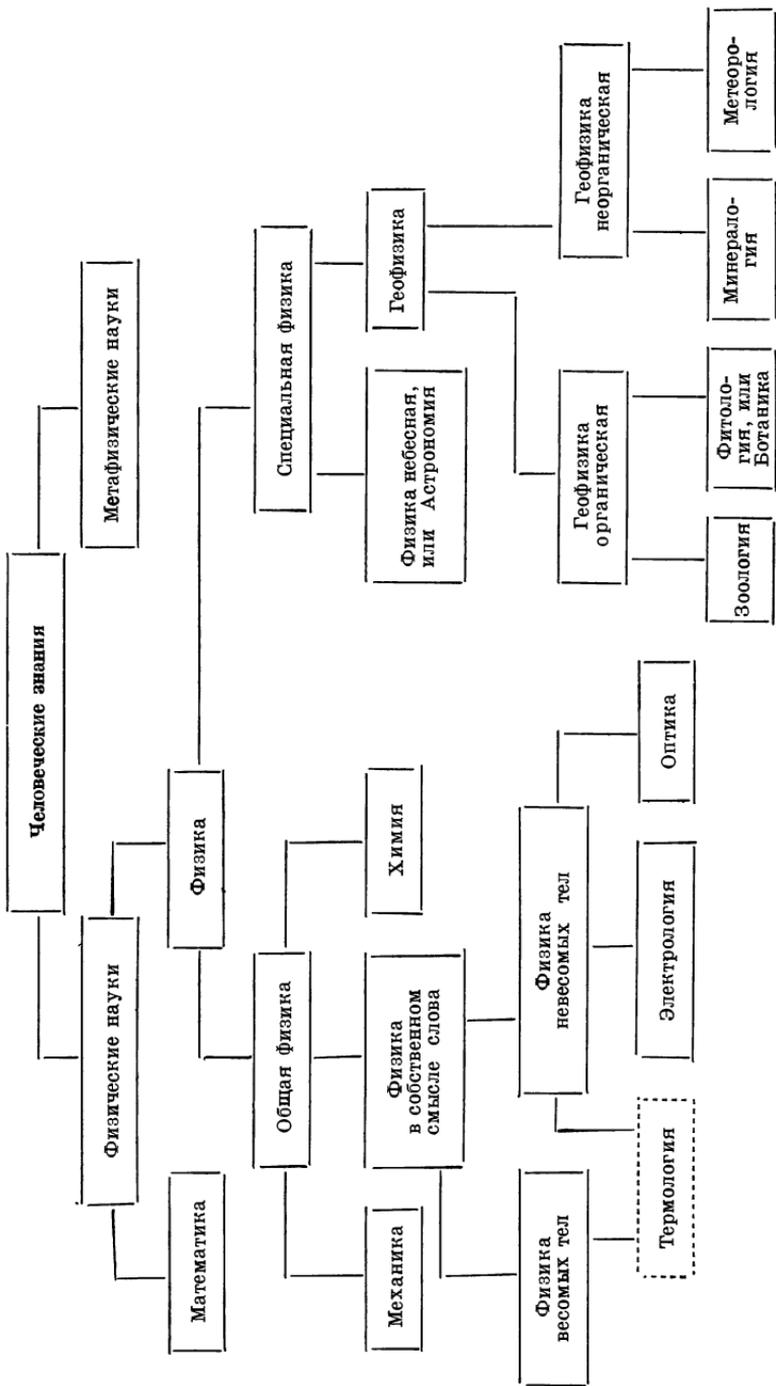
** По всей вероятности, эта классификация Авогадро оригинальна, во всяком случае на стр. XIV «Введения» к тому I он противопоставляет ее классификации Ампера, изложенной в его «Essai sur la philosophie des sciences» (Paris, 1834). См. также Л. Д. Белькин и д. Андре-Мари Ампер. 1775—1836. М., «Наука», 1968, гл. XIII.

хия физических наук, которую словесно Авогадро описывает во «Введении» к т. I «Физики», схематически представлена нами на стр. 147. Здесь мы дадим лишь некоторые пояснения. Объектом *физических наук* служат тела и их свойства. *Математика* (чистая математика) ограничивается рассмотрением двух свойств — *количества* и *протяженности*. Тело или *вещество* обладает еще свойством *непроницаемости* (*impenetrabilità*), которое рассматривает *физика* (понимаемая в более узком смысле слова, чем физические науки), так же как и свойство *подвижности*, или *способности к движению*. *Общая физика* имеет своим предметом *общие свойства* каких бы то ни было тел, тогда как *физика специальная* относится к отдельным телам и к распределению тел во вселенной, доступной для органов чувств. Три части общей физики отличаются своими объектами. *Механика* рассматривает тела в массе, отвлекаясь от «нечувствительных» молекул, из которых тела состоят. Интересно, как проводит Авогадро различие между *физикой в собственном смысле слова* и *химией*. Первая рассматривает тела как результат объединения молекул более или менее тесно связанных* между собою по определенным законам, но не занимается различными видами этих молекул, из которых образуются различные существующие в природе вещества. Наоборот, предмет химии составляют именно эти молекулы и различные виды веществ, которые образуются в результате их объединения, а также законы, согласно которым гетерогенные молекулы соединяются друг с другом или отделяются друг от друга. По своему положению между механикой и химией *физика в собственном смысле слова* может быть названа также *химико-механикой*.

Физические молекулы (*molecole corporee*) либо объединяются между собою действием внутренних или внешних сил, образуя *весомые* тела, либо, находясь в состоянии *разъединения* (*disunione*), в своей совокупности образуют не массы, обладающие ощутимым весом, а только тончайшие флюиды, которые или окружают молекулы весо- мых тел и могут переходить от одной к другой из них в силу собственного движения, или рассеяны по всему пространству и способны к колебательному движению.

* У Авогадро (36, т. I, стр. VIII) «*connesse*» от глагола «*connettere*» — связывать, соединять, сцеплять.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК ПО АВОГАДРО



Обсуждение двух теорий, которые предложены для объяснения явлений, относящихся к некоторым из этих флюидов, Авогадро считает выходящим за рамки его книги, однако речь, конечно, идет об известных из истории физики теориях, — это видно из объяснения природы «теплорода». Теплород (*calorico*) — это либо невесомый флюид, с присутствием которого или с большим или меньшим количеством которого тесно связана конституция весо- мых тел, либо более или менее быстрое колебательное движение их молекул, которое передается от одной к дру- гой посредством колебания невесомого флюида, запол- няющего как внутренность самих тел, так и пространст- во. Ввиду большого влияния теплорода на конституцию весо- мых тел необходимо, чтобы и физика весо- мых тел занималась этим «особым тепловым флюидом», хотя общие соображения о характере движения этого флюида остаются прерогативой физики невесомых тел. Однако в схеме Авогадро теплоты *как раздела физики нет (см. т. I, стр. XVII), и поэтому на нашей схеме мы выделили ее осо- бым образом.

Физика весо- мых тел, кроме теплового флюида, или теплорода, вынуждена еще заниматься невесомыми флюи- дами, которые связаны с явлениями электричества и магнетизма (Авогадро допускает возможность, что эти явления обусловлены одним и тем же флюидом). Объ- ясняется это тем, что флюиды этого рода, не влияя на конституцию тел, входят в их вещество, окружают их молекулы, соприкасаются с их поверхностью и при неко- торых обстоятельствах вызывают особое движение в са- мой массе вещества.

Авогадро не считает возможным в своем труде про- вести границу между физикой экспериментальной и физи- кой математической, т. е. теоретической, так же как было бы трудно отделить химию от дополняющей ее атомной те- ории (*teoria atomica*).

Авогадро, видимо, был озабочен тем обстоятельством, что та часть физики, которой он посвятил свой труд, не имеет собственного имени, как «электрология» или «оп- тика» хотя она может быть ограничена с такой же чет- костью, как и эти обе части, но автор не счел удобным и уместным, как он пишет, вводить новое название в за-

* «Термологии» см. М. Л ь о ц и. История физики, гл. IX.

головке работы. По-видимому, этим новым названием было бы «химико-механика», или, что больше отвечает русскому языку, *химическая механика*.

Рубрикация труда Авогадро поможет лучше представить содержание, которое он связывал с понятием «физика весомых тел».

Рубрикация эта такова:

Часть первая

О конституции тел при данной температуре

Книга первая

О конституции тел вообще

Книга вторая

О конституции твердых тел, главным образом

Раздел первый

О природе молекулярных сил, действующих в твердых телах в каждом направлении

Раздел второй

Об особом расположении молекул твердых тел, или же о кристаллизации

Книга третья

О конституции жидких тел

Книга четвертая

О конституции газов и воздухообразных флюидов

Часть вторая

О температуре и влиянии ее изменений на конституцию тел

Книга первая

О температуре самой по себе, о ее мере и о ее отношении к количеству теплорода

Книга вторая

Об изменении объема и упругости тел путем варьирования температуры и об обратном влиянии расширения и сжатия тел на их температуру

Книга третья

Об изменениях в агрегатном состоянии, производимых варьированием температуры, и наоборот.

Часть первая, книга первая и вторая, составляют том I, а книги третья и четвертая — том II; часть вторая, книги первая и вторая, составляют том III, а книга третья — том IV.

Познакомимся теперь несколько подробнее с содержанием этого труда Авогадро.

Том I Книга первая составляет лишь малую часть первого тома (52 страницы из 904), но содержание ее очень интересно для истории атомно-молекулярной теории, для ее, так сказать, методологического аспекта. Дело в том, что гипотезе Авогадро можно было придать формулировку, в которой всякая ссылка на атомную гипотезу вообще отсутствует: «различные количества одного и того же элемента, содержащиеся в одинаковых объемах как свободного тела, так и его соединений, являются целыми кратными одного и того же количества» *. Действительно, Канниццаро допускал такую постановку вопроса; «тогда атом будет постоянным количеством элемента, которое в целых кратных количествах входит в равные объемы газообразных веществ» **. Но за таким синонимичным употреблением терминов «атом — объем» и «молекула — объем» начинает постепенно проступать позитивистское отношение к атомистической гипотезе, в лучшем случае, как к рабочему предположению, в худшем — как излишнему. Поэтому небезынтересно выяснить, какой смысл вкладывал в термины «атом» и «молекула» сам Авогадро. Кажется, лучше всего свою точку зрения на этот предмет он разъяснил в I томе «Физики», в самом начале своего фундаментального труда. Первый параграф так и назван: «О молекулах тел», а вся глава — «О молекулах, из которых состоят тела, о силах, которыми они одушевлены (animate). Агрегатные состояния».

Взаимную непроницаемость тел Авогадро считает следствием непроницаемости «материальных молекул», из которых эти тела состоят. Тогда же, когда наблюдается некоторое уменьшение объема при смешении, например, при образовании смеси спирта с водой, происходит, по Авогадро, проникновение молекул одного вещества в интервалы между молекулами другого вещества. «Эти примитивные молекулы тел должны быть чрезвычайно малыми» [36, т. I, стр. 7]. Авогадро приводит ряд доводов: и то, что эти молекулы невидимы даже в лучшие микроско-

* М. Джуа. История химии, стр. 215.

** Там же, стр. 218.

пы, и то, что при раздроблении или растворении вещества сохраняются его свойства. Фактом же, «превосходящим всякое воображение», Авогадро считает распространение запаха, при котором частицы вещества, присутствуя в воздухе, действуют на обоняние, но вес самого вещества заметным образом не изменяется. «Поэтому следует заключить, что частицы, или примитивные молекулы тел, будут бесконечно малы по сравнению с телами любой чувствительной массы, так что, может быть, многие миллионы их могут находиться в объеме песчинки». И далее: «следует, кроме того, допустить, что в различных телах эти молекулы обладают различной массой, формой (*figure*), расположением, а также, возможно, другими специфическими качествами, нам неизвестными, от которых зависит различие во внешних свойствах этих тел». Правда, эти вопросы, по Авогадро, должны относиться, собственно, к компетенции химии. «Здесь следует только заметить, что масса и форма, по крайней мере, конечных (*ultime*) молекул, надо думать, совершенно неизменяемы, так как ни при какой операции, природной или искусственной, они не могут быть раздроблены или видоизменены, или же, другими словами, надо допустить, что молекулы абсолютно *тверды*, потому что, если бы это было не так, происходили бы постоянные изменения в свойствах тех же самых тел, что никогда не наблюдается». По поводу этих слов Гуарески восклицает: «Кто думал тогда о размерах, о малости молекул? Никто» [53, стр. 322]. Это не совсем верно. Более того, в то время не только думали о малости молекул, но даже сумели оценить, что, например, величина органических молекул должна быть менее 4Å !* Впрочем, это наше отступление сделано не для того, чтобы поправить Гуарески, а для того, чтобы подчеркнуть, что Авогадро говорит о молекулах и атомах в том самом смысле, в котором мы говорим и сегодня. В этой же 1-й главе Авогадро упоминает о двух видах сродства молекул: «о *сродстве агрегации*, или сцеплении, действующем между одинаковыми молекулами, и *сродстве соединения*, действующем между гетерогенными молекулами». К сожалению, рассмотрение этого вида сродства он относит к компетенции химии.

* Г. В. Быков. История стереохимии органических соединений. М., «Наука», 1966, стр. 17.

Во 2-й главе первой книги «Об определении плотности, или удельного веса тел» Авогадро, как он сам отмечает, следует в основном изложению этого вопроса в курсе физики Био.

Первый раздел второй книги, в котором трактуется о твердости и прочности твердых тел, их упругости, а также о колебательных движениях, производимых упругой силой, включая звуковые колебания, в целом, как признает и сам автор, по содержанию смыкается с механикой и основан на работах Пуассона. Авогадро оправдывает включение перечисленных разделов механики тем, что для расчетов в этой области необходимо знать действующие молекулярные силы и законы, ими управляющие, что составляет предмет «Физики весомых тел». Наибольший интерес, пожалуй, представляет заключительная глава первого раздела второй книги, носящая название: «Об отношении между [межмолекулярным] расстоянием, а также величиной молекул твердых тел и их плотностью».

Здесь Авогадро высказывает предположение (в общем, как мы знаем теперь, неправильное) о том, что металлы обладают «интегральными молекулами», состоящими из одного и того же числа элементарных атомов, сходным образом расположенных, и, следовательно, расстояние между центрами молекул в различных металлах незначительно зависит от массы их молекул. Далее Авогадро проводит различие между химическими атомами металлов, «обычно принимаемыми в химии и особенно Берцелиусом... в соответствии с химическими соображениями, которые оставляют в общем место некоторому произволу в выборе кратных множителей для молекул (*dei multipli di molecole*)» [36, т. I, стр. 307], и атомами металлов (а также и некоторых неметаллов в твердом состоянии, например углерода), которые могут быть в 2 или 4 раза больше химических атомов.

Величина атомов (точнее — атомные веса) веществ в твердом состоянии могут быть, в соответствии со сказанным выше, оценены по плотности последних. И Авогадро проводит сопоставление таких относительных плотностей (за единицу принята плотность воды) и атомных весов по Берцелиусу (за единицу принят атомный вес кислорода). Для серы, например, имеется полное совпадение: и то, и другое равно 2,01. Первоначальный множи-

тель для других округленно может быть, однако, равен $\frac{4}{4}$ (углерод в виде алмаза), $\frac{1}{2}$ (серебро), $\frac{3}{4}$ (висмут), $\frac{3}{2}$ (молибден), $\frac{1}{4}$ (уран) и т. д., хотя в большинстве случаев он равен 1 или 2. Отсутствие целочисленных значений в некоторых случаях, согласно Авогадро, может быть объяснено либо слабым влиянием самой массы молекул на расстояния между их центрами, либо специфическим положением, которое атомы, или парциальные молекулы, могут принять при образовании интегральных молекул, что также приведет к изменению расстояния между центрами последних, либо, наконец, в различии свойств самих веществ и особенно в электроположительном или электроотрицательном свойстве, вследствие которого при взаимном соединении эти вещества приобретают функции кислоты или основания. При состоянии знаний того времени решить вопрос о правильности того или иного объяснения, согласно Авогадро, представляется затруднительным. Сам он, ссылаясь на свою статью [23], склоняется к последнему объяснению. Поскольку Авогадро весьма лаконично и в то же время четко формулирует здесь свою точку зрения на этот вопрос, мы приведем его собственные слова: «Электроположительное или электроотрицательное, иначе, кислотное или основное свойство различных тел можно рассматривать как следствие различной степени другого общего свойства, относительно которого различные тела находятся внизу или вверху от определенной условной точки, соответствующей телу, не кислому и не щелочному, т. е. телу *нейтральному*, примерно так же, как тепловые градусы снизу и сверху от нуля термометра в действительности образуют лишь непрерывный ряд градусов, который и понимается под словом температура и в котором нуль температуры сам по себе лишь условный градус. Это общее свойство, которое выражается в различных степенях (градусах) кислотности или щелочности, я назвал *аффинитарным числом*... Сравнивая затем между собою некоторые металлы по их плотности, массе молекул и аффинитарному числу, которое, по моему мнению, можно было им приписать, я вывел формулу, выражающую отношение между расстояниями центров молекул друг от друга и аффинитарным числом различных веществ. Это отношение позволяет по данным о массе интегральных молекул тела в твердом состоянии и его аффинитарном числе вычислить расстоя-

ние между центрами молекул и затем его плотность; и если последняя отличается от наблюдавшейся на опыте, то это вызвано влиянием причин, которые я рассматриваю просто как возмущение, а именно влиянием самой величины молекулы, числа и особого положения ее составляющих — парциальных молекул или атомов» [36, т. I, стр. 310—311]. Авогадро пришел к выводу, что большая степень электроположительного свойства, а также, следовательно, большее аффинитарное число ведет к повышению расстояний между «интегральными молекулами тел» и, отсюда, к уменьшению их плотности, по сравнению с той, которая должна была бы отвечать величинам их молекул.

Этот же подход может быть распространен, согласно Авогадро, также и на сложные вещества. При этом различное расположение (*disposizione*) составных частей в молекуле простого или сложного вещества, по-видимому, не должно иметь большого влияния на межмолекулярные расстояния. Это подтверждается тем, что «изомерные» вещества мало отличаются по своей плотности, например известковый шпат и арагонит.

Авогадро уделяет внимание не только соединениям, подчиняющимся закону постоянных отношений, но и, в первую очередь, даже «неопределенным соединениям», а именно сплавам. Последние, с его точки зрения, представляют собою агрегаты, образованные как бы внедрением «интегральных молекул» одной составной части между молекулами другой. Силы притяжения и отталкивания, действующие между молекулами одного вида, отличаются от сил, действующих между молекулами двух разных видов, находящихся на близком расстоянии друг от друга.

Пространства, остающиеся между молекулами в сплаве, пустые или занятые теплородом или эфиром, могут быть больше или меньше пространств между молекулами составных частей, взятых в отдельности, и поэтому плотность сплава может быть меньше или больше плотности, которая была бы результатом приложения к этим двум телам простого правила смешения. «Может также случиться, что при взаимодействии одного расплавленного металла с другим образуется их соединение в определенных пропорциях, которое затем растворяется в оставшемся количестве одного из них, или же образуются два определенных соединения в различной пропорции;

которые растворяются друг в друге, смешиваясь в любом отношении» [36, т. I, стр. 316]. К этому очень глубокому толкованию природы сплавов и вообще неопределенных соединений мы еще вернемся в конце главы.

Значительную часть второй книги I тома [стр. 338—629] занимает глава «Геометрическая теория кристаллизации», как мы сказали бы теперь — кристаллография. Но, как сообщает сам автор, он в изложении, включая его порядок, следовал учебнику Неймана*. В другом месте [там же, стр. XXVIII] Авогадро говорит, что его изложение можно рассматривать даже как свободный перевод.

В главе третьей «Физическая теория кристаллизации, или же о структуре кристаллов» [стр. 629—807], Авогадро, как он пишет, следует «шаг за шагом за Аюи». Большой интерес представляет для суждения о взглядах самого Авогадро, а также и по характеру обсуждаемого материала глава четвертая «Об отношении формы и структуры кристаллов к конституции интегральных молекул тел» [стр. 808—904]. Мы уже сделали ранее (стр. 84 и сл.) несколько ссылок на содержание последней главы, а именно ее второго параграфа «Об отношении между формой кристаллов различных веществ и химической природой их составных частей; изоморфизм, диморфизм, изомерия». Но и в первом параграфе** «Теоретические идеи об образовании интегральных молекул кристаллов объединением их элементарных молекул» многое должно привлечь историков химии и физики, поскольку здесь излагаются и обсуждаются работы Прехтля, Уолластона и других авторов. В этом параграфе читатель найдет пространственные модели многих возможных соединений, в том числе сыгравшую такую огромную роль в химии тетраэдрическую модель. Обращает на себя внимание также появление в названии обеих глав слова «структура» — термин, который после Бутлерова сделался столь популярным в химии. Но с этим термином до Бутлерова, как известно, связывали представление о пространственном строении молекул. «Физика» Авогадро хорошо подтверждает это положение. Правда, справедливости ради,

* K. F. Neumann. Lehrbuch der reinen und allgemeinen Kristallographie. Leipzig, 1830.

** Глава эта состоит из двух параграфов.

надо отметить, что термин «структура» имеется уже в заглавии статьи Годэна 1833 года, о которой мы говорили выше, и еще раньше в работе Аюи*, на теорию структуры кристаллов которого Авогадро и ссылается [36, т. I, стр. XXVII].

Т о м II Этот том составляют, как видно из приведенной выше рубрикации, книги 3 и 4 первой части. Книга 3-я, посвященная конституции жидкостей, занимает несколько меньше половины всего тома. Как первая глава «Общие соображения о действии молекулярных сил в жидких телах», так и следующая большая глава, посвященная капиллярности, ее теории и изложению экспериментального материала, и занимающая примерно $\frac{4}{5}$ третьей книги, в основном представляют собою переложение работ Пуассона**, а также Лапласа и других физиков, главным образом, однако, экспериментаторов; в том числе с относительно большей подробностью рассмотрены исследования Дютроше явления эндосмоса (согласно современной терминологии — электроосмоса). Как было упомянуто (стр. 115). Авогадро описывает и свои опыты по капиллярности. Впрочем, его отдельные критические замечания и теоретические соображения можно встретить во многих разделах как этой главы, так и особенно заключительной главы 3-й книги, где речь идет «О влиянии внешних сил на конституцию жидких тел и об их сжимаемости».

Книга 4-я, посвященная газам, начинается с описания свойств воздуха, атмосферного давления и барометров. Затем Авогадро переходит к закону Бойля — Мариотта, к экспериментальным данным, служащим основанием для его вывода, и к его применению для суждения об изменении плотности атмосферы с высотой и, наконец, к «физическим причинам (cazioni fisica)» существования самого закона. На стр. 541—543 этого тома Авогадро описывает свой собственный мысленный эксперимент, поясняющий с молекулярной (но не с молекулярно-кинетической) точки зрения природу явления, выраженную законом Бойля — Мариотта. И далее, на стр. 551,

* R. H a ü y. Essay d'une théorie sur la structure des cristaux. Paris, 1874.

** Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris, 1831 и др.

552, рассматривает уже возможность ограничения закона Бойля — Мариотта — вопрос, которому Авогадро посвятил свою последнюю работу [52].

Название второй главы книги 4-й «О законах движения воздухообразных флюидов и особенно об их звуковых колебаниях» достаточно ясно передает ее содержание. По собственному выражению Авогадро, здесь он переходит к описанию *динамических* свойств газов. В начале главы обсуждается взаимодействие молекул газов при прохождении через узкие отверстия или трубки, но большая часть главы посвящена возбуждению звуковых колебаний и прохождению их через газы и, в первую очередь, через атмосферный воздух. Но в то же время ради полноты картины и ради связности изложения Авогадро рассматривает также и прохождение звука через твердые тела и жидкости. Теория этих явлений изложена частично по курсу физики Био, а также по недавним для того времени работам Лапласа и Пуассона.

Третья глава «О плотности или удельном весе различных воздухообразных флюидов при одной и той же температуре и давлении» должна представлять наибольший интерес для историков молекулярной теории, потому что после изложения (со ссылкой на курс физики Био) экспериментальных методов определения плотности «постоянных газов» Авогадро в специальном параграфе «Отношение плотности воздухообразных флюидов к их конституции» (стр. 842—879 II тома) обращается к обсуждению своей гипотезы о конституции газов — «при одинаковых давлении и температуре в данном объеме содержится одинаковое число интегральных молекул любого газа», — гипотезы, «принятой затем Ампером и в неявной форме также большей частью физиков и химиков». В заключительном разделе главы III нашей монографии мы уже познакомили читателей с содержанием этого раздела «Физики» Авогадро.

В четвертой главе, посвященной смесям газов, речь идет о работах Дальтона в этой области, о поправках, которые надо, по мнению Авогадро, внести в выводы английского ученого, а также о результатах новейших эвдиометрических исследований.

Последняя глава, которая включает и весь II том, посвящена действию на газы твердых и жидких тел, в частности, абсорбции газов жидкостями и пористыми твер-

дыми телами, а также соединению газов между собою под влиянием контакта с твердыми телами. Особенно подробно в этом отношении Авогадро рассматривает открытое Деберейнером действие губчатой платины на смесь водорода с кислородом *. Относительно примеров поглощения больших количеств (в объемном отношении) хлористого водорода и аммиака водой Авогадро замечает, что «это поглощение, весьма вероятно, обусловлено настоящим химическим соединением вещества газа и воды в определенных пропорциях; в результате образуются, как их назвали химики, гидратные соединения, растворяющиеся затем в избытке воды» [36, т. II, стр. 934]. Как всегда обстоятельно излагает затем Авогадро содержание экспериментальных работ Дальтона и других, главным образом, английских, химиков в этой области. При описании работ по поглощению газов твердыми телами Авогадро большое внимание уделяет проведенному Соссюром исследованию свойств угля. «Но самое замечательное явление такого рода — когда тело, само по себе не горячее и не обладающее пористой массой, конденсируя, по видимому, на своей поверхности газы, находящиеся с ним в контакте, в результате оказанного на них притяжения вызывает соединение этих газов между собою, если они к этому способны, в частности, соединение водорода с кислородом, или же сгорание первого из них при участии второго» [36, т. II, стр. 953]. Именно «конденсацией» газов на поверхности платины склонен Авогадро объяснить опыты Деберейнера. Дюлонг и Тенар **, а также другие исследователи повторяли и видоизменяли опыты Деберейнера. У Авогадро можно найти изложение их работ, а также и опытов, показавших, что и окислы металлов в раскаленном состоянии могут проявлять аналогичное действие. Авогадро объясняет это тем, что окислы отдают водороду свой кислород, а сами немедленно соединяются с атмосферным кислородом [36, т. II, стр. 969]. Кроме изложения фактической стороны упомянутых выше и многих других исследований в этой области, Авогадро, конечно, рассматривает и различные толкования новых для того времени и чрезвычайно интересовавших химиков фактов.

* В. И. Кузнецов. Развитие учения о катализе. М., «Наука», 1964, стр. 24.

** Там же.

Естественно, что Авогадро не мог пройти мимо как предложения Берцелиуса именовать такого рода явления *каталитическими*, так и объяснения, которое Берцелиус пытался им дать, постулируя новую *каталитическую силу* неизвестной природы *, но, может быть, аналогичную действующей на органические тела в живом организме. Однако, как пишет Авогадро, если бы такое действие платины и других металлов зависело от подобной силы, не было бы необходимости в силе притяжения и вызываемом ею поглощении газов твердыми телами. «Но, вероятно, эти явления настолько сложны, что еще предстоит определить с большей четкостью долю эффекта, которая принадлежит каждой из сил» [36, т. II, стр. 976].

Теперь мы можем понять, почему в конце «Введения» ко II тому Авогадро как бы оправдывается, что вопреки данной им в I томе классификации физических наук он уделяет столько внимания химии.

Том III Хотя в этом томе, как и во всей второй части, речь будет идти о влиянии невесомого флюида теплорода, или эфира, окружающего тела и своим большим или меньшим количеством или своими колебаниями придающего телам различную температуру, сам по себе этот флюид, а также вопрос о способах его передачи или его колебания находятся за пределами темы книги. Авогадро обещает рассматривать только результаты этого влияния на изменение в конституции весомых тел, а также проявление его в свойствах, связанных с конституцией, а именно, — в изменении объема и агрегатного состояния.

Первая книга второй части, составляющая примерно несколько меньше трети всего тома, кроме главы об общих понятиях, содержит еще две: «Об измерении температуры, или же о конституции и употреблении термометров» (в ней Авогадро, как он пишет, следует курсу физики Био) и «О соотношении температуры с количеством теплорода, от которого она зависит, или же об удельной теплоемкости». Понятно, что именно в этой главе Авогадро собственным работам уделил относительно много места.

Вторая книга состоит из двух глав: «О расширении и сжатии тел при изменениях температуры» и «О влия-

* В. И. Кузнецов. Цит. соч., стр. 33 и сл.

FISICA
DE' CORPI PONDERABILI
OSTIA
TRATTATO
DELLA COSTITUZIONE GENERALE DE' CORPI

DEL CAVALIERE

AMEDEO AVOGADRO

DELL' O. C. DI S. E DELL' O. DE' SS. M. E L.

MASTRO-UDITORE NELLA REGIA CAMERA DE' CONTI
PROFESSORE EMERITO DI FISICA SUBLIME NELLA REGIA UNIVERSITA'
MEMBRO DELLA REALE ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO
E DELLA SOCIETA' ITALIANA DELLE SCIENZE.

TOMO III.^o

Neubauer.

TORINO

DALLA STAMPERIA REALE

1840.

Титульный лист III тома «Физики» Авогадро
(Турин, 1840 г.)

нии, которое расширение и сжатие тел оказывает на их температуру и на количество теплорода».

Поскольку выше нам не приходилось ссылаться на эти главы, сделаем несколько пояснений относительно их содержания. В 1-й главе рассмотрено: расширение и сжатие в зависимости от изменения температуры твердых (в том числе кристаллических), жидких и газообразных тел; описаны применяемые приборы: пирометры, металлические термометры, воздушные термометры и т. д.; приведены и исследованы эмпирические формулы, выражающие зависимость расширения жидкостей от температуры, а также теоретические соображения, относящиеся к закону теплового расширения и сжатия жидкостей; особое внимание уделено изучению в этом отношении ртути; упоминается об абсолютном нуле температуры (267°C ниже точки плавления льда), и даже дискутируется вопрос, принадлежащий глубокой истории — об абсолютном количестве теплорода.

В этой главе излагаются и обсуждаются расчеты Дальтона (которому Авогадро вообще уделяет много внимания в своей «Физике»), Гитона де Морво, Делюка, Гей-Люссака, Дебре, Дюлонга, Рудберга, Румфорда и др.

Во 2-й главе особенно большое место отведено влиянию на температуру расширения и сжатия газов. Изложены результаты экспериментальных работ и теоретические соображения, высказанные по этому поводу, включая «попытки определить а priori законы изменения температуры, давления и удельной теплоемкости газов», рассмотрено отношение между двумя видами удельных теплоемкостей; последний параграф посвящен прикладным задачам этой части физики в области метеорологии — обсуждению состава атмосферы, измерению высоты при помощи барометра, упомянута так называемая барометрическая формула.

Привлечен материал из оригинальных работ Лапласа, Пуассона, Клапейрона, Дюамеля, Клемана и Дезорма, Дюлонга, Де-ля-Роша, Де-ля-Рива, Дальтона, Ивори, Био, Фурье и др.

Том IV

Еще раз приходится выразить сожаление, что в распоряжении автора не было тома IV «Физики» Авогадро. Поэтому мы вынуждены ограничиться, как упоминалось ранее, характеристикой, данной Гуарески.

В последнем томе Авогадро высказывает «важные соображения о плотности и объеме паров сравнительно с соответствующими жидкостям, вспоминает и обсуждает свой известный закон, очень хорошо излагает все, что относится к *плотности паров* и настаивает на формулах SiO_2 , SiCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4 и т. д. Глубоко анализирует закон Бойля — Мариотта. На стр. 121 и сл. и 183 и сл. рассматривает растворение твердых тел в твердых телах, затем описывает свои исследования давления паров ртути и т. д. Важна также часть, относящаяся к молекулярной структуре металлов» [53, стр. СХХVII].

Гуарески привел большие выдержки из этого тома [53, стр. СХ—СХIV]. Они относятся к твердым растворам и настолько интересны, что мы подробнее рассмотрим их содержание. Представление о взглядах Авогадро на твердые растворы можно было уже получить на основании той выдержки из I тома «Физики», которую мы привели на стр. 156. В IV томе процесс образования таких сплавов поясняется подробнее. Можно полагать, согласно Авогадро, что при температуре, когда два данных металла будут в жидком состоянии, они взаиморастворимы полностью. Если понизить температуру ниже температуры плавления только одного из этих металлов, образуется, подобно амальгамам, раствор твердого металла в жидком. В общем случае растворимость первого металла во втором будет ограниченной и тем меньше, чем больше разница в температуре плавления металлов и чем ниже температура раствора. В какой-то момент произойдет выделение «порций» менее плавкого металла, а когда при дальнейшем понижении температуры застынет вся масса, она не будет однородной, но будет содержать «частицы настоящего сплава, или затвердевшего раствора двух металлов, и, кроме того, металла менее плавкого, выделившегося в процессе охлаждения и механически примешанного к остальной массе». Если металлы способны образовывать друг с другом определенные соединения, сплав двух металлов должен представлять собою механическую смесь различных металлических определенных соединений и чистых металлов. Это предположение, как пишет Авогадро, «по-видимому, отвечает опыту», хотя естественная непрозрачность металлов не позволяет увидеть то, что происходит при подобных операциях. Таким образом, Авогадро не видел путей проверки своего предпо-

ложения, хотя изучение под микроскопом травленного кислотой металлического шлифа не было уже новостью*.

Что же представляет собою сплав? Поскольку застытие, вероятно, сводится к образованию кристаллов, причем сколь угодно малых, «если хотите, образованных даже только одной интегральной молекулой, подобный сплав должен рассматриваться как агрегат кристаллов двух тел или закристаллизованных молекул любого из них в контакте и тонко перемешанных друг с другом».

Причины влияния малой примеси углерода к железу на изменение его свойств, на превращение его в сталь по понятным причинам интересовали химиков задолго до того, как Авогадро начал писать свой труд. Еще в первом томе Авогадро дал такое определение: «сталь есть не что иное, как особое соединение железа с горючим веществом угля, которое химики называют *углеродом*, но с малым его количеством, а именно с одной или двумя сотыми от веса железа, и, вероятно, представляет собою сплав малой порции карбида железа определенного состава с гораздо ббльшим количеством железа» [36, т. I, стр. 60].

Вернувшись в IV томе «Физиики» к примеру с раствором углерода в железе, Авогадро пишет: «Подобные составы могут также встретиться в природных минералах... Если вещества обладают малой разницей в точках плавления, т. е. в случае, когда более тугоплавкое застывает, а второе вещество может оставаться растворенным в нем в большой пропорции или даже в неограниченном количестве, в результате затвердения могут получаться гомогенные минералы, состоящие из веществ в неопределенных пропорциях, хотя бы и в известных пределах. И если данные два вещества будут, кроме того, *изоморфны*, т. е. способны к кристаллизации в одной и той же форме, состав такого рода тоже может закристаллизоваться и, следовательно, получились бы кристаллы видимого и довольно значительного размера, образованные различными телами в неопределенных пропорциях... Так может быть объяснено замещение изоморфных веществ в любых пропорциях, которое действительно наблюдается у ряда минералов».

* Ю. И. Соловьев. Очерки истории физико-химического анализа. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 38.

Однако Авогадро понимал, что проверка такой гипотезы еще впереди. Относительно минералов он предлагает провести исследования, аналогичные тем, которые до этого поставил Купфер *. «Соответствие между минимумом расширения или сжатия и простым объемным отношением, наблюдавшееся Купфером, может оказаться совершенно случайным... В общем, имеется еще большая неопределенность относительно состояния, в котором находятся металлы, сплавленные друг с другом, и тогда, когда они вместе плавятся, и тогда, когда они переходят в твердый агрегат. В действительности неизвестно, каким способом углерод соединяется в малых количествах с железом, изменяя его свойства...; то же самое можно сказать о сплавах железа или стали с небольшим количеством других металлов». И Авогадро не видит пока даже и подхода к решению этой задачи.

А между тем, сама постановка проблемы и предположения, высказанные при этом, надолго опередили свое время. Заметим, что установление аналогии между твердыми и жидкими растворами относится к 1880—90-м годам и связано с именем Менделеева. Признание определенного химического соединения как составной части металлического сплава относится также к этим годам **. Добавим еще, что первая статья Н. С. Курнакова о взаимных соединениях металлов появилась в 1899 г. ***

Гипотезу о природе металлических растворов Авогадро выдвинул по аналогии с водными растворами. Как пишет Гуарески, «принимая во внимание, что серная и уксусная кислоты образуют определенные гидраты, которые затем растворяются в воде, он принял по аналогии, что в сплавах, рассматриваемых как твердые растворы, образуются определенные соединения, которые растворяются в избытке одного из металлов» [53, стр. СХ]. Но второй источник рассмотренных взглядов Авогадро — это, несомненно, влияние идей Бертолле. Еще в 1811 г., когда, казалось, Бертолле только что потерпел поражение в полемике с Прустом, Авогадро увидел возможность примирить взгляды Бертолле с теорией определенных пропорций (стр. 35). Впоследствии Авогадро в своих статьях

* Ю. И. Соловьев. Цит. соч., стр. 45 и сл.

** Там же, стр. 95—96.

*** Там же, стр. 153.

многократно ссылается на различные экспериментальные работы и теоретические соображения Бертолле. Собственно, приведенное выше рассуждение Авогадро о неопределенном составе природных минералов совпадает по идее с выводами, сделанными Бертолле из наблюдений над кристаллизацией солей в природных условиях*. Авогадро, таким образом, принадлежал к тем немногим для своего времени ученым, которые по сути «считали, что идеи о непрерывности химической организации вещества, или химических отношений совместимы с представлениями об атомной прерывности»**.

Заключение

Что же представляет собою «Физика весомых тел, или трактат об общей конституции тел» Авогадро с современной точки зрения? Двух мнений быть не может — это курс молекулярной физики. В самом деле, возьмем известный трехтомник С. Э. Фриша и А. В. Тиморевой «Курс общей физики». В нем часть, посвященная молекулярной физике, состоит из 4 глав. Три из них: «Газы», «Молекулярные явления в жидкостях» и «Твердые тела» трактуют в общем о тех же вопросах, что и «Физика» Авогадро. Правда, в последней нет почти ничего, что можно было бы считать эквивалентом главы «Основы термодинамики» из современного учебника физики, если не считать учения о теплороде***. Это и

* В. И. Кузнецов. Эволюция представлений об основных законах химии. М., «Наука», 1967, стр. 10.

** Там же, стр. 101. Тема «Бертолле — Авогадро» еще ждет своего исследователя. Сходство в их методологии несомненно. Анализ методологии Бертолле см. в статье: S. C. Karo o g. Berthollet. Proust, and proportions.— *Chymia*, 1965, vol. 10, p. 53.

*** Но и это учение, будучи ошибочно в модельном отношении («теплородные сферы атомов и молекул»), «работало» в физике, хотя бы потому, что позволяло проводить количественные измерения и сопоставления. В самом деле, теплород (*calorico*) рассматривался (36, т. III, стр. 9—10) как причина теплоты (*la causa del calore*); при измерении, например, удельных теплоемкостей оперировали количеством теплоты, которое не изменится от того, какая действительно будет «*la causa del calore*».

Заметим, что еще Лаплас и Лавуазье считали, что обе гипотезы о природе теплоты (теплота — некое вещество называемое теплородом, и теплота — движение частиц) во многих отно-

понятно — термодинамика как часть физики сформировалась позднее времени написания «Физики весомых тел». Итак, исторически это *первый курс молекулярной физики*. Если мы раскроем современный учебник физической химии, то найдем, что обсуждаемые в нем вопросы строения молекул и даже атомов, пусть на уровне 30—40-х годов прошлого века, занимают в «Физике» Авогадро очень большое место. Многие из того, что излагается в современном учебнике физической химии в главах «Газы», «Жидкости», «Растворы», «Кристаллы», «Поверхностные явления»; сходно, хотя бы по названию, с тем, что имеется в «Физике» Авогадро. Как мы видели, даже учение о катализе не оказалось обойденным. Таким образом, «Физика» Авогадро одновременно и *курс физической химии*, конечно, не содержащий глав, которые и не могли быть тогда написаны (например, химическая термодинамика и химическая кинетика), однако не содержащий и главу, которая могла быть написана в то время и как раз самим Авогадро — главу, посвященную электрохимии.

Опыт сочетания в одном руководстве молекулярной физики и физической химии — дисциплин, во многом перекрывающих друг друга, — даже с современной точки зрения не может не заслуживать интереса.

Благодаря огромной эрудиции автора, обстоятельности и полноте цитирования первоисточников, объективности в передаче чужих точек зрения, не говоря уже об оригинальности взглядов автора, а также стройности, хронологической и логической, в изложении и строгой систематичности в расположении материала, облегчающих нахождение искомого в четырехтомном труде, не имеющем алфавитного указателя, — «Физика» Авогадро представляет собою неопценимое собрание сведений для историка молекулярной физики и физической химии. Одно знакомство с этой книгой стóит для специалиста изучения языка, на котором она написана.

шениях эквивалентны. Обе гипотезы оказываются равноценными в качестве основы калориметрических исследований. Однако первая гипотеза, берущая начало от Галилея, представлялась более простой и более соответствующей фактам, пока не было доказано, что теплота может возникнуть из механического движения и превращаться в него. И даже несмотря на это, Карно при установлении своего известного принципа (1824 г.), положившего начало термодинамике, придерживался гипотезы теплорода (см. И. Р. Кричевский. Понятия и основы термодинамики. М., Госхимиздат, 1962, стр. 45 и сл., 141).

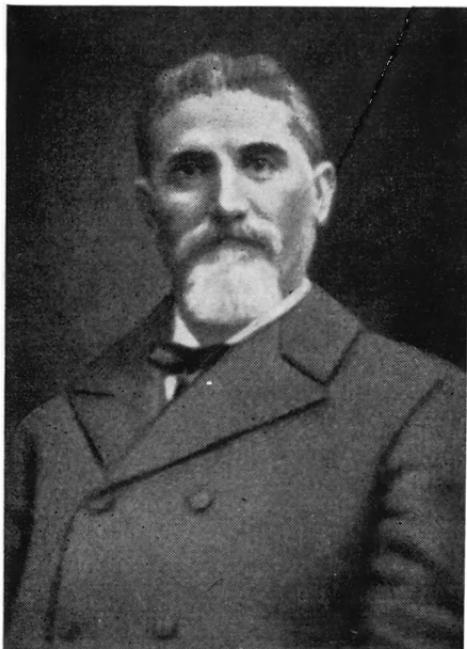
ЭПИЛОГ

Бессмертие — Всегдашняя или продолжительная память о человеке на Земле, по заслугам или делам его.

В. Даль. «Толковый словарь живого великорусского языка»

Если бы мы воспользовались типологией ученых по Оствальду, Авогадро следовало бы считать романтиком. Если бы мы прибегли к другой, более эмоциональной типологии, согласно которой одни деятели науки умирают при жизни, а другие живут после смерти, то без всяких колебаний мы должны были бы отнести Авогадро ко второй категории.

На следующий год после смерти Авогадро в Туринском университете был установлен его бюст, хотя и на этот раз на церемонии не выступил ни один химик. В 1858 г. выходит том трудов Туринской академии наук с прекрасным некрологом, написанным Ботто (см. стр. 10), в котором итальянский физик, ученик Авогадро и его сотрудник в прошлом, впервые дает очерк научной деятельности основоположника молекулярной теории в химии и физике. В этом очерке сжато и точно изложены основные идеи знаменитой гипотезы Авогадро. И в том же самом году Канниццаро публикует свой известный «Краткий очерк курса химической философии в Королевском университете в Генуе», где также обращает внимание на заслуги Авогадро в создании молекулярной теории. В 1860 г. на первом Конгрессе химиков в Карлсруэ благодаря горячим выступлениям Канниццаро роль теории Авогадро представилась химикам в ее полном значении. Мы не будем возвращаться к этому вопросу — о дальнейшей судьбе теории Авогадро шла речь в главе III.



Ичилио Гуарески

Хотя статья Авогадро 1811 г. уже вошла в восьмой выпуск Оствальдовской серии классиков естествознания*, тем не менее в течение почти 40 лет и после Конгресса в Карлсруэ изучению трудов Авогадро еще не было уделено должного внимания. Достаточно сказать, что как в «Кратком очерке химической философии», так и позднее в другом историческом очерке** Канниццаро совершенно не упомянул о других работах Авогадро по мо-

* Лейпциг, 1889 г. Научный аппарат этой публикации чрезвычайно скуден.

** S. Cannizzaro. Notizie storiche e considerazioni sull'applicazione della teoria atomica alla chimica.— Gazz. chim. ital., 1874, vol. 1, p. 1. Русский перевод под заглавием «Исторический обзор применения атомической теории в химии и систем формул, выражающих строение соединений», Унив. известия (Киев), 1873, № 1—6.

лекулярной теории и, в первую очередь, о его большой статье 1821 г.

Эта статья стала известна только после публикации ее, а также статьи 1811 г. Гуарески*. Еще большее значение имело издание Гуарески в 1911 г. «Избранных трудов» Авогадро, фото титульного листа которого мы здесь воспроизводим. Вероятно, это крупнейшая заслуга Гуарески перед наукой и перед его Родиной.

Ичилио Гуарески (1847—1918) — профессор фармацевтической химии, приобрел, однако, первоначально известность своими работами по органической химии, особенно по алкалоидам**. Имея вкус к литературной работе, он сотрудничал в итальянской «Химической энциклопедии» и редактировал «Новую химическую энциклопедию» и «Добавления» к ней, где опубликовал большое число результатов своих историко-химических исследований. В 1909 г. в Турине вышла его «История химии». В наших библиотеках ни ее, ни других изданий, в которых было опубликовано большинство работ Гуарески***, к сожалению, нет.

По предложению Гуарески еще в 1907 г. Туринская академия наук взяла на себя инициативу по организации в 1911 г. торжеств в связи со столетием открытия закона Авогадро. Был подготовлен и издан упоминавшийся сборник избранных трудов Авогадро, была выбита памятная медаль. Был создан международный комитет, от имени которого и были разосланы приглашения для участия в торжествах****.

* I. Guarachi. Amedeo Avogadro a la teoria molecolare. Torino, 1901.

** См. М. Д жу а. «История химии». М., «Мир», 1966.

*** См. М. А. Б л о х. Хронология важнейших событий в области химии и смежных дисциплин и библиография по истории химии. М.—Л., 1940, стр. 442, 443. Но и в этом списке нет, например, очень обстоятельной статьи Гуарески «Даниэль Бернулли и Амедео Авогадро и кинетическая теория газов» (Atti R. Accad. Sci. Torino, 1909—1910, vol. 45, p. 644—662).

**** От России в комитет вошли: Бунге (Киев), Хвольсон (Петербург), Клименко (Одесса), Д. П. Коновалов (Петербург), П. Н. Лебедев (Москва), Лугинин (Москва), Зайцев (Казань), Солонина (Варшава), Вальден (Рига), т. е. и химики, и физики.

OPERE SCELTE

DI

AMEDEO AVOGADRO

PUBBLICATE

DALLA R. ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO



TORINO

UNIONE TIPOGRAFICO-EDITRICE TORINESE

ROMA - MILANO - NAPOLI

1911

Титульный лист тома «Избранных трудов» Авогадро
(Турин, 1911 г.)



Медаль Авогадро

Торжественное заседание 24 сентября 1911 г. состоялось в большом зале Туринской академии наук в присутствии короля Виктора-Эммануила III, членов правительства и других высокопоставленных лиц. После вступительного слова проф. Паоло Бозелли (представителя литературного общества истории родины) основную речь, посвященную памяти Авогадро, произнес И. Гуарески. По сути — это сокращенный и отчасти беллетризированный вариант его вступительной статьи к «Избранным трудам» Авогадро. С кратким словом выступил также известный итальянский химик Джакомо Чамичан. Он обратил внимание, между прочим, на то, что распространение молекулярной теории Авогадро для газов на жидкости оказалось возможным в результате открытия биологами осмотического давления. Приведем заключительные слова Чамичана: «Гипотезы бывают двух видов. Иногда это остроумные ухищрения для обобщения экспериментальных фактов, время их существования ограничено — рано или поздно они становятся бесполезными и их отставляют в сторону, освобождая место для более глубокого учения. Другие гипотезы, наоборот, представляют собою счастливое предвидение истины. В этом случае они не только не преходящи, но живут и совершенствуются вместе с наукой, следуя за превратностями ее развития, и, когда созреют факты, сливаются с действительностью. Так произошло с гипотезой Авогадро...» *.

* Onoranze centenarie internazionali ad Amedeo Avogadro. 24 Settembre 1911.— Torino, 1911, p. 54.

В тот же день был открыт памятник Авогадро. В. Нернст выступил на этой церемонии как представитель немецкого химического общества.

Еще более торжественно и представительного было отмечено столетие со дня смерти Авогадро. Национальная Академия Сорока * отметила эту дату мемориальным собранием в Кампидольо **, состоявшемся в июне 1956 г. Кроме итальянских и зарубежных ученых на нем присутствовали президент Гронки и другие высокопоставленные официальные лица. В этот день была вручена учрежденная в 1956 г. Большая Золотая медаль им. Авогадро двум Нобелевским лауреатам — Хиншелвуду и Полингу. Оба они выступили с докладами, в которых работы Авогадро рассматривались главным образом с современной точки зрения. На доклад Полинга мы ссылались выше. Этим докладам предшествовала пространная речь Дж. Б. Бонино, известного, в частности, пионерскими работами в области инфракрасной спектроскопии. Набрасывая широкую историческую картину развития атомно-молекулярной теории, Бонино попытался отыскать ее корни в древности и в средневековье.

Впрочем, в мировой литературе, как можно судить по реферативным журналам, эта дата была отмечена довольно скромно. Вышло не более десяти статей, включая изложение докладов Хиншелвуда и Полинга на английском языке *** и статью на русском языке А. Ф. Капустинского ****. Однако и эти статьи, представляя несомненный интерес, никак не принадлежат к типу историко-научных исследований.

Мы упомянули уже о большом вкладе в изучение трудов Авогадро, который внесли К. Гребе и особенно М. Г. Фаерштейн. И тем не менее, можно и сейчас сказать, что сделано далеко не все. Основное внимание всех

* Accademia Nazionale dei XL.

** За почти двухсотлетнее существование эта Академия впервые устраивала публичное собрание. Авогадро был членом этой Академии с 1821 г.

*** C. N. Hinshelwood, L. Pauling. Amedeo Avogadro.— Science, 1956, vol. 124, p. 708—713.

**** А. Ф. Капустинский. Авогадро и атомно-молекулярная теория в химии и физике. К столетию со дня смерти Авогадро (1856—1956 гг.) — Хим. наука и промышленность, 1956, т. 1, стр. 95—100.



Памятник Авогадро в Турине (1911 г.)

названных историков химии привлекло, естественно, возникновение и судьба гипотезы Авогадро в молекулярной теории, вся же остальная огромная его деятельность осталась в стороне. И мы надеемся, что нашей небольшой монографией мы проложим путь к всестороннему и непредвзятому изучению забытых трудов замечательного итальянского физико-химика. Не мешает еще раз подчеркнуть, что работы не только Гуарески, но и других историков науки об Авогадро до сих пор носили несколько апологетический характер. Его ошибки, заблуждения, легковесные вспомогательные гипотезы, слишком смелое обращение с такой святыней химиков, как атомные веса, в общем, некоторый отпечаток натурфилософского подхода, не такого уж редкого в то время, когда он получил свое научное воспитание и которое свойственно было и другим ученым того времени и, в частности, тому, кто, по-видимому, оказал наибольшее идейное влияние на Авогадро — великому Бертолле, — все это осталось в глубокой тени. Да не посетуют на автора читатели, если он уклонился от столь соблазнительного пути и постарался показать научную деятельность Авогадро такой, какой она представляется после ее беспристрастного исторического анализа.

БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ
А. АВОГАДРО

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- Ann. d. Chim.—Annales de Chimie, ou Recueil de Mémoires concernant la Chimie et les Arts qui en dépendent (Paris); Annales de Chimie et de Physique (Paris).
- Ann. Fis. Chim. di Majocchi — Annali di Fisica, Chimica, etc.; da G. Majocchi e F. Selmi (Torino).
- Arch. d'Electr.—Archives de l'Électricité, par A. de la Rive. Suppl. Bibl. Univ. (Genève).
- Atti Congr. Sci. Ital.—Reunione degli Scienziati Italiani. Atti della seconda Reunione (1840). Torino, 1841.
- Bibl. Ital.—Biblioteca Italiana, ossia Giornale di Letterature, Scienze, etc. (Milano).
- Bibl. Univ.—Bibliothèque Universelle des Sciences, Belles-Lettres, et Arts, faisant suite à la Bibliothèque Britannique rédigée à Genève. Partie des Sciences. (Genève).
- Bibl. Univ. Arch.—Supplément à la Bibliothèque Universelle et Revue Suisse. Archives des Sciences Physiques et Naturelles. (Genève).
- Bull. de Férussac — Bulletin des Sciences Mathématiques, Astronomiques, Physiques, et Chimiques, par le Baron de Férussac (Paris).
- Edinb. Journ. Sci.—The Edinburgh Journal of Science, exhibiting a view of the progress of discovery in Natural Philosophy, Chemistry, Mineralogy, Geology, Botany etc. (Edinburgh).
- Gehlen, Journ.—Journal für Chemie und Physik; von A. F. Gehlen (Berlin).
- Gilbert, Annal.—Annalen der Physik; von L. W. Gilbert (Halle und Leipzig).
- Giorn. di Fisica — Giornale di Fisica, Chimica, e Storia Naturale, da L. Brugnatelli (Pavia).
- Journ. de Phys.—Journal de Physique, de Chimie, et de l'Histoire Naturelle, par J. C. de Lamétherie (Paris).
- Mem. R. Accad. di Torino — Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino (Torino).
- Mem. Soc. Ital. Mod.—Memorie di Matematica e di Fisica della Società Italiana delle Scienze, residente in Modena (Modena).

Nicholson, Journ.—Journal of Natural Philosophy, Chemistry, and the Arts; by W. Nicholson (London).
Poggend., Annal.—Annalen der Physik und Chemie; von J. C. Poggendorff (Leipzig).
Silliman, Journ.—The American Journal of Science and Arts; by B. Silliman etc. (New Haven)

1. Considérations sur l'état dans lequel doit se trouver une couche d'un corps non-conducteur de l'électricité, lorsqu'elle est interposée entre deux surfaces douées d'électricités de différente espèce.—Замечания о состоянии, в котором находится прослойка тела, не проводящего электричества, когда она помещена между двумя поверхностями, наделенными электричествами различного рода.—Journ. d. Phys., 1806, t. 63, p. 450—462. Nicholson, Journ., 1808, v. 21, p. 278—290. Gehlen, Journ., 1808, Bd. 6, S. 53—88. Opere scelte, p. 335—351.
2. Second mémoire sur l'électricité, ou suite des considérations sur l'état où se trouve une couche de corps isolateurs interposée entre deux surfaces douées d'électricités d'espèce contraire.—Вторая статья об электричестве, или продолжение замечаний о состоянии, в котором находится прослойка тел-изоляторов, помещенная между двумя поверхностями, наделенными электричествами противоположного рода.—Journ. d. Phys., 1807, t. 65, p. 130—145. Gielbert, Annal., 1810, Bd. 34, S. 64—76. Opere scelte, p. 353—374.
3. Idées sur l'acidité et l'alcalinité.—Соображения о кислотности и щелочности.—Journ. d. Phys., 1809, t. 69, p. 142—148. Opere scelte, p. 379—388.
4. Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons.—Очерк способа определять относительные массы элементарных молекул тел и отношения, согласно которым они входят в соединения.—Journ. d. Phys., 1811, t. 73, p. 58—76. Opere scelte, p. 1—26.
5. Réflexions sur la théorie électro-chimique de M. Berzelius.—Размышления об электрохимической теории Берцелиуса.—Ann. d. Chim., 1813, t. 88, p. 286—292. Gielbert, Annal., 1814, Bd. 46, S. 248—253. Opere scelte, p. 391—396.
6. Mémoire sur les masses relatives des molécules des corps simples ou densités présumées des gaz, et sur la constitution de quelques-uns de leurs composés, pour servir de suite à l'«Essai» sur le même sujet.—Статья об относительных массах молекул простых тел, или предполагаемых плотностях газов, и о конституции некоторых из их соединений, как продолжение «Очерка» на ту же тему.—Journ. d. Phys., 1814, t. 78, p. 131—156. Opere scelte, p. 57—91.
7. Memoria sul calorico specifico de'gaz composti paragonato a quello de'loro gaz componenti.—Статья о сравнении удельной теплоемкости сложных газов и газов, входящих в их состав.—Bibl. Ital., 1816, vol. 4, p. 478—491, 1817, vol. 5, p. 73—87. Opere scelte, p. 93—118.

8. Osservazioni sulla legge di dilatazione dell'acqua pel calore.— Замечания о законе расширения воды при нагревании.— Giorn. di Fisica, 1818, t. 1, p. 351—377.
9. Memoria sopra la relazione che esiste tra i calorici specifici e i poteri refrigeranti delle sostanze gasose.— Статья об отношении между удельными теплоемкостями и преломляющей способностью газообразных веществ.— Mem. Soc. Ital. Mod., 1820, t. 18, p. 153—173.
10. Memoria sulla determinazione delle quantità di calorico che si sviluppano nelle combinazioni, per mezzo dei poteri refringenti dei componenti e de' composti.— Статья об определении с помощью преломляющей способности количества теплоты, выделяющегося при соединении сложных тел и их составных частей.— Mem. Soc. Ital. Mod., 1820, t. 18, p. 174—182.
11. Osservazioni sulla forza elastica del vapore acqueo a diverse temperature.— Замечания о силе упругости водяных паров при различной температуре.— Giorn. di Fisica, 1819, t. 2, p. 187—199.
12. Memoria sulle leggi della dilatazione de' diversi liquidi pel calore.— Статья о законах расширения различных жидкостей при нагревании.— Giorn. di Fisica, 1819, t. 2, p. 416—427.
13. Memoria sopra lo stabilimento d'una relazione tra la densità e la dilatabilità de' liquidi e la densità de' vapori che essi formano.— Статья об установлении соотношения между плотностью и расширением жидкостей и плотностью паров, ими образуемых.— Giorn. di Fisica, 1819, t. 2, p. 443—456.
14. Memoria sulla legge della dilatazione del mercurio per il calore.— Статья о законе расширения ртути при нагревании.— Giorn. di Fisica, 1820, t. 3, p. 24—38.
15. Nouvelles considérations sur la théorie des proportions déterminées dans les combinaisons, et sur la détermination des masses des molécules des corps.— Новые замечания о теории определенных пропорций в соединениях и об определении масс молекул тел.— Mem. R. Accad. di Torino, 1821, t. 26, p. 1—162. Opere scelte, p. 121—250.
16. Mémoire sur la manière de ramener les composés organiques aux lois ordinaires des proportions déterminées.— Статья о способе подчинения органических соединения обычным законам определенных отношений.— Mem. R. Accad. di Torino, 1821, t. 26, p. 440—506.
17. Nuove considerazioni sulle affinità dei corpi pel calorico, calcolate per mezzo dei loro calori specifici e dei loro poteri rifrangenti allo stato gassoso.— Новые соображения о сродстве тел к теплороду, вычисленном при помощи их удельных теплоемкостей и их преломляющей способности в газообразном состоянии.— Mem. Soc. Ital. Mod., 1823, t. 19, p. 83—137.
18. Sur la construction d'un voltimètre multiplicateur, et sur son application à la détermination de l'ordre des métaux relativement à leur électricité par contact.— О конструировании мультипликаторного вольтметра и о его применении для определения порядка металлов по их контактному электричеству.— Mem. R. Accad. di Torino, 1823, t. 27, p. 43—82. Opere scelte, p. 397—429.
19. 1^{er} Mémoire sur l'affinité des corps pour le calorique, et sur les rapports d'affinité qui en résultent entre eux.— Первая статья о

- сродстве тел к теплороду и о возникающем отсюда отношении сродства между ними.— Mem. R. Accad. di Torino, 1824, t. 28, p. 1—122.
20. Estratto di diverse Memorie sulle affinità de'corpi pel calorico, e sulle ralazioni d'affinità che ne risultano tra loro, dedotte dalle osservazioni de'calorici specifici e de'poteri refringenti dalle sostanze gazoze, conjunte alle considerazioni chimiche.— Извлечение из различных статей о сродстве тел к теплороду и о возникающем отсюда отношении сродства между ними, которое получено из наблюдений над удельными теплоемкостями и преломляющей способности газообразных веществ вкупе с химическими соображениями.— Giorn. di Fisica, 1824(2), t. 7, p. 427—437, t. 8, p. 108—117, 160—166, 313—330.
 21. 2^{me} Mémoire sur l'affinité des corps pour le calorique et sur les rapports d'affinité qui en résultent entre eux.— Вторая статья о сродстве тел к теплороду и о возникающем отсюда отношении сродства между ними.— Mem. R. Accad. di Torino, 1825, t. 29, p. 79—162.
 22. Osservazioni sopra un articolo del *Bollettino delle Scienze* del signor B. di Férussac, relativo alle Memorie sull'affinità de'corpi pel calorico e sui rapporti di affinità che ne risultano tra loro.— Замечания по поводу публикации в «Научном бюллетене» г-на [арона] де Ферюссака относительно статей о сродстве тел к теплороду и возникающем отсюда отношении сродства между ними.— Giorn. di Fisica, 1825, t. 8, p. 432—438.
 23. Mémoire sur la densité des corps solides et liquides comparée avec la grosseur de leurs molécules, et avec leurs nombres affinitaires.— Статья о плотности твердых и жидких тел в сравнении с величиной их молекул и с их аффинитарными числами.— Mem. R. Accad. di Torino, 1826, t. 30, p. 81—154. Bull. de Férussac, 1827, t. 7, p. 129—142. Edinb. Journ. Sci., 1826, v. 5, p. 288—297. Giorn. di Fisica, 1826, t. 9, p. 16—24, 85—94, 274—280, 395—403.
 24. Sur la densité des corps solides et liquides comparée avec la grosseur le leurs molécules et avec leurs nombres affinitaires.— О плотности жидких и твердых тел в сравнении с величиной их молекул и их аффинитарными числами.— Mem. R. Accad. di Torino, 1827, t. 31, p. 1—94.
 25. Comparaison des observations de M. Dulong sur les pouvoirs réfringens des corps gazeux, avec les formules de relation entre ces pouvoirs et les affinités pour le calorique, déduites des chaleurs spécifiques.— Сравнение наблюдений Дюлонга относительно преломляющей способности газообразных тел с формулами, выражающими отношение между этой способностью и сродством к теплороду, определенным из удельных теплоемкостей.— Mem. R. Accad. di Torino, 1829, t. 33, p. 49—112. Bull. de Férussac, 1830, t. 13, p. 211—217.
 26. Sur les nombres affinitaires ou détermination des rapports électro-chimiques des corps.— Об аффинитарных числах или определении электрохимических отношений тел.— Bull. de Férussac, 1827, t. 7, p. 129—142.
 27. Remarques sur la loi de la force élastique de l'air par rapport à sa densité dans le cas de compression sans perte de calorique, et sur celle de la chaleur spécifique de l'air par rapport à la tempé-

- rature et à la pression.—Замечания о закономерном отношении между упругой силой воздуха и его плотностью в случае сжатия без потери теплорода и отношении удельной теплоемкости воздуха к температуре и давлению.—*Mem. R. Accad. di Torino*, 1829, t. 33, p. 237—274.
28. Note sur la relation entre les chaleurs spécifiques des gaz composés, et celles de leurs gaz composants, qui résulte des observations de M. Dulong.—Заметка об отношении между удельными теплоемкостями сложных газов и газов, входящих в их состав, которое следует из наблюдений Дюлонга.—*Bull. de Férussac*, 1830, t. 13, p. 211—217.
29. Mémoire sur les pouvoirs neutralisants des différents corps simples, déduits de leurs proportions en poids dans les composés neutres qui en sont formés.—Статья о нейтрализующей способности различных простых тел, определенной из их весовых отношений в образуемых ими сложных соединениях.—*Mem. R. Accad. di Torino*, 1830, t. 34, p. 146—216.
30. Mémoire sur la force élastique de la vapeur de mercure à différentes températures.—Статья об упругой силе паров ртути при различных температурах.—*Mem. R. Accad. di Torino*, 1833, t. 36, p. 245—285. *Ann. de Chim.*, 1832, t. 49, p. 369—392. *Silliman, Journ.*, 1833, v. 24, p. 286—297. *Poggend., Annal.*, 1833, Bd. 27, S. 60—79.
31. Memoria sui calorici specifici dei corpi solidi e liquidi.—Статья об удельных теплоемкостях твердых и жидких тел.—*Mem. Soc. Ital. Mod.*, 1832, t. 20, p. 451—486. *Ann. de Chim.*, 1833, [2], t. 55, p. 80—111.
32. Nouvelles recherches sur la chaleur spécifique des corps solides et liquides.—Новые исследования удельной теплоемкости твердых и жидких тел.—*Ann. de Chim.*, 1834, [2], t. 57, p. 113—148.
33. Nouvelles recherches sur le pouvoir neutralisant de quelques corps simples.—Новые исследования нейтрализующей способности некоторых простых тел.—*Mem. R. Accad. di Torino*, 1836, t. 39 p. 57—154. *Ann. de Chim.*, 1836, [2] t. 61, p. 419—432.
34. Expériences sur quelques points douteux relativement à l'action capillaire.—Опыты в связи с некоторыми спорными вопросами, относящимися к действию капилляров.—*Mem. R. Accad. di Torino*, 1838, t. 40, p. 191—280. *Ann. de Chim.*, 1837, [2], t. 64, p. 409—443. *Opere scelte*, p. 435—471.
35. Mémoire sur les rapports entre le pouvoir conducteur des liquides pour les courants électriques et la décomposition chimique qu'ils en éprouvent (A. Avogadro et G. D. Botto).—Статья об отношении между способностью жидкостей проводить электрический ток и разложением, которое они при этом испытывают.—*Mem. R. Accad. di Torino*, 1839, [2], t. 1, p. 179—217. *Ann. de Chim.*, 1839 [2], t. 71, p. 5—20.
36. Fisica de'corpi ponderabili ossia Trattato della costituzione generale de'corpi. 4 vol., Torino, Stamperia Reale, 1837, 1838, 1840, 1841.—Физика весомых тел, или же Трактат об общей конституции тел.
37. Note sur chaleur spécifique des différents corps, principalement à l'état gazeux.—Заметка об удельной теплоемкости различных тел, главным образом, в газообразном состоянии.—*Bibl. Univ.*, 1840, t. 29, p. 142—152.

38. Sui diversi gradi della facoltà elettro-negativa ed elettro-positiva de'corpi semplici.— О различных степенях электроотрицательной и электроположительной способности простых тел.— *Atti Congr. Sci. Ital.*, 1840, p. 64—65. *Ann. Fis. Chim. di Majocchi*, 1841, t. 1, p. 157—162.
39. Sul calorico specifico del carbonio.— Об удельной теплоемкости углерода.— *Atti Congr. Sci. Ital.*, 1840, p. 16.
40. Sul principio che volumi eguali di gaz contengono equal numero di atomi.— О принципе, согласно которому равные объемы газов содержат равное число атомов.— *Atti Congr. Sci. Ital.*, 1840, p. 13.
41. Sulla legge relativa al calorico specifico de'gaz composti, e de'liquidi e de'solidi.— О законе, относящемся к удельной теплоемкости сложных газов, жидкостей и твердых тел.— *Atti Congr. Sci. Ital.*, 1840, p. 13 e 16.
42. Note sur la nature de la charge électrique.— Заметка о природе электрического заряда.— *Arch. de l'Électr.*, 1842, t. 2, p. 102—110.
43. Maniera di misurare l'umidità dell'atmosfera.— Способ измерения атмосферной влажности.— *Ann. Fis. Chim. di Majocchi*, 1843, t. 9, p. 59—69.
44. Saggio di teoria matematica della distribuzione dell'elettricità sulla superficie dei corpi conduttori nell'ipotesi dell'azione induttiva esercitata della medesima sui corpi circostanti, per mezzo delle particelle dell'aria frapposta.— Очерк математической теории распределения электричества по поверхности проводящих тел в рамках гипотезы об индуктивном действии, оказываемом им на окружающие тела посредством частиц воздуха, находящегося между ними.— *Mem. Soc. Ital. Mod.*, 1844, t. 23, p. 156—184.
45. Proposizione di un nuove sistema di nomenclatura chimica.— Предложение новой системы химической номенклатуры.— *Mem. Soc. Ital. Mod.*, 1844, t. 23, p. 260—304.
46. Sur les volumes atomiques et sur leur relation avec le rang que les corps occupent dans la série électro-chimique.— Об атомных объемах и об их соотношении с местом, которое занимают тела в электрохимическом ряду.— *Mem. R. Accad. di Torino*, 1846 [2], t. 8, p. 129—193. *Ann. d. Chim.*, 1845, [3], t. 14, p. 330—368. *Bibl. Univ.*, 1845, t. 57, p. 182—191. *Silliman. Journ.*, 1846, v. 1, p. 114—115.
47. Mémoire sur les volumes atomiques de corps composés.— Статья об атомных объемах сложных тел.— *Mem. R. Accad. Sci. di Torino*, 1846 [2], t. 8, p. 293—532. *Bibl. Univ. Arch.*, 1846, t. 1, p. 268—277.
48. Troisième Mémoire sur les volumes atomiques. Détermination des nombres affinitaires des différents corps élémentaires par la seule considération de leur volume atomique et de celui de leurs composés.— Третья статья об атомных объемах. Определение аффинитарных чисел различных элементарных тел исходя только из их атомного объема и атомного объема их соединений.— *Mem. R. Accad. Sci. di Torino*, 1850 [2], t. 11, p. 231—355. *Ann. de Chim.*, 1850, t. 29, p. 248—252. *Bibl. Univ. Arch.*, 1850, t. 13, p. 17—28.

49. Note sur la nécessité de distinguer les molécules intégrantes des corps de leurs équivalents chimiques dans la détermination de leurs volumes atomiques.— Заметка о необходимости при определении атомных объемов тел проводить различие между интегральными молекулами последних и их химическими эквивалентами.— *Bibl. Univ. Arch.*, 1849, t. 11, p. 285—298. Opere scelte, p. 257—271.
50. Sopra un sistema di nomenclatura chimica.— О системе химической номенклатуры.— *Mem. Soc. Ital. Mod.*, 1850, t. 24 (2^a p.), p. 166—211.
51. Quatrième Mémoire sur les volumes atomiques. Détermination des volumes atomiques des corps liquides à leur température d'ébullition, nombres affinitaires qui s'en déduisent pour quelques-uns des corps élémentaires.— Четвертая статья об атомных объемах. Определение атомных объемов жидких тел при их температуре кипения; аффинитарные числа, которые отсюда выводятся для некоторых элементарных тел.— *Mem. R. Accad. Sci. di Torino*, 1852 [2], t. 12, p. 39—122. *Ann. de Chim.*, 1852, t. 36, p. 96—102. *Bibl. Univ. Arch.*, 1851, t. 17, p. 314—321.
52. Mémoire sur les conséquences qu'on peut déduire des expériences de M. Regnault sur la loi de compressibilité des gaz.— Статья о следствиях, которые можно вывести из опытов Реньо, относящихся к закону сжимаемости газов.— *Mem. R. Accad. Sci. di Torino*, 1853 [2], t. 13, p. 171—242. *Ann. de Chim.*, 1853, t. 39, p. 140—162.
53. Opere scelte pubblicate dalla R. Accademia delle Scienze di Torino. Torino, UTET, 1911.— Избранные труды, изданные [Иоролевской] академией наук в Турине.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
I. Жизнь	7
II. Истоки молекулярной теории	26
III. Судьба гипотезы Авогадро	60
Основные веки в истории атомно-молекулярной теории	62
Почему взгляды Авогадро не были признаны свое- временно?	71
Авогадро о работах своих современников	78
.	85
IV. Работы по физике и теоретической химии	86
Электричество	92
Электрохимическая теория	102
Удельные теплоемкости	110
Тепловое расширение жидкостей	111
Зависимость давления паров и газов от температуры	113
Капиллярность	115
Атомные объемы	135
Химическая номенклатура	145
V. «Физика»	169
VI. Эпилог	177
Библиография трудов А. Авогадро	177

Георгий Владимирович Быков

Амедео Авогадро

Очерк жизни и деятельности

*Утверждено к печати Институтом истории естествознания
и техники Академии наук СССР*

Редактор Р. А. Баранова. Технический редактор В. И. Зудина

Сдано в набор 4/XI 69 г. Подписано к печати 29/V—1970 г
Формат 84×108¹/₃₂. Усл. печ. л. 9,66. Уч.-изд. л. 9,4. Тираж 3600 экз.
Тип. зак. 3069. Бумага № 2. Т-09435. Цена 56 коп.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука», Москва, Г-99, Шубинский пер.,

О П Е Ч А Т К И

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
7	5 св.	<i>Джув</i>	<i>Джуа</i>
8	7 св.	состоявших	состоявшим
21	23 св.	Кью	Кью
34	Таблица гра- фа 5, 11 св.	111	114
55	17 св.	C_2H_5O	C_2H_6O
71	5 св.	соответствующие	соответствие
180	5 св.	galazioni	relazioni
180	6 св.	dalle	delle
180	22 св.	le	de

Г. В. БЫКОВ

АМЕДЕО АВОГАДРО



АМЕДЕО
АВОГАДРО

Г. В. БЫКОВ

56 коп.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
· Н А У К А ·