



Ю. И. Соловьев

**Сванте
АРРЕНИУС**



НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ

Основана в 1961 г.

РЕДКОЛЛЕГИЯ СЕРИИ
И ИСТОРИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ
ИНСТИТУТА ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ АН СССР
ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ БИОГРАФИЙ ДЕЯТЕЛЕЙ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ:

*А. Т. Григорьян, В. И. Кузнецов, Б. В. Левшин, С. Р. Микулинский,
Д. В. Ознобишин, З. К. Соколовская (ученый секретарь),
В. Н. Сокольский, Ю. И. Соловьев,
А. С. Федоров (зам. председателя),
И. А. Федосеев (зам. председателя), А. П. Юшкевич,
А. Л. Яншин (председатель), М. Г. Ярошевский*

Ю. И. Соловьев

Сванте АРРЕНИУС

1859—1927

Ответственные редакторы:

академик **Н. Н. СЕМЕНОВ**

академик Латвийской Академии Наук
Я. П. СТРАДЫНЬ



МОСКВА

«НАУКА»

1990

ББК 24г

С51

УДК 92 С. Аррениус

Автор предисловия академик Н. Н. СЕМЕНОВ

Рецензенты: доктора химических наук
Г. П. ГЛАДЫШЕВ, Ю. Я. ФИАЛКОВ,

доктор психологических наук

М. Г. ЯРОШЕВСКИЙ

Редактор Н. Г. Явкина

Соловьев Ю. И.

С51 Сванте Аррениус: 1859—1927 / Отв. ред.

Н. Н. Семенов, Я. П. Страдынь. — М.: Наука, 1990. —

320 с., ил. — (Научно-биографическая серия).

ISBN 5-02-001467-2.

Книга посвящена жизни и деятельности выдающегося шведского ученого Сванте Аррениуса — создателя теории электролитической диссоциации, сыгравшей огромную роль в развитии естествознания. Современная химическая кинетика во многом обязана трудам С. Аррениуса. Ему принадлежат оригинальные идеи в области иммунохимии, астрофизики и космологии.

Книга предназначена для широкого круга читателей, интересующихся историей науки.

Solovyov Yu. I.

Svante Arrhenius. — Moscow: Nauka Publ., 1990. — 320 p., ill. — (Scientific and Biographical Series).

The book is devoted to life and scientific activity of the prominent Swedish scientist Svante Arrhenius. S. Arrhenius developed theoretical background of electrolytical dissociation, which played vital role in natural sciences. Modern chemical kinetics is in many aspects to be credited to works of S. Arrhenius. He also proposed original ideas in the fields of immunochemistry, astrophysics, and cosmology.

The book is intended for a wide readership interested in the history of science.

С $\frac{1401020000-158}{054(02)-90}$ 41-90ИП

ББК 24г

ISBN 5-02-001467-2

© Издательство «Наука», 1990

Предисловие Н. Н. Семенова*

Выдающийся шведский химик Сванте Август Аррениус относится к плеяде тех ученых, которые в конце прошлого и начале этого века заложили основы современной науки. Имя крупного деятеля науки всегда связано с чем-то очень определенным, с его основным вкладом в науку. Сванте Аррениусу мы обязаны замечательными открытиями, которые легли в основу современной физической химии. С его именем связано создание теории электролитической диссоциации и введение понятия энергии активации в учение о химических реакциях. Сейчас эти понятия кажутся простыми, само собой понятными, почти тривиальными. Но в свое время это были подлинно революционные идеи, внедрение которых в науку позволило уяснить ряд областей, ранее не понятных, и осветить и открыть некоторые новые области естествознания, которые вообще не были известны.

Современная химическая наука, и в частности химическая кинетика, т. е. учение о скоростях и механизме химических реакций, во многом обязана трудам Сванте Аррениуса и Якоба Вант-Гоффа. В трудах этих ученых сформулированы общие законы, определившие на многие годы работы следующих поколений физико-химиков. В их трудах можно найти мысли и указания, активные и по сей день. Одна из книг Аррениуса «Теории химии», с которой я познакомился еще в школьные годы, сыграла существенную роль в моей жизни. Свою книгу «Цепные

* В начале 1986 г., когда был подготовлен первый вариант этой книги, автор обратился к академику Н. Н. Семенову с просьбой быть ее ответственным редактором. Николай Николаевич не только любезно согласился быть ответственным редактором научной биографии С. Аррениуса, но и написал к ней предисловие. — *Примеч. автора.*

реакции», изданную в 1934 г., я посвятил памяти великих создателей физической химии Сванте Аррениусу и Якобу Вант-Гоффу. Они были моими заочными учителями. Я рад, что в нашей стране вышли и выходят научные биографии, посвященные гениям химической науки.

Новая книга профессора Ю. И. Соловьева о жизни и деятельности Сванте Аррениуса дает яркое представление о многогранном творчестве замечательного ученого.

Для специалистов-химиков и вообще для всех, кто захочет прочесть страницу из истории великих свершений в науке, должны представить интерес книги, рисующие жизнь и деятельность выдающихся ученых.

3 марта 1986 г.

Н. Селезнев

Предисловие автора

В историю мировой науки шведский физико-химик Сванте Аррениус вошел как классик естествознания. По гениальности мысли, по силе творческой интуиции, по широте охвата и разнообразию научных интересов, по настойчивости и уверенности в правильности своих идей С. Аррениус принадлежит к числу естествоиспытателей самого крупного масштаба. Созданная им теория электролитической диссоциации, вместе с осмотической теорией Вант-Гоффа, легла в основу физической химии, оформление которой в самостоятельную науку совпало по времени с появлением этих теорий.

Широкая программа научных исследований, порожденная теорией Аррениуса, раскрыла перед нами удивительный мир ионного состояния материи. Научная картина мира конца XIX в. во многом определялась трудами физиков и физико-химиков, среди которых С. Аррениус занимал одно из почетных мест.

Теория Аррениуса явилась исходным пунктом для многочисленных исследований в области электрохимии, ионных реакций в аналитической и неорганической химии. Во многом она обусловила появление координационной теории А. Вернера.

Теория электролитической диссоциации нашла приложение и в физиологии. Влияние ионов водорода на биологические реакции никогда не могло бы быть понято без теории Аррениуса; точно так же нельзя было бы понять такие явления, как распределение ионов, мембранное равновесие, природа окислительно-восстановительного потенциала.

Теория электролитической диссоциации распространила свое влияние и на биологическую физику. Созданная в этой области теория возбуждения была основана на представлениях о возбуждающей роли ионов.

В 1903 г. С. Аррениусу была присуждена Нобелевская премия «в признание выдающихся заслуг в развитии химии, достигнутых теорией электролитической диссоциации».

Вместе с Я. Вант-Гоффом С. Аррениус по праву считается одним из основоположников химической кинетики — учения о скоростях и механизме химических реакций. Аррениус впервые тесно связал химическую кинетику с энергетикой реагирующих молекул, что позволило ввести в химическую кинетику новое фундаментальное понятие — *энергия активации*.

Уравнение Аррениуса, объясняющее увеличение скорости химической реакции с повышением температуры, стало одним из наиболее широко применяемых уравнений в современной физической химии.

Подобно великим натуралистам прошлых времен, С. Аррениус включал в область своих научных интересов самые разнообразные проблемы естествознания. Его богатое воображение, подкрепленное обширным запасом знаний, искало взаимосвязей между совершенно различными областями. И как следствие, его оригинальные идеи касались пограничных наук — физической химии, геофизики, космической физики, иммунохимии. От мира ионов он мог перейти к миру планет, от изучения гидролиза сахаразы — к изучению сущности жизни и высказать при этом оригинальную идею переноса живого с одной планеты на другую силой светового давления. В 1907 г. Аррениус опубликовал свой труд «Имунохимия» — яркий пример вторжения физической химии в физиологию.

В своем автобиографическом очерке С. Аррениус писал: «Переживать и непосредственно участвовать в столь сильном развитии науки является самым большим счастьем, о котором только можно мечтать»¹.

Известный советский биолог Н. К. Кольцов в предисловии к переводу на русский язык книги С. Аррениуса «Количественные законы в биологической химии» (1925) представил читателям молодой Советской республики шведского ученого как одного «из замечательнейших натуралистов нашего времени», который «интересуется самыми разнообразными проблемами естествознания и в каждой из них показывает себя первоклассным специалистом»².

С. Аррениус был избран почетным членом университетов Бирмингема, Кембриджа, Эдинбурга, Грейфсвальда, Гронингена, Гейдельберга, Лейпцига, Оксфорда. В 1909 г.

¹ *Arrhenius S.* Aus meiner Jugendzeit. Leipzig, 1913. S. 18.

² *Аррениус С.* Количественные законы в биологической химии. М.; Л.: Госиздат, 1925. С. 3.

Московский университет, а в 1912 г. — Рижский политехнический институт избрали шведского ученого своим почетным доктором.

В 1925 г. С. Аррениус был избран иностранным почетным членом Академии наук СССР.

Всю свою сознательную жизнь С. Аррениус посвятил науке. Им написано около 200 различных статей, книг и брошюр. В научно-популярных работах Аррениус пропагандировал идею охраны природных богатств. Из этих книг и брошюр русскому читателю известны: «Химия и современная жизнь» (1924), «Проблемы физической и космической химии» (1925) и др. На страницах своих книг Аррениус выступал умелым пропагандистом химических знаний. Он возбуждал интерес широких народных масс к химии, которая, по убеждению ученого, «более чем какая-либо другая отрасль знания лежит в основе современной материальной культуры».

Как горячий сторонник творческого союза между учеными различных стран С. Аррениус активно выступал за мир, дружбу и развитие науки для блага всего человечества.

«Мы, вероятно, все убеждены, — писал С. Аррениус в январе 1915 г. в разгар первой мировой войны, — что наука, как и искусство, самые интернациональные и больше всего страдают от перерыва сношения.

Я никогда не прощу тем, которые вызвали эту ужасную войну»³.

В одной из своих книг, изданных вскоре после окончания войны, С. Аррениус писал:

«Если мы хотим теперь, после конца войны, с надеждой на успех участвовать в *мирном соревновании народов* (курсив мой. — Ю. С.), — мы должны заботиться об ускорении развития всех отраслей нашей промышленности, в особенности химической»⁴.

Увенчанный научными почестями всего мира, С. Аррениус не принял позы великого человека. Его добрая открытая улыбка и простота обхождения располагали к нему и короля Швеции, и почтальона, который каждый день приносил в дом ученого корреспонденцию из различных стран мира.

Великое и простое, доброе и мужественное сочеталось в характере этого замечательного человека.

³ Архив АН СССР. Ф. 343. Оп. 1. № 68.

⁴ Аррениус С. Химия и современная жизнь. Л.: НХТИ, 1924. С. 6.

В 1959 г. к 100-летию юбилею со дня рождения С. Аррениуса в нашей стране была опубликована биография ученого⁵. С тех пор прошло много лет. За это время автор собрал новые факты о жизни и научной деятельности Аррениуса.

В архиве С. Аррениуса в библиотеке Шведской Академии наук хранится эпистолярное наследие ученого, насчитывающее тысячи писем. Часть из этих писем я получил в свое время благодаря любезной помощи директора библиотеки, ныне покойного доктора Арне Хольмберга. Изучение переписки С. Аррениуса позволило выяснить многие детали, связанные с такими важными вопросами, как восприятие теории электролитической диссоциации различными учеными. Эти письма впервые позволили осветить научные связи Аррениуса с учеными разных стран. Многолетний опыт работы автора над научными биографиями ученых также помог новому видению научных свершений Аррениуса. Все это вместе взятое и побудило подготовить для «Научно-биографической серии» книгу о жизни и деятельности выдающегося ученого.

Автор приносит свою благодарность профессору Ю. Я. Филалову и кандидату химических наук А. Я. Кипнису за ценные замечания и пожелания, высказанные по тексту рукописи. Автор благодарен сотрудникам библиотеки Шведской Академии наук за предоставление материалов о выдвижении С. Аррениуса на Нобелевскую премию. Сердечно благодарю дочь С. Аррениуса Анну-Лизу Аррениус-Вольд за присланную мне фотографию Густава Аррениуса — отца ученого. За помощь, оказанную при подготовке рукописи к изданию, автор выражает благодарность И. П. Соловьевой.

Ю. И. Соловьев

⁵ Соловьев Ю. И., Фигуровский Н. А. Сванте Аррениус: 1859—1959. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 178 с.

Жизненный путь

В ночь с шестого на седьмое августа 1848 г. в Стокгольме скончался некоронованный король химии Якоб Берцелиус. Швеция была в трауре. Провожая в последний путь великого ученого, многие, оплакивая тяжелую утрату, думали, родится ли еще в Швеции ученый, слава которого будет равна славе Берцелиуса [1].

И кто мог предположить, что спустя всего лишь 11 лет, 19 февраля 1859 г., в Швеции, под Упсалой, в имении Вейк, в семье землемера Густава Аррениуса¹⁻² и Каролины Тюнберг родится сын, который в конце XIX в. возродит славу столицы Швеции как крупного международного центра химической мысли.

В 1898 г. на торжественном заседании, посвященном пятидесятилетию со дня смерти Я. Берцелиуса, один из учителей С. Аррениуса, профессор П. Т. Клеве сказал: «Плащ, упавший с плеч Берцелиуса, носит теперь Аррениус» [2].

Но вернемся в семью Густава Аррениуса. Можно понять радость отца, когда у него родился сын. Ему дали имя Сванте. 10 сентября 1860 г. родилась дочь Сигрид (Sigrid).

¹⁻² Фамилия *Аррениус* (Arrhenius) произошла от названия села Årena в приходе Мэлилла (Mälilla). Предки Сванте Августа Аррениуса издавна жили на хуторе Клевдала (Klövådala) в приходе Йереда (Iäreda). Здесь родился дядя ученого Иоганн Аррениус, известный ботаник, чьи работы оказали весьма сильное влияние на развитие сельского хозяйства в Швеции. Он был в течение многих лет секретарем Сельскохозяйственной академии в Стокгольме. На хуторе Клевдала родился и отец Сванте — Густав Аррениус (1813—1885). Вместе со своим братом Густав уехал (1820-е годы) в Упсалу, где окончил университет. Он был землемером, впоследствии — академическим смотрителем в Упсальском университете и одновременно — управляющим старым замком Вейк в провинции Уппланд (должность академического смотрителя давала небольшой доход).

Детство

Густав Аррениус, сам получив высшее образование, стремился дать высшее образование и своему любимому сыну. В начале 1860-х годов материальное положение отца улучшилось и он, оставив службу управляющего замком, уехал в Упсалу и посвятил себя целиком своей основной работе — работе землемера.

Детские и юношеские годы голубоглазого с белокурыми, как лен, волосами мальчика прошли в старинном университетском городе, расположенном на живописной реке Фюрис. Многие безмятежные дни своего детства провел Сванте на ее берегах.

С детских лет Сванте обнаруживает большие дарования. Он рано начал читать, а в шестилетнем возрасте уже помогал отцу в казначейских расчетах. Первым домашним учителем Сванте был студент-богослов, который своими наставлениями и строгостью вызвал в мальчике отвращение к религии на всю жизнь. Восьми лет Сванте поступил во второй класс одной из частных школ в Упсале, где сразу же был «зачислен» в вундеркинды. В школе Сванте учился совсем недолго: отец перевел его в реальную гимназию, где он впервые стал с большим интересом изучать физику и математику.

Студент Упсальского университета

Весной 1876 г., сдав в гимназии выпускные экзамены, Сванте Аррениус получает аттестат зрелости. Что дальше делать — раздумывать не пришлось: рядом был Упсальский университет — знаменитое старинное учебное заведение Швеции, основанное в 1474 г. В 1796 г. в Упсальский университет поступает учиться Я. Берцелиус. Ровно через 80 лет, в 1876 г., в Упсальский университет поступает Сванте Аррениус. Через год, в сентябре 1877 г., он становится свидетелем торжественного празднования 400-летнего юбилея Упсальского университета, на котором присутствовали многие иностранные гости. Среди всех выделялся Д. И. Менделеев, автор периодического закона и периодической системы химических элементов³.

³ Русская делегация состояла из представителей Петербургской Академии наук (Я. К. Грот, А. В. Гадолин), Петербургского университета (Д. И. Менделеев, Ю. Е. Янсон), Пулковской обсерватории (О. В. Струве), Харьковского университета (Лагермак), Дерптского университета (Мейер, Л. Шварц), Тифлисской метеорологической обсерватории (Мориц), Общества петербургских врачей (Берглинд).

На юбилейных торжествах (5 сентября) Д. И. Менделеев имел беседу с королем Швеции Оскаром Вторым. В Упсальском университете русский ученый с интересом осматривал химические лаборатории и аудитории, богатую коллекцию минералов, ботанический сад, библиотеку, насчитывающую 275 тысяч книг и 12 тысяч рукописей. Вернувшись в Петербург, Менделеев 15 сентября 1877 г. в газете «Голос» (№ 204) опубликовал заметку «По поводу 400-летия Упсальского университета», в которой живо обрисовал праздник шведской науки⁴.



Густав Аррениус —
отец ученого

«. . . не для того берусь я за перо тотчас по окончании юбилея, — писал Менделеев, — чтоб передать много приятных личных впечатлений или рассказывать об отношениях, существующих в Швеции между наукой и жизнью < . . . > потребность говорить определяется современным отношением между скандинавскими народами и русскими, между Швецией и Россией < . . . > Шведы и вообще скандинавские народы (датчане, норвежцы) — хорошие друзья русского народа < . . . > За успехами науки в России они следят со вниманием, которое редко встретишь в других частях Европы» [3, с. 327—328].

Для нас особенно ценным являются слова Д. И. Менделеева о том, что профессор П. Т. Клеве⁵ познакомил его «со многими молодыми химиками, своими учениками. В разговоре с ними я был удивлен и польщен тем интересом и тем полным знакомством с моими работами, которые

⁴ Академик Петербургской Академии наук Я. К. Грот также оставил интересные воспоминания о 400-летнем юбилее Упсальского университета. См.: *Грот Я. К. Воспоминания о четырехсотлетнем юбилее Упсальского университета // Приложение к ХХХI тому Записок имп. Академии наук, 1877. С. 1—67.*

⁵ Пер Теодор К л е в е (1840—1905), шведский химик и минералог, с 1874 г. профессор химии Упсальского университета. Крупный специалист в области химии редкоземельных элементов; доказал идентичность открытого в 1879 г. Л. Ф. Нильсоном скандия и предсказанного Д. И. Менделеевым «экабора». Открыл химические элементы гольмий и тулий (1879). Член Шведской Академии наук.

они показали. Впоследствии это объяснилось. Мне говорили, что профессор Клеве, в прошлом году (т. е. в 1876. — Ю. С.), на лекциях особенно долго остановился на изложении некоторых русских исследований» [3, с. 329].

Видел ли С. Аррениус во время юбилейных торжеств Д. И. Менделеева, мы не знаем. Но мы знаем (из воспоминаний С. Аррениуса), что уже в то время, т. е. в 1876—1877 гг., студенты Упсальского университета «кое-что говорили» о периодической системе Менделеева. Мы увидим далее, что научное творчество самого Аррениуса близко соприкоснется с творчеством Менделеева. Но это будет позже, а пока студент весело жил, участвовал в традиционных студенческих пирушках и в то же время думал о том, что не за горами государственные экзамены по физике, математике и химии.

Из естественных наук, преподававшихся в университете, своей специальностью С. Аррениус выбрал физику. Именно в этой области ему хотелось выполнить самостоятельные экспериментальные исследования и на их основе подготовить диссертацию и получить доцентуру в родном университете. Планы были хорошие, но реализовать их в университете не удалось. Обстановка на кафедре физики «испарилась» все надежды и закрыла доступ в лабораторию. «С физикой, которая была моим основным предметом, — вспоминал Аррениус, — дело обстояло совсем плохо. Достижения А. Й. Ангстрема⁶ в развитии спектрального анализа привели к тому, что вся физика была подавлена господством этой мощной дисциплины. В Упсале, кроме обычных упражнений к подготовительным экзаменам, не было никаких возможностей для практических работ по физике.

Открыто говорилось, что профессор не желает, чтобы росли настоящие ученые-физики» [4, с. 1].

В те годы кафедру физики занимал профессор физики Т. Р. Талэн (1827—1905), специалист в области спектрального анализа. Он был безупречный экспериментатор, хороший лектор, но эгоистичный человек. Профессор не скрывал своего отрицательного отношения к тем студентам-«выскачкам», кто изъявлял желание вести самостоятельные экспериментальные работы в физической лабора-

⁶ Речь идет о работах Андерса Йонаса Ангстрема (1814—1874), известного шведского физика и астронома, одного из основоположников спектроскопии. В 1858—1870 гг. — профессор Упсальского университета.

тории университета. К таким «высочкам» Талён причислял и С. Аррениуса, талант которого раздражал его многие годы. Мы увидим далее, как Талён потратил немало своих сил, чтобы помешать научной карьере Аррениуса. Хотя это ему иногда и удавалось сделать, но в конце концов он был повержен славой своего бывшего студента.

Вернемся, однако, в то время, когда весной 1881 г. С. Аррениус успешно сдал экзамены и получил диплом Упсальского университета.

Годы, проведенные в университете, много дали способному юноше. Он в совершенстве овладел тремя иностранными языками (немецким, французским и английским), свободно пользовался высшей математикой и уверенно разбирался в современных проблемах физики и химии. В библиотеке университета он научился работать с научной литературой. Все это вместе взятое подготовило двадцатидвухлетнего Сванте Аррениуса к самостоятельной научной работе. Надо было только решить, где это можно осуществить. Уже на последнем курсе Аррениусу стало ясно, что в Упсальском университете ему не будет предоставлена такая возможность. Поэтому, посоветовавшись с родителями и друзьями, С. Аррениус решает после летнего отдыха ехать в Стокгольм и попытаться там осуществить свою мечту — начать самостоятельные исследования.

Становление ученого

В сентябре 1881 г. С. Аррениус прощается с родным городом и едет в Стокгольм. Столица Швеции встретила его осенней красотой. В парке Берцелиуса у памятника великого шведского химика лежали опавшие кленовые листья. Юноша из Упсалы направился в Физический институт Шведской Королевской Академии наук, где его «с распростертыми объятиями» принял руководитель института Э. Эдлунд⁷ и предложил ему работать в своей лаборатории. Эдлунд, специалист в области изучения электричества, в то время занимался исследованием электрических разрядов в газах, и С. Аррениуса он сделал своим помощником в проведении именно таких опытов. Манера работы молодого ученого очень понравилась ру-

⁷ Эрик Эдлунд (1819—1888), шведский физик, член Шведской Академии наук. Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (с 1870 г.).

ководителю, и он охотно предоставил ему все вспомогательные средства и открыл перед ним кабинеты Академии наук для проведения «электрических» исследований.

Зимой 1882/83 г. «добрейший старый профессор» разрешил С. Аррениусу перейти к самостоятельным исследованиям *электропроводности сильно разбавленных растворов электролитов*. Почему именно это направление исследований привлекло внимание молодого ученого?

С. Аррениус хорошо помнил лекцию своего учителя профессора П. Т. Клеве, в которой он обратил внимание на то, что невозможно определить молекулярный вес таких веществ, которые не могут переходить в газообразное состояние⁸. В Стокгольме, работая у Э. Эдлунда, Аррениус вспомнил эту нерешенную проблему в химии и с юношеской смелостью взялся ее решать. «Я предположил, — вспоминает Аррениус, — что определение электропроводности солей в растворах, содержащих, наряду с водою, большое число посторонних непроводников, может дать представление о молекулярном весе (исходя из принципа, что сопротивление электролитического раствора тем больше, чем больше молекулярный вес растворителя)» (цит. по [6, с. 155]).

Из исследований Р. Э. Ленца⁹ по электропроводности растворов С. Аррениус знал, что электропроводность солей уменьшается в следующем порядке: водные растворы > спиртовые растворы > эфиры. Отсюда напрашивался вывод, что сопротивление раствора растет по мере роста молекулярного веса растворителя, так как молекулярные веса воды, спирта и эфира находятся в соотношении 18 : 46 : 74. Именно здесь Аррениус питал надежды найти, на основе изучения электропроводности, способ определе-

⁸ Следует отметить, что еще в 1863 г. в своем учебном руководстве по органической химии Д. И. Менделеев отмечал: «Неорганическая химия в настоящее время медленно движется вперед, между прочим именно потому, что большинство неорганических соединений не переходит в пары, и потому мы не имеем простых путей для определения веса их частиц (т. е. молекулярного веса. — Ю. С.)» [5, с. 50—51].

⁹ Роберт Эмильевич Л е н ц (1833—1903), русский физик; сын известного русского физика академика Э. Х. Ленца. Окончил физико-математический факультет Петербургского университета (1855). С 1862 по 1889 г. — профессор физики Петербургского технологического института, в лабораториях которого в 1876—1884 гг. выполнил свои исследования по электропроводности растворов.

ния молекулярного состава вещества, не переходящего в газообразное состояние.

Такова была исходная идея намеченной работы. Но полученные экспериментальные данные по электропроводности растворов электролитов меняют первоначальные планы С. Аррениуса. Он теряет интерес к проблеме определения молекулярного веса растворенного неэлектролита и переключает свое внимание на изучение *состояния молекулы электролита в растворе*. Именно с этого момента, когда Аррениус изменил свою программу исследований, он сделал первый шаг в ту пограничную область науки, изучение которой приведет его к созданию теории электролитической диссоциации.

Защита докторской диссертации

В 1884 г. С. Аррениус представил в Упсальский университет докторскую диссертацию «Исследования гальванической проводимости электролитов» [7], в которой изложил результаты своих экспериментальных исследований и выводы, вытекающие из них. Аррениус поделился своими успехами с профессором П. Т. Клеве. «Я сказал Клеве о том, — вспоминал Аррениус, — что установил новую теорию химического действия электролитов». «Это же прямо замечательно», — ответил он высокомерно-иронически, показывая мне, что считает ниже своего достоинства вникать в такие смехотворные рассуждения¹⁰

Живой интерес ко мне со стороны Эдлунда не принес мне никакой пользы, скорее, может быть, наоборот. Один мой родственник, близко знавший одного из профессоров медицины, рассказывал мне как-то с его слов, что среди профессоров философского факультета было предreshено, независимо от результатов защиты диссертации, дать мне такой отзыв, который закроет для меня академическую карьеру» [4, с. 2—3].

Так и случилось. Защита диссертации, состоявшаяся 26 мая 1884 г., была продолжительной. Оппонентами выступали доцент химии А. Г. Экстранд, физики С. Мебиус и С. А. Линдаген. С большим волнением Аррениус ждал оценки своей диссертации: он ведь знал, что влиятельные профессора П. Т. Клеве и Т. Р. Тален отнеслись недоверчиво к его «выдумкам». Но, не найдя повода откло-

¹⁰ Почти через 20 лет, в 1903 г., П. Т. Клеве поздравит С. Аррениуса с присуждением ему Нобелевской премии по химии. — Ю. С.

нить диссертацию, они, после долгих обсуждений, присудили, хотя и не очень охотно, искомую степень, и «когда лавровый венок был возложен на его голову, выстрел из пушки снаружи салютовал появлению нового доктора философии» [8, с. 40].

Хотя С. Аррениус и получил степень доктора, однако ему было отказано в должности доцента по физике в Упсальском университете. Для получения этой должности требовалась оценка «*cum laude*» («с похвалой») как в отношении самой работы, так и в отношении ее защиты. Однако диссертация получила оценку «*non sine laude*» («не без похвалы»), которая и закрыла Аррениусу дорогу в доцентуру. Видимо, Упсальский университет не хотел скомпрометировать себя официальным приглашением в свои стены автора «сумасшедших» идей.

Профессор химии Стокгольмского университета Свен Отто Петтерсон в связи с этим писал: «Упсальский университет это сочинение оценил „*non sine laude*“, — это было осторожно, но очень несправедливо. Из чистой осторожности можно совершить ошибку. В сочинении Аррениуса имеется отдельная глава («Открытие связи между проводимостью и скоростью реакций»), за одну которую можно было дать наивысшую оценку» (цит. по [9, с. 109]).

Но такое отношение к диссертации не обескуражило С. Аррениуса. Он не собирался отказываться от надежд посвятить себя исследовательской работе. Несколько экземпляров своей диссертации он послал самым авторитетным в то время ученым: Р. Клаузиусу, Я. Вант-Гоффу, В. Оствальду и Л. Мейеру¹¹. «Эти знаменитые люди, — писал Аррениус, — с которыми не могли сравниться даже приблизительно мои упсальские учителя, прислали мне такие ответы, как будто я был их коллегой, а не желторотым школьником. Особенно приветлив был Оствальд» [4, с. 3].

¹¹ В письме от 19 июня 1884 г. Л. Мейер писал С. Аррениусу: «Дорогой доктор, приношу Вам искреннюю благодарность за любезно присланные Вами работы на очень для меня интересную тему. Я займусь их подробным изучением, поскольку свободное время, остающееся у меня от ежедневных лабораторных занятий, мне это позволит. Каждый шаг вперед в разрабатываемой Вами области кажется мне вдвойне ценным, потому что именно здесь лежат самые большие трудности. Меня очень радует, что мы, как Вы мне сообщаете, хотя и работаем независимо друг от друга, но часто приходим к одним и тем же результатам. . . Преданный Вам Лотар Мейер» [10].

Вильгельм Оствальд¹², профессор химии Рижского политехникума, занимался в то время разработкой физико-химических проблем и был известен как автор оригинальных исследований, посвященных изучению химического сродства. С. Аррениус знал эти работы и поэтому послал Оствальду свою диссертацию. В сопроводительном письме от 15 июня 1884 г. Аррениус писал Оствальду: «Высокоуважаемый господин профессор!

Сим имею честь послать Вам экземпляр моей статьи „Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes“. Эта работа в своей второй части содержит теорию химического процесса между электролитами, т. е. солями и аналогичными телами, построенную, как мне кажется, на верных основаниях. Эта теория была выдвинута до того, как я познакомился с Вашими чрезвычайно ценными работами о химическом действии масс, и только тогда, когда были определены самые главные моменты, я испытал большое удовлетворение, увидев, что мои умозрительные рассуждения подтверждаются Вашими работами. . . Это дало мне возможность намного расширить и обогатить мою статью, как Вы, вероятно, увидите с первого взгляда. При таких обстоятельствах Вы, может быть, не удивитесь тому, что для меня было бы большим поощрением в моей работе, если Вы сообразоволяете уделить некоторое внимание моим теоретическим рассуждениям, тем более, что Вы являетесь единственным известным мне автором, который подвергнул прежние теории экспериментальной проверке, совершенно свободной от предубеждений. Как Вы это уже ранее знали и видите из прилагаемого оттиска статьи¹³ «Сообщений Немецкого химического общества», большинству химиков, к сожалению, такое рассмотрение совсем чуждо. И поэтому благоприятный отзыв с Вашей

¹² Вильгельм Фридрих Оствальд (1853—1932), немецкий физико-химик. Родился в Риге. Окончил Дерптский университет (1875), в котором в 1877 г. защитил магистерскую диссертацию «Объемно-химическое изучение сродства». В 1878 г. присуждена степень доктора химии. С 1881 по 1887 г. — профессор химии Рижского политехникума. Член многих академий наук и научных обществ. Иностраннный член-корреспондент Петербургской Академии наук (с 1896 г.). Лауреат Нобелевской премии (1909). О жизни и деятельности В. Оствальда см. [11].

¹³ Речь идет о статье С. Аррениуса «О законности гипотезы Клаузиуса—Вильямсона», опубликованной в 1884 г. [13]. — Ю. С.



Вильгельм Оствальд

В. Оствальду основную суть своих экспериментальных исследований и те выводы, которые из них следовали [12, с. 4—6].

Ознакомившись подробно с работой С. Аррениуса, В. Оствальд понял, что она содержит принципиально новые идеи, которые могут оказать большое влияние на развитие электрохимии и теории растворов. Особенно сильное впечатление оставил вывод о том, что «химически активные молекулы равнозначны электрически активным и поэтому электропроводность кислот может считаться мерилем их крепости». Именно в этом выводе Оствальд видел ответ на давно интересующий его вопрос. Еще в Дерпте (1884—1885) Оствальд начал исследования центральной в то время проблемы, занимавшей его многие годы, — проблемы химического средства.

В 1876—1880 гг. В. Оствальд опубликовал серию исследований, посвященных изучению изменения объема при смешении растворов различных щелочей, кислот и солей. Ученый пришел к выводу, что те небольшие изменения объемов, которые происходят при насыщении растворенных кислот основаниями, дают возможность судить об относительном средстве кислот и оснований. Для определения «жадности» кислот Оствальд смешивал эквивалентные количества двух кислот и одного основания. Отношение

стороны, учитывая, что в таких делах Вы являетесь всеми признанным авторитетом, имел бы для меня чрезвычайно большое значение. В Ваших работах ясно виден Ваш интерес к развитию химической науки на надежном теоретическом основании, и, ссылаясь на это, я прошу Вашего снисхождения в том, что я отнял у Вас драгоценное время. Остаюсь, высокоуважаемый господин профессор, с глубочайшим уважением Ваш, полностью преданный Вам, д-р Сванте Аррениус» [12, с. 3].

В следующем письме от 28 июня 1884 г. С. Аррениус подробно изложил

между двумя образовавшимися солями и выражало относительную «жадность» обеих кислот.

Для определения относительной силы кислот В. Оствальд изучал также каталитическое влияние различных кислот на такие реакции, как инверсия сахаров, омыление сложных эфиров, превращение ацетамида в уксусоаммиачную соль и др. Полученные экспериментальные данные убедили Оствальда, что каталитическая способность кислот может служить удобной мерой их относительной силы. Иными словами, существует пропорциональность между каталитическим действием кислоты и ее силой. Объяснить причину этой пропорциональности Оствальд, однако, не мог.

Какое же решение этой важнейшей проблемы химии нашел В. Оствальд в диссертации С. Аррениуса? Его прежде всего поразила связь, которую установил молодой шведский ученый между электропроводностью кислоты и ее силой. Оказалось, что если расположить кислоты в порядке их относительной силы, то они расположатся также в порядке электропроводности их эквивалентных растворов. Особое внимание Оствальда привлекли следующие сравнительные данные, приведенные Аррениусом:

| Кислота | Константа скорости | Электропроводность |
|-----------|--------------------|--------------------|
| Азотная | 96 | 99,6 |
| Серная | 54 | 65,1 |
| Щавелевая | 18 | 19,7 |
| Уксусная | 0,4 | 0,4 |

Этот несомненный параллелизм удивлял и требовал объяснения, которое и дал С. Аррениус. Его вывод о том, что «при химическом процессе, когда основание (или кислота) действует на другое тело (например, этилацетат), при прочих равных условиях скорость химической реакции пропорциональна количеству ОН-ионов (для основания) и Н-ионов (для кислоты)», произвел на В. Оствальда впечатление разорвавшейся бомбы в старом мире химического мышления.

Для В. Оствальда совершенно неожиданным оказалось утверждение С. Аррениуса, что свойства кислот обусловлены ионами водорода, от количества которых зависят их сила и электропроводность.

Степень диссоциации кислот, следовательно, выражает меру их химической активности. Так гениально просто был дан ответ на вопрос, волновавший химиков многие

годы. Вникая в суть рассуждений С. Аррениуса, В. Оствальд, наконец, понял («пелена упала с глаз»), почему последовательность различных кислот в ряду их «жадности» совпадала с их электропроводностью. В своей автобиографии Оствальд вспоминал: «Я никогда в жизни не забуду того дня, когда я впервые узнал имя Аррениуса. В тот день — это было в июне 1884 г. — у меня одновременно появились: жестокая зубная боль, новорожденная дочка и статья Аррениуса под заглавием „Исследования по гальванической проводимости“. Это было слишком много, чтобы сразу со всем справиться, и у меня была лихорадочная ночь и дурные сны. . . Статья причиняла мне головную боль и вызвала не одну бессонную ночь, что для меня тогда было большой редкостью. То, что было написано в работе, настолько было отлично от привычного и известного, что я сначала был склонен все в целом принять за бессмыслицу. Но затем я встретил несколько вычислений, очевидно, очень молодого автора, которые касались величин сродства кислот и привели его к результатам, хорошо совпадавшим с теми, к которым я пришел совсем другим путем¹⁴. И наконец, я мог убедиться в том, что большая проблема сродства между кислотами и основаниями, которой я предполагал посвятить почти всю свою жизнь, была решена» [14, с. 216].

Ключи от «заколдованного сада» — учения о химическом сродстве — оказались в руках С. Аррениуса, с чем В. Оствальд его искренне поздравил.

Получив от В. Оствальда доброжелательный ответ, С. Аррениус 3 августа 1884 г. посылает в Ригу повое письмо:

¹⁴ В июле 1884 г. В. Оствальд опубликовал исследование, в котором доказывал, что имеет место полная пропорциональность между электропроводностью исследованных им 34 кислот и скоростью реакций как при инверсии тростникового сахара, так и при катализе гидролиза метилацетата в присутствии этих же кислот [15].

Спустя много лет, когда В. Оствальд писал книгу «Эволюция основных проблем химии», он отметил, что «. . . в истории наук редки были такие случаи, когда бы опыт и теория, возникшие совершенно независимо друг от друга, так хорошо и точно согласовались, как это было здесь. Такие результаты могли, действительно, заставить поверить неверующего, и число химиков, решавшихся увидеть в этих исследованиях не „теоретическую“ гимнастику ума просто, а действительный и к тому же значительный, основанный на опыте, вклад в науку, возрастало с каждым днем» [15а, с. 188—189]. — Ю. С.

«Высокоуважаемый господин профессор!

Ваше последнее любезное письмо мне доставило много радости, особенно благодаря хорошему согласованию, имеющему место между скоростью инверсии и проводимостью. Побуждаемый в основном Вашим ободряющим письмом, я теперь принял решение как можно скорее опять приступить к моим электрохимическим исследованиям. Я предполагаю при этом действовать следующим образом. Сначала я поеду на собрание естествоиспытателей в Магдебург, а после этого проведу более длительное время за границей, чтобы правильно разобраться в соответствующих дисциплинах.

Поэтому я предполагаю, если Вы не возражаете, пробыть некоторое время в Риге под Вашим как теоретическим, так и практическим руководством. Я надеюсь, что смогу в это время провести также некоторые исследования по химической динамике. После этого я намерен посетить Кольрауша в Вюрцбурге, Видемана в Лейпциге, и, может быть, еще кого-нибудь. И тогда я примерно через год вернусь домой, чтобы все силы отдать большому делу, а именно электропроводности, и исследовать скорость реакции наряду с аналогичными предметами как важнейших неорганических, так и органических тел» [12, с. 7].

Однако серьезная болезнь отца нарушила эти планы¹⁵. Получилось так, что не С. Аррениус поехал к В. Оствальду, а сам Оствальд решил приехать в Упсалу, чтобы лично познакомиться с автором новой фундаментальной идеи в науке.

В один из августовских дней 1884 г. в Упсале появился молодежавый белокурый иностранец с тонкими чертами лица. Скоро все узнали, что из Риги к С. Аррениусу приехал профессор В. Оствальд, что привело в смущение упсальских «маленьких пап», как иронически называл Аррениус упсальских профессоров.

«В первый вечер в Упсале, — вспоминал С. Аррениус, — мы пили знаменитый шведский пунш, и на Оствальда в почтительном отдалении благоговейно смотрели студенты, оставшиеся на каникулы в университетском городе. . . Музыка в кафе играла студенческие песни. . . Настроение поднималось чуть ли не до небес на золотых волнах пунша. Все это казалось какой-то сказкой из „Тысячи и одной ночи“» [4, с. 5—6].

¹⁵ 5 апреля 1885 г. Густав Аррениус скончался.

Но это была быль, похожая на сказку. В. Оствальд не только решительно высказался в самых лестных выражениях в пользу идей С. Аррениуса, но и предложил ему доцентуру в Риге, что заставило «стариков» поколебаться в своем прежнем решении. Под влиянием Оствальда в конце 1884 г. в Упсальском университете была учреждена доцентура по физической химии, которая до этого официально не признавалась как научная специальность. Эта доцентура и была предоставлена Аррениусу.

То была явная победа, особенно если учитывать, что доводы В. Оствальда в пользу новых идей С. Аррениуса принимались весьма скептически.

Много лет спустя В. Оствальд так вспоминал свой визит в Упсалу: «После того как я осмотрел музеи Стокгольма и наслаждался его природными данными, которые делают его одним из красивейших городов Европы, я отправился дальше в Упсалу, где меня ожидал Аррениус.

Чтобы мы смогли узнать друг друга, Аррениус шел навстречу прибывающему поезду, держа в руке, как знамя, оттиск моей только что опубликованной статьи, который я ему выслал.

Личная встреча сразу же показала сильное взаимное влечение. Она стала основой для дружбы, которая остается непоколебленной до сих пор.

Конечно, нам хотелось бы о многом поговорить. Я должен был жить у него, и мы строили далеко идущие планы о совместной разработке обширных областей науки, которые были открыты перед нами.

Первый вечер мы провели в кафе, расположенном в саду; когда солнце зашло, кельнер принес нам фетровые одеяла, чтобы укрыться от холодного вечернего тумана. Время от времени Аррениус приветствовал кивком головы или пылким пожатием руки молодые люди. Это были, как он сказал мне позже, его соученики, желавшие ему счастья в связи с необычайным вниманием со стороны иностранного ординарного профессора, имеющего имя в науке, который прибыл ради него в Упсалу и общался на равных с ним. Так как он добивался звания приват-доцента на основе той работы, ради которой я прибыл сюда, у него возникли трудности относительно содержания заявления. Ранее у него было столкновение с физиком Талёном, мрачный и неприветливый нрав которого мне пришлось позже испытать на себе. Это был, впрочем, единственный швед в своем роде, которого я только знал;

суммируя в остальном свои сведения о шведах, я должен отнести их к наиболее любезным среди различных наций, с которыми мне пришлось общаться. Тален не разрешил Аррениусу работать в физическом институте, либо создать такие условия для работы, что Аррениус отправился в Стокгольм к академику Эдлунду, лаборатория которого располагалась в том же помещении, где в свое время проводил исследования Берцелиус. Я посетил его позднее там вместе с Аррениусом и увидел маленького, горбатого, странного человечка, глаза которого излучали сердечную доброту. Он показал мне остатки препаратов и оборудования Берцелиуса, которые весьма беспорядочно были распаханы по некоторым шкафам. С особым благоговением осматривал я весы Берцелиуса, с помощью которых он произвел точные измерения и, к своему удивлению, обнаружил весьма примитивный прибор, который уже в то время не требовал больших усилий от новичка. Мне стало совершенно ясно, как мало зависит от прибора и как много от человека, который на нем работает. Заимствованная из скудного детства склонность обходиться простейшими вспомогательными средствами получила подкрепление благодаря пережитому впечатлению. . .

Из этих дней я вспоминаю еще поездку к монастырю Ско, месту исторических экскурсий. Больше, чем старинное оружие и мебель прошедших дней, нас занимали планы на будущее. Мы пришли к одному, что Аррениус как можно скорее должен приехать в Ригу, с тем чтобы мы, объединив усилия, могли работать над дальнейшим объяснением общей проблемы. Для этого требовалась вакансия на замещение должности преподавателя и получение стипендии от Академии наук. Все имевшиеся трудности благодаря моему личному присутствию в Упсале могли быть вскоре преодолены. Аррениус написал мне позднее: без твоего тогдашнего визита ничего бы не вышло» [14, с. 221—224].

Из Упсалы В. Оствальд и С. Аррениус вместе поехали в Магдебург на Съезд немецких естествоиспытателей и врачей. Здесь Оствальд выступил с докладом «К учению о химическом средстве», а Аррениус познакомился со многими видными немецкими учеными.

Вернувшись в Упсалу в конце сентября, С. Аррениус приступил к работе в Университете. Он прекрасно сознавал, что, до того как будет проведено основательное экспериментальное исследование, открыто говорить о правомерности гипотезы о диссоциации электролита в растворе

преждевременно. В Упсале у Аррениуса не было условий проводить подобные эксперименты. Поэтому он ждал счастливой возможности поехать в Европу, где в лабораториях известных ученых намеревался выполнить эксперименты, направленные на утверждение гипотезы о диссоциации электролита в растворе.

Опыты в этом направлении, как считал С. Аррениус, многое обещают в чисто физическом отношении, хотя освещение их с химической стороны делает их вдвойне интересными.

Годы работы в европейских лабораториях

Благоприятные отзывы о докторской диссертации С. Аррениуса ведущих европейских химиков и физиков дали основание Э. Эдлунду просить Шведскую Академию наук предоставить Аррениусу стипендию (4500 шведских крон) на заграничную командировку для продолжения его физико-химических исследований. Молодой ученый составил программу своих работ в европейских лабораториях. Первоначальные планы его были таковы: «Вероятно, числа 23 февраля поеду на пароходе-экспрессе в Финляндию, — писал С. Аррениус В. Оствальду 15 декабря 1885 г. — Дело в том, что в этот день едет и русский астроном Жданов, с которым я хорошо знаком, и мы будем с ним спутниками. Несколько дней я останусь в Гельсингфорсе, где у меня много знакомых, и потом посетю в Петербурге Ленца, Богуского, Кааяндера, Менделеева и Меншуткина. Это тоже потребует нескольких дней. Оттуда я поеду в Ригу, куда я, таким образом, надеюсь прибыть примерно в середине марта. Там я в соответствии с планом поездки останусь примерно на 5-месяцев и потом посетю немецкие и голландские города, главным образом для того, чтобы работать под руководством Кольрауша и Вант-Гоффа» [12, с. 19].

В декабре 1885 г. С. Аррениус написал письма Р. Ленцу в Петербург, В. Оствальду в Ригу, Ф. Кольраушу в Вюрцбург с просьбой разрешить ему работать в их лабораториях. Все ученые, к кому обратился Аррениус, любезно согласились предоставить молодому шведскому исследователю свои лаборатории. 3 февраля 1886 г. Аррениус получил следующий ответ В. Оствальда:

«Дорогой друг!

Я чрезвычайно радуюсь нашей совместной работе. Какие приборы Вам нужны? Было бы хорошо, если бы Вы вскоре

мне это сообщили, чтобы я мог добыть то, чего недостает» [12, с. 21].

В письме от 25 февраля 1886 г. С. Аррениус сообщал В. Оствальду: «. . . Кольрауш также обрадовал меня очень любезным письмом, так что я надеюсь на прекрасные условия для работы и в Риге, и в Вюрцбурге <. . .> Я не могу определенно сказать, когда я поеду в Ригу, потому что точно не знаю, как надолго я задержусь в Петербурге, где Р. Ленц занимается „электролитическим делом“. Он будет решать, сколько дней я пробуду у него, чтобы иметь возможность более подробно наблюдать за его опытами. Я выеду из Петербурга тогда, когда я, конечно, изучу это дело, а Вас окончательно уведомя, когда меня встречать в Риге» [12, с. 22].

В Петербурге, как мы уже знаем, С. Аррениус хотел лично познакомиться с Д. И. Менделеевым, Н. А. Меншуткиным, Н. Н. Каяндером, чьи работы он хорошо знал.

Но поездка в Петербург не состоялась.

В Рижском политехникуме

В марте 1886 г. С. Аррениус выехал в Ригу, где в химической лаборатории Рижского политехникума, руководимой В. Оствальдом, намечал выполнить серию исследований в области растворов.

В. Оствальд встретил С. Аррениуса как друга, гостеприимно и радушно. Ему была отведена отдельная комната, где все было приготовлено для физико-химических исследований. В. Оствальд вспоминал: «Между тем подошло время, когда Аррениус, после улаживания своих домашних дел, как было договорено, смог приехать в Ригу. Он прибыл туда в начале 1886 года, и мы насладились полностью счастьем совместных исследований. Мы сочли целесообразным разделить работу. Ему были еще мало известны разработанные мною методы физико-химических исследований, поэтому он изучил отдельные проблемы, позволявшие использовать эти методы: скорость реакции, проводимость, внутреннее трение» [14, с. 234].

«Дело очень быстро шло вперед, — вспоминал С. Аррениус. — Методы работы, как обычно в новых областях, были весьма просты <. . .> Вообще в Политехникуме работали очень усердно, рассеивающих моментов было очень мало, всем сообщалась радость работы, одушевлявшаяся Оствальдом. Лишь в одном пункте мы втайне не подчинились уважаемому руководителю лаборатории; он ненави-

дел табак, тогда как все студенты курили в лаборатории сигареты, что было строжайше запрещено. Когда входил шеф, все сигареты летели в ящики, а студенты пускали немного сероводорода или иного сильно пахнувшего газа, чтобы заглушить табачный дым. Но, несмотря на все уловки, некоторые грешники оказывались пойманными и их без сожаления передавали лабораторной „полиции“, которая взыскивала соответствующий денежный штраф. „Я, серьезно, не видел ни одного сколько-нибудь выдающегося химика, который бы курил“, — говорил Оствальд. . . Однажды случилось так, что Оствальд некоторое время не мог приходить в лабораторию, где я работал в отдельной комнате. Я воспользовался отсутствием шефа и нет-нет да и освежался сигарой. Когда он снова появился, то проворчал: „Вы дымите, как паровоз“, но я не был передан строгой лабораторной „полиции“. Кстати, я был единственным иностранцем, приехавшим в лабораторию Оствальда для чисто научной работы» [4, с. 10—11].

В химической лаборатории Рижского политехникума С. Аррениус начал исследовать зависимость электропроводности раствора от внутреннего трения растворителя. Исследования этой зависимости привели ученого к заключению, что сопротивление раствора электролита возрастает с увеличением внутреннего трения или молекулярного веса растворителя. Специально для этих исследований В. Оствальд создал новый вискозиметр. «В памятных мне и любимых лабораториях Политехникума я вместе с В. Оствальдом проводил исследования, которые остались моими любимыми духовными детьми», — писал впоследствии Аррениус [16, с. 262].

В августе 1886 г. В. Оствальд и С. Аррениус отправились в Берлин и в его окрестностях вместе провели каникулы, затем Оствальд вернулся в Ригу, а Аррениус поехал в Вюрцбург к Ф. Кольраушу¹⁶, «великому мастеру по определению электропроводности».

¹⁶ Фридрих Вильгельм Георг К о л ь р а у ш (1840—1910), немецкий физик. В 1875—1883 гг. выполнил капитальные исследования, посвященные электропроводности водных растворов солей и кислот различной концентрации. В 1870 г. издал «Учебник практической физики», получивший широкую известность в физических лабораториях различных стран. В Германии вышло несколько изданий этого учебника; он был переведен на английский и другие языки. По «Кольраушу» учился и С. Аррениус. В 1875—1888 гг. — профессор Вюрцбургского университета. Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (с 1894 г.).

Весь зимний семестр 1886/87 г. С. Аррениус провел в Вюрцбурге, продолжая изучать внутреннее трение разбавленных растворов. Здесь он познакомился с молодым талантливым немецким ученым В. Нернстом¹⁷, который в то время писал свою докторскую диссертацию по физике.

20 января 1887 г. С. Аррениус писал В. Оствальду из Вюрцбурга, что собирается поехать в Грац к Л. Больцману¹⁸ — «великому теоретику», с надеждой получить хотя бы «одну часть его блестящих идей» [12, с. 30]. «От Больцмана в Граце я получил очень приветливое письмо, он говорит о теоретических предметах (помимо прочего, он очень интересуется капельными электродами), и надеюсь, что смогу от него получить очень много идей» [12, с. 32].

В Грац С. Аррениус выехал в апреле 1887 г. вместе с В. Нернстом. Приехал сюда и В. Оствальд, который сообщил, что осенью 1887 г. переезжает из Риги в Лейпциг, чтобы занять кафедру физической химии в Лейпцигском университете, основанную в 1872 г. По совету С. Аррениуса, в качестве ассистента на кафедре физической химии В. Оствальд пригласил В. Нернста, который с благодарностью принял это предложение, оставив область физических исследований. Здесь он начал новые работы по электрохимии, которые впоследствии и прославили его имя. В Граце, в лаборатории Л. Больцмана, С. Аррениусу не потребовались «блестящие» идеи Больцмана. Ему предстояло экспериментально обосновать свою «бриллиантовую» идею. Он провел серию работ, связанную с изучением проводимости газов. Мотивы, которые побудили его заняться именно этим объектом исследова-

¹⁷ Вальтер Нернст (1864—1941), немецкий физико-химик. В 1883—1887 гг. учился в университетах Цюриха, Берлина, Граца, Вюрцбурга. С 1887 г. — ассистент В. Оствальда в Лейпцигском университете, с 1891 г. — профессор Геттингенского университета. С 1906 г. — член Берлинской Академии наук. Иностраный член Академии наук СССР (с 1926 г). Лауреат Нобелевской премии (1920). О жизни и деятельности ученого см. [17].

¹⁸ Людвиг Больцман (1844—1906), австрийский физик-теоретик. Окончил Венский университет (1866). В 1876—1889 гг. — профессор физики Университета в Граце. Автор основополагающих трудов по кинетической теории газов, термодинамике и статистической физике. Убежденный сторонник атомно-молекулярного учения. Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (с 1899 г.). О жизни и деятельности ученого см. [18].



Сванте Аррениус среди учеников и сотрудников Ф. Кольрауша
(Вюрцбург, 1887)

В первом ряду в центре — Ф. Кольрауш, во втором ряду:
В. Нерст (1-й справа), С. Аррениус (2-й справа)

ния, мы узнаем из письма Аррениуса к Я. Вант-Гоффу от 17 апреля 1887 г.:

«. . .Здесь в Граце я, если удастся, займусь давно интересующим меня вопросом, по которому я, однако, еще не делал опытов. А именно, я подозреваю, что много светочувствительных веществ обладает большей электропроводностью в растворенном состоянии, чем в обычном. До сих пор это было известно лишь для селена, теллура и серы; явление это еще очень мало выяснено. Я предполагаю, что, например, воздух, газообразный хлор, иод, хлористое серебро и вообще флуоресцирующие вещества в более или менее заметной степени обладают тем же свойством. До сих пор мне удалось сделать воздух проводимым посредством катодных лучей, которые, по-видимому, действуют, как весьма сильные ультрафиолетовые лучи. Я также предполагаю, что молекулы таких веществ диссоциируют на свету и приобретают благодаря этому свою проводимость (и также свою способность светиться). Очень возможно, что многие из этих опытов не удадутся. Как можно легко понять, данный вопрос очень близко связан с вопросом о диссоциации электролитов и, как

только я получу какие-либо положительные результаты, я будут иметь честь Вам об этом сообщить» [19, с. 244].

Исследование этого вопроса привело Аррениуса к заключению, что воздух при освещении проводит ток подобно растворам электролитов, т. е. *электролитически*.

В апреле 1887 г. С. Аррениус получил результаты, которые его окончательно убедили в том, что «если молекулы электролита в самом крайнем разведении активны (т. е. коэффициент активности равен фактической молекулярной проводимости, деленной на максимальную величину последней), то можно, следовательно, рассчитать величину i в формуле Вант-Гоффа $PV=iRT$ » [12, с. 37].

В декабре 1887 г. в первом томе только что организованного В. Оствальдом и Я. Вант-Гоффом «*Zeitschrift für physikalische Chemie*» публикуется классическая статья С. Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ». Здесь автор уже совершенно открыто выступает со своими взглядами. Он, по выражению профессора химии Стокгольмского университета В. Пальмера, «сбрасывает с себя маску» и открыто, в полный голос, заявляет о диссоциации молекул электролита в водном растворе на электрически заряженные частицы.

. . . Наступил 1888 год — год примечательных событий в научной жизни С. Аррениуса. В феврале 1888 г. он отправился в Амстердам, где находилась лаборатория Я. Вант-Гоффа¹⁹. О встрече они договорились еще заранее. В письме от 7 апреля 1887 г. Вант-Гофф писал Аррениусу: «Ваш намеченный приезд в Амстердам будет мне крайне приятен, и предложенный Вами срок „начало 1888 г.“ вполне удобен и для меня, особенно если Вы приедете пораньше, чтобы я мог располагать частью каникул и вполне посвятить себя Вашим опытам. Необходимо также заранее договориться о плане Вашей работы, чтобы я мог сделать со своей стороны все нужные приготовления и Вы могли вполне хорошо использовать свое время; оборудование моей лаборатории весьма простое, и может случиться, что как раз то, на что Вы рассчитываете для Ваших опытов, здесь отсутствует; этого не произойдет, если я заранее буду знать область Ваших исследований.

¹⁹ Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852—1914), голландский химик. В 1878—1896 гг. — профессор Амстердамского университета. Один из основателей стереохимии и физической химии. Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (с 1895 г.). Лауреат Нобелевской премии (1901). О жизни и деятельности ученого см. [20].

Надеюсь, что Ваши здешние работы прольют свет на значение величины i , чем Вы хотите, видимо, заняться, судя по Вашему письму. Мысль кажется мне удобной и экспериментальная проверка — многообещающей; как раз зимой были бы уместны одновременные опыты по определению электропроводности и понижения точки замерзания на одном и том же материале» [19, с. 242—243].

Встреча с М. Планком

По пути в Амстердам С. Аррениус посетил М. Планка²⁰ в Киле. Эта встреча не была случайной: Аррениус был знаком с работами Планка по термодинамической теории разбавленных растворов [21, 22]²¹. В лице М. Планка

²⁰ Макс Карл Эрнст Людвиг П л а н к (1858—1947), немецкий физик. Окончил Мюнхенский университет (1878). В 1885—1888 гг. — профессор теоретической физики Кильского университета; в 1889—1926 гг. — профессор Берлинского университета. Основоположник квантовой теории. Иностраный почетный член Академии наук СССР (с 1926 г.). Лауреат Нобелевской премии (1918). О жизни и деятельности ученого см. [23а—23в].

²¹ Почти одновременная публикация в 1887 г. статей С. Аррениуса и М. Планка явилась поводом обсуждения вопроса о приоритете. В 1891 г. на 64-м Съезде естествоиспытателей в Галле Планк выступил с докладом, в котором сказал: «Я в то время, когда еще не было триумфального шествия теории электролитической диссоциации через континент, подчеркивал настоятельным образом, что проведение основных принципов термодинамики необходимо должно вести к предположению о химической диссоциации растворенных молекул во всех растворах, которые показывают отклонения упругости пара и температуры замерзания от закона Вант-Гоффа» [24] (см. также [24а]).

Такое утверждение задело С. Аррениуса, и вскоре от него последовал ответ. Он убедительно показал, что первые публикации по теории электролитической диссоциации появились раньше, чем публикации М. Планка [25].

Обмен такими статьями, понятно, не был приятен для обоих ученых. Впоследствии М. Планк признал приоритет С. Аррениуса, а Аррениус считал необходимым подчеркнуть значение математических формулировок Планка, которые сделали новые воззрения физико-химиков более убедительными, а химики оказались против них беспомощными.

С. Аррениус ценил способности М. Планка как физика-георетика, но знал, что в химии он разбирается слабо. Известный русский физик П. Н. Лебедев, ученик немецкого физика А. Кундта, вспоминал, как однажды «проштрафился» Планк на коллоквиуме Кундта. Докладывая свою очередную работу по термодинамике насыщенных растворов, он вдруг останавливается и говорит: «Здесь существует, однако, некоторая принципиальная трудность, так как получить насыщенный раствор практически невозможно». Тут Кундт начинает тереть свой лоб и спрашивает:

он видел единомышленника, который как физик поддерживал теорию электролитической диссоциации. Аррениуса не могло не радовать, что независимо от него, исходя из других посылок, Планк пришел к выводу, что «многие факты говорят о том, что во всех разведенных растворах имеет место более или менее полное разложение молекул растворенного вещества. Это положение, впрочем, хорошо согласуется с взглядами Л. Мейера (*Moderne Theorien d. Chemie*, S. 327), Оствальда, Аррениуса относительно свойств растворенных веществ. . . так как и в случае совершенных газов аномалии объясняются разложением молекул, то можно отклонение значений констант i закона Бойля и Гей-Люссака от нормального значения приписать разложению растворенного вещества. . . Причем число i является мерой степени разложения растворенных молекул, например, если растворенные молекулы имеют нормальный молекулярный вес, то $i=1$, если меньший, то $i > 1$ (если, например, нормальные молекулы в растворе распадаются каждая на две, то $i=2$). . . Константа i , введенная нами как коэффициент разложения растворенных молекул, совпадает с константой Вант-Гоффа i , определенной в его теории химического равновесия и вычисленной для водных растворов различных веществ» [21, с. 502—503; 22, с. 580].

М. Планк в беседе сказал С. Аррениусу, что он попытался применить закон действия масс Гульдберга и Вааге, чтобы объяснить изменение степени диссоциации солей, и изложил этот вопрос в статье, которую послал в «*Annalen der Physik*» [27]. Она вышла в свет на месяц позже после публикации В. Оствальда в январе 1888 г., в которой был сформулирован закон разведения [28].

Этот закон стал главной темой при обсуждении теории электролитической диссоциации с Я. Вант-Гоффом в Амстердаме.

У Я. Вант-Гоффа в Амстердаме

Простившись с М. Планком, С. Аррениус выехал в Амстердам.

«Как так? Я не понимаю». «Как же, — отвечает Планк, — по мере насыщения скорость растворения становится все меньше, а потому процесс ведет к насыщению только асимптотически, через бесконечно долгое время». «Ну, — отвечает Кундт, — ждать мне некогда: я нагрею раствор, а потом его остужу». Планк сконфуженно соглашается: «Да, действительно, так получить насыщенный раствор можно» [26, с. 295].



Якоб Вант-Гофф

В добрый час для физической химии переступил он порог лаборатории Я. Вант-Гоффа. Автор теории электролитической диссоциации протянул руку автору осмотической теории растворов. В этом дружеском рукопожатии символично объединились две теории, взаимно обогащающие одна другую.

Тогда весной 1888 г. в небольших комнатах химической лаборатории Амстердамского университета зарождалась широкая программа новых физико-химических исследований.

«Когда я приехал в Амстердам, — вспоминал С. Аррениус, — в первый же день Я. Вант-Гофф сказал мне: „Ну, как обстоит дело с диссоциацией? Я сделал много вычислений, чтобы выяснить, действительно ли соли при разбавлении следуют закону действия масс, но ничего не получается“. Я ответил ему, что для проверки этой закономерности нужно взять в качестве объекта для эксперимента слабые кислоты. . .» [4, с. 14].

Я. Вант-Гофф дал С. Аррениусу работу В. Оствальда 1885 г., в которой были приведены данные как раз по слабым кислотам [29], и таблицы логарифмов, которые потом подарил ему на память, сказав при этом: «Пожалуйста, будьте столь добры сами произвести эти вычисления».

С. Аррениус в короткий промежуток времени сделал соответствующие подсчеты для нескольких слабых кислот, получив согласованные результаты; они показались ему ободряющими, и он отдал их для ознакомления Я. Вант-Гоффу. Однако Вант-Гофф поступил не так, как в свое время поступил В. Оствальд, объявив по поводу подобного совпадения, что оно «весьма решительно говорит в пользу теории». И не так, как М. Планк, который увидел в подобных согласованных данных «убедительнейшее доказательство теории».

«Вант-Гофф, — вспоминает С. Аррениус, — на некоторое время заперся у себя в кабинете, внимательно рассмотрел „ход“ чисел, нашел согласие неудовлетворительным, вышел в лабораторию и попросил своего ассистента д-ра Л. Т. Рейхера: „Приготовьте мне путем дробной перегонки самые чистые, какие только возможно, уксусную и масляную кислоты“. Д-р Рейхер многократно перегонял, и вся лаборатория, и он сам сильно пропахли неприятным запахом масляной кислоты. Он принес Вант-Гоффу плоды своего искусства. Испытав препарат способом, о котором Рейхер не имел никакого представления, Вант-Гофф сказал своему отчаявшемуся ассистенту: „Перегоняйте дальше“. Наконец, перегонку прекратили и измерили электропроводность и точки замерзания в пределах 0,1- и 0,0001-нормальной концентрации для уксусной, масляной и монохлоруксусной кислот» [4, с. 15].

Полученные точные данные окончательно убедили Я. Вант-Гоффа в справедливости идеи Аррениуса о диссоциации электролитов. Теперь у Вант-Гоффа были все основания, по словам С. Аррениуса, «убедиться в существовании ионов».

Из Амстердама С. Аррениус поехал на родину. Здесь летом 1888 г. он работал в лаборатории Э. Эдлунда, во время осеннего семестра читал лекции по физической химии, которые примечательны тем, что впервые перед заинтересованной аудиторией автор теории электролитической диссоциации изложил ее основные положения. В письме к Г. Тамману ²² от 30 октября 1888 г. С. Аррениус

²² Густав Генрих Тамман (1861—1938), окончил Дерптский уни-

сообщал: «Я сейчас читаю курс о последних достижениях в физической химии» [10].

В августе 1888 г. умер профессор Э. Эдлунд, много сделавший доброго для С. Аррениуса. В Стокгольмском университете освободилась кафедра физики, которую занимал Эдлунд. Аррениус выдвинул свою кандидатуру на заведование этой кафедрой, но был забаллотирован.

«Это место я мог бы получить, — писал С. Аррениус Г. Тамману 31 декабря 1888 г., — если бы не мой ревностный противник Талён. Он развил всю свою энергию, и ему, конечно, было нетрудно сплотить старцев (средний возраст 73 года) на своей стороне, поскольку он — единственный физик-специалист» [10]. По рекомендации Талёна, был избран астроном Г. Хассельберг²³, работавший до этого в Пулкове.

Эта неудача больно ударила по самолюбию С. Аррениуса, и он решил в феврале 1889 г. вновь поехать к своему другу В. Оствальду, чтобы иметь возможность работать в области физической химии.

В лейпцигской физико-химической лаборатории В. Оствальда

Физико-химическая лаборатория Лейпцигского университета, которую возглавил В. Оствальд осенью 1887 г., стала центром по разработке проблем, вытекающих из теории электролитической диссоциации и осмотической теории растворов. Сам Оствальд продолжал исследования электропроводности кислот; В. Нернст разрабатывал теорию электродвижущих сил гальванических элементов, основанную на теории электролитической диссоциации и на теории осмотического давления; Э. Бекман²⁴ испытывал наиболее целесообразную конструкцию своих приборов

верситет (1882), где выполнил большую серию физико-химических исследований. С 1892 г. — профессор Дерптского университета; с 1903 г. — профессор Геттингенского университета. Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (с 1912 г.) и иностранный почетный член Академии наук СССР (с 1927 г.).

Переписка между С. Аррениусом и Г. Тамманом содержит богатую информацию о научной жизни того периода.

²³ Герхард Хассельберг (1848—1922), шведский физик и астроном. С 1889 г. директор Физического института Шведской Академии наук.

²⁴ Эрнст Отто Бекман (1853—1932), немецкий химик. Изобрел аппаратуру для проведения криоскопических и эбуллиоскопических измерений, а также метастатический термометр, позволяющий определять изменения температуры с точностью до 0,001° и до сих пор использующийся в лабораторной практике.



**Вильгельм Оствальд и Сванте Аррениус в саду нового
Физико-химического института в Лейпциге**

для определения молекулярного веса растворенных веществ; С. Аррениус изучал зависимость скорости реакции от температуры и опубликовал в 1889 г. основополагающую работу по химической кинетике [30]. «Если где-либо вообще царила радость труда в величайшей мере, так это было здесь», — писал Аррениус.

Гармония и единство идей в трудах лейпцигской физико-химической лаборатории В. Оствальда красноречиво свидетельствуют об участии в них самого руководителя. «Чтобы на живом примере иллюстрировать, как возникли эти работы, — вспоминал М. Г. Центнершвер²⁵, — я позволю себе рассказать вам страничку из моего прошлого. Прослушав несколько семестров в Лейпцигском университете, я обратился к Оствальду с просьбой принять меня в число своих учеников. Нужно заметить, что Оствальд обращался со всяким „новорожденным“ химиком, как с равным ему ученым. „Я особенно значение придаю тому, — сказал он, — чтобы ученики мои сами подыскивали себе вопросы для своих работ. Слушая лекции и читая книги, Вы, без сомнения, заметили пробелы в нашей науке. Одну из таких прорех, которая обратила на себя Ваше особое внимание, мы выберем темой для Вашей будущей докторской работы“.

²⁵ Мечислав Центнершвер (1874—1944), польский физико-химик. Окончил Лейпцигский университет (1898). С 1898 г. работал в Рижском политехническом институте под руководством П. Вальдена. В 1919—1929 гг. — профессор Латвийского университета. С 1929 г. — профессор Варшавского университета.

Признаюсь, что этот первый разговор, меня чрезвычайно смутил.

„Как же это? — подумал я, — стало быть, наука не представляет стройного целого, но испещрена пробелами? И вместо того, чтобы закрыть глаза на эти несовершенства, вместо того, чтобы любоваться в фантазии прекрасной отделкой науки, я должен нарочно искать эти дыры со свечой в руке? Значит, они-то должны составлять элемент дальнейшего развития знаний?“

Спустя несколько дней я вторично отправился к учителю с вязанкой самых несуразных идей, какие могли бы прийти в голову разве только зулусу, осужденному на решение квадратуры круга. Так как усиленные старания добыть из этих идей хотя бы зернышко истины оказались тщетными, то тому пришлось выбирать самому Оствальду, о чем я впоследствии несколько не жалел. Сперва я чувствовал себя в положении человека, который начинает учиться плавать. Подвешенный на ремне, я механически исполнял предписанные движения; когда же учитель отпускал ремень, я тотчас же беспомощно захлебывался. Но, наконец, я научился плавать в этой среде и из узкого пруда порою осмеливался даже выплывать в необозримое море науки. Лейпцигская лаборатория находилась в то время в периоде расцвета. Число адептов увеличивалось с каждым днем» [31, с. 236—237].

Руководителем некоторых из этих «адептов» был и С. Аррениус как личный ассистент В. Оствальда.

Весной 1889 г. в лейпцигскую лабораторию В. Оствальда из России приехали И. А. Каблуков²⁶ и В. А. Кистяковский²⁷. С. Аррениусу Оствальд поручил руководить работой Каблукова.

²⁶ Иван Алексеевич Каблуков (1857—1942), окончил Московский университет (1880), где работал доцентом (1885—1888); с 1903 г. — профессор. Один из основоположников электрохимии неводных растворов. Член-корреспондент (с 1928 г.), почетный член (с 1932 г.) Академии наук СССР. О жизни и деятельности ученого см. [32].

²⁷ Владимир Александрович Кистяковский (1865—1952), окончил физико-математический факультет Петербургского университета (1889), где работал в 1891—1903 гг. В 1903—1934 гг. — профессор Петербургского (Ленинградского) политехнического института. Академик Академии наук СССР (1929). Автор оригинальных исследований по теории растворов, электрохимии и коррозии металлов. В 1888 г. написал кандидатскую диссертацию «Гипотеза Планка—Аррениуса» (текст этой интересной работы впервые публикуется в Приложении III).

В 1912—1916 гг. издал «Электрохимию» (в трех выпусках) —



Иван Алексеевич Каблуков



Владимир Александрович
Кистяковский

«Как производить измерение электропроводности, — вспоминал И. А. Каблуков, — я учился у Аррениуса, и я горжусь тем, что с тех пор у нас установились дружеские отношения. Нельзя было, зная Аррениуса, не уважать и не любить его. Впоследствии мне не раз приходилось с ним встречаться на международных конгрессах и собраниях < . . . > Те, кому выпало на долю счастье знать Аррениуса, сохраняют о нем память не только как о выдающемся ученом, но и человеке, привлекавшем своими душевными качествами и вызывавшем уважение и любовь всех, кому приходилось с ним встречаться» [34, с. 440].

При непосредственном руководстве С. Аррениуса И. А. Каблуков выполнил исследование электропроводности неводных растворов [35]. В 1889 г. в «*Zeitschrift für physikalische Chemie*» была опубликована статья Каблукова «Об электропроводности хлористого водорода в неводных растворителях» [36], положившая начало целой серии работ Каблукова, посвященных изучению природы неводных растворов и обобщенных в его докторской дис-

первое отечественное учебное руководство по электрохимии, с подробным изложением основных положений теории электролитической диссоциации. О жизни и деятельности ученого см. [33].

сертации «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии», опубликованной в Москве в 1891 г.

Под руководством С. Аррениуса работал и молодой физико-химик из Шотландии Д. Вокер²⁸. «Он сейчас работает прекрасно, некоторые из его последних результатов о „силах“ оснований дают очень хороший материал для теоретических вычислений, — писал С. Аррениус Г. Тамману 16 апреля 1889 г. — Я имел удовольствие подтвердить с их помощью наилучшим образом свою теорию изогидрических растворов. Я усмотрел из его определений возможность найти степень диссоциации чистой воды (из определений равновесия), и, вероятно, моя ближайшая работа будет посвящена этой теме. Изменения степени диссоциации с температурой дают возможность вывести, в свою очередь, теплоту диссоциации воды. Последняя, надеюсь, окажется равной приблизительно 13,9 больших калорий, так как я из теоретических соображений положил ее равной теплоте нейтрализации наиболее крепких кислот (НСl и т. д.)²⁹. Я с большим напряжением жду результата, который у меня получится» [10].

17 августа 1889 г. С. Аррениус вместе с В. А. Кистяковским поехал в Париж на Съезд электриков, где они прожили около месяца в одной „общей комнатухе“.

«Сванте Аррениус, — вспоминал В. А. Кистяковский, — не был религиозен. За все время нашего знакомства я не помню, чтобы он, хотя бы один раз, заговорил о церкви и т. п. Это обстоятельство способствовало его полному увлечению наукой и вере в счастливое будущее человечества на Земле».

«В Париже. . . — писал С. Аррениус Г. Тамману 8 октября 1889 г., — на торжественном обеде я познако-

²⁸ Джемс Вокер, профессор Эдинбургского университета, был одним из первых в Англии физико-химиков, кто стал активным сторонником теории электролитической диссоциации, основные положения которой он изложил в своем учебнике по физической химии, выдержавшем в Англии семь изданий (первое — в 1899 г.). В 1915 г. этот учебник был переведен на русский язык [37]. В предисловии к русскому изданию академик П. Вальден писал: «Центр тяжести его труда. . . заключается не в сообщениях в нем многочисленных фактов, а в философском их объединении: главная цель книги — ознакомить читателя с господствующими научными идеями современной физической химии — может считаться вполне достигнутою» [37, с. V].

²⁹ Теплота нейтрализации сильных электролитов при 20 °C равна 13,8 кал. — Ю. С.

мился со многими русскими. Столетов³⁰ и Зилон³¹ из Москвы и Варшавы очень интересуются, к моему великому удивлению, моими стремлениями в области физической химии. Кроме того, в лаборатории Оствальда было три русских (И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский и А. В. Сперанский. — Ю. С.), и они уверяли меня также, что русские очень увлекаются новейшими достижениями этой науки. Так, например, Меншуткин, который имеет большой вес в Петербурге, в противовес Менделееву, будто бы высказался в нашу пользу. Может быть, ты также читал полемику между мною и Менделеевым (в *Phil. Mag.*)³². . . Я думаю, что каждый из нас имеет основание искренне порадоваться успехам физической химии» [10].

В другом письме, от 20 апреля 1890 г., С. Аррениус писал Г. Тамману:

«Дорогой друг! . . . Меня чрезвычайно обрадовало, что ты одобрил русский перевод статей из „*Lumière électrique*“³³. Он удался, вероятно, благодаря опытной руке Дрентельна. . . Столетов, которого я встретил в Париже, как и Зилон, высказался очень ободряюще относительно теории диссоциации. Может быть, они смогут хоть немного уравновесить петербуржцев. . .».

Весной 1890 г. С. Аррениус вновь поехал к Ф. Кольраушу, где исследовал проводимость паров солей. При этом он установил, что пары солей также диссоциированы на ионы. В августе 1890 г. Аррениус вернулся в Упсалу.

Мы видим, что за короткое время С. Аррениус успел поработать в лабораториях таких мастеров науки, как В. Оствальд, Ф. Кольрауш, Л. Больцман, Я. Вант-Гофф, что уже само по себе имело огромное значение для формирования молодого ученого. Так получилось, что

³⁰ Александр Григорьевич Столетов (1839—1896), русский физик. С 1873 г. — профессор Московского университета, где организовал физическую лабораторию и создал свою школу русских физиков. Открыл фотоэффект. О жизни и деятельности ученого см. [38]. — Ю. С.

³¹ Петр Алексеевич Зилон (1850—1921), русский физик. Окончил Московский университет (1873). Ученик А. Г. Столетова. С 1884 г. работал в Варшавском университете. Изучал диэлектрическую и магнитную проницаемости жидкостей. — Ю. С.

³² Речь идет о статье С. Аррениуса «Электролитическая диссоциация против гидратации», опубликованной в 1889 г. [39]. — Ю. С.

³³ Речь идет о переводе статьи С. Аррениуса «Современная теория состава электролитических растворов», опубликованной в Петербурге в 1890 г. отдельной брошюрой. — Ю. С.

С. АРРЕНИУСЪ.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ
СОСТАВА
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХЪ РАСТВОРОВЪ.

(Svante Arrhenius. — La théorie moderne de la constitution des solutions électrolytiques).

переводъ съ французскаго

Н. С. ДРЕНТЕЛЬНА.

Съ рисунками въ текстѣ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Изданіе К. Л. Риккера.

Невскій проспектъ, 14.

1890.

Титульный лист книги С. Аррениуса «Современная теория состава электролитических растворов» (1890)

именно в 1886—1890 гг. Аррениус установил прочные научные связи с теми учеными, с которыми он начал «возделывать с большим успехом поле физической химии» (см. главы вторую, третью, четвертую).

Научная карьера у себя на родине

Долгое время научная карьера С. Аррениуса у себя на родине не имела большого успеха.

«Мои земляки не желают меня баловать, — писал Аррениус Г. Тамману 21 июля 1890 г. — В Швеции всегда есть сынки и зятья профессоров, и они, по закону Дарвина, уже приспособились к профессурам. А я как раз встал

поперек дороги одному такому профессорскому сыну (речь идет о К. Ангстреме, сыне А. И. Ангстрема. — Ю. С.) и потому до сих пор для меня ничего не получалось. Ну, однако, довольно об этой малоинтересной материи» [10].

Но от этой «малоинтересной материи» зависела перспектива дальнейших исследований и материальные условия жизни ученого.

В своих письмах к В. Оствальду, Г. Тамману, В. Нернсту Сванте Аррениус описывал, не без юмора, как физики в Швеции старались всеми мерами выбить его „из седла“. Поддержка друзей помогала ему в борьбе с противниками. Пришла она и на этот раз, и опять от В. Оствальда. В сентябре 1890 г. на Съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Бремене Оствальд выступил с большой речью «Старое и новое в химии» [40]. В ней он особо подчеркнул роль С. Аррениуса в создании теории электролитической диссоциации, обусловившей новый этап развития химии.

«Большая речь Оствальда, — писал С. Аррениус Г. Тамману 24 ноября 1890 г., — меня, конечно, чрезвычайно порадовала, и я надеюсь, что она окажет некоторое влияние и в Швеции. Люди здесь таковы, что у них имеются предвзятые мнения, которые почти что непоколебимы, и единственное, что на них производит впечатление, это зарубежная печать. Меня хотели насильно отпихнуть в сторону, но, может быть, это еще и не удастся, и этим я прежде всего обязан Оствальду. Конечно, я ему очень благодарен и за то, что он вытащил мое имя из неизвестности» [10].

28 июля 1891 г. С. Аррениус писал В. Оствальду: «Дорогой друг! . . . Несколько дней назад пришло известие, которого я долго ждал и из-за которого задерживал письмо, именно, что я, по всей вероятности, получу с сентября желаемое место в Стокгольме в качестве преподавателя и лаборатора по физике. Содержание 3400 шк (шведских крон. — Ю. С.). . . причем я получаю довольно хорошую физическую лабораторию с годовой сметой около 1000 шк. Меня крайне радует, что теперь положение более или менее ясно, и мне уже не нужно ожидать менее выгодных предложений из Гиссена и Граца. . . Я надеюсь, что у себя на родине мне будет легче выполнить то, что от меня требуется, чем в другой стране» [12, с. 87].

В сентябре 1891 г. С. Аррениус занял в Стокгольмской высшей школе скромную должность лаборатора (на правах доцентуры). Так впервые Аррениус получил возможность в собственной лаборатории проводить исследования по тем

проблемам, которые его интересовали. 16 августа 1891 г. Аррениус писал В. Оствальду: «В сентябре я войду в этот рай. . . Институт очень хорошо обеспечен приборами» [10].

«У меня в голове за это время моего бедствия в экспериментальном отношении собралось столько всяких мыслей, что для меня будет истинной радостью наброситься на опыты» (из письма к В. Оствальду от 29 августа 1891 г.) [12, с. 98].

Первым желанием С. Аррениуса было устроить в лаборатории физико-химический практикум для студентов. Ему очень хотелось организовать здесь „маленькую физико-химическую колонию“.

В начале 1892 г. С. Аррениус получил 600 шведских крон на оборудование новой лаборатории специально для исследований по физической химии и 1200 ш. крон на продолжение работ по обоснованию теории электролитической диссоциации. Хорошо оборудованная физико-химическая лаборатория, руководимая автором теории электролитической диссоциации, естественно, не могла не привлечь к себе внимание молодых ученых как в Швеции, так и за границей. К Аррениусу устремились свежие научные силы.

В 1892 г. С. Аррениус писал Г. Тамману: «Я уже значительно расширил лабораторию и рассчитываю на такой большой наплыв, что к лету могу поставить вопрос о расширении ее вдвое, если представятся большие возможности, при малых расходах. С 1 апреля я уже получу одного шотландца (Д. Шильдса. — Ю. С.), и продолжаю надеяться, что он не останется единственным иностранцем. Это необычайно импонирует моим землякам, ибо иностранец у нас — редкая птица» [10].

Летом и осенью 1892 г. в лаборатории С. Аррениуса работал Р. Абегг³⁴. Он изучал скорость диффузии ионов в растворах солей.

³⁴ Рихард А б е г г (1863—1910), немецкий физико-химик. Учился в университетах Киля, Тюбингена, Берлина. С 1894 г. — ассистент В. Нернста в Геттингенском университете; с 1899 г. — профессор химии в Высшей технической школе в Бреслау (ныне Вроцлав, Польша). С. Аррениус высоко ценил работы Абегга по физической и неорганической химии. В 1903 г. Р. Абегг опубликовал монографию «Теория электролитической диссоциации», переведенную на английский язык и изданную в США в 1907 г. Памяти Абегга С. Аррениус посвятил статью, в которой в теплых словах рассказал о блестящей научной деятельности своего любимого ученика и друга [41].

В августе 1893 г. к С. Аррениусу из США приехал Г. Джонс³⁵. «Я работал в лаборатории Аррениуса в Стокгольме летом 1893 г., — вспоминал Джонс, — и отсюда началась дружба, длившаяся всю жизнь. Аррениус в этот период интересовался старой менделеевской теорией гидратов, и мы работали над проверкой этой теории» [44].

Под руководством С. Аррениуса Г. Джонс занимался определением точек замерзания смесей уксусной и серной кислот с водой. Результаты этого исследования (существование прочного гидрата $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и менее прочного $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Аррениус использовал в своих лекциях, прочитанных им в 1904 г. в Калифорнийском университете в Беркли.

В 1895—1897 гг. в лаборатории С. Аррениуса работали Э. Коэн из Голландии, Т. Мадсен из Дании, В. Йолм из Финляндии, Д. Ропковский из Польши, И. Фанъюнг из России. В те годы и многие молодые шведские ученые начали работать под руководством Аррениуса.

Осенью 1892 г. С. Аррениус пригласил в качестве приватной ассистентки Физического института молодую девушку Софью Рудбек, которая должна была помогать ему в работе. «Видясь ежедневно с этой девушкой, одаренной наилучшими качествами, — писал Аррениус В. Оствальду 13 марта 1893 г., — я постепенно проникался все возрастающим восхищением ею и, наконец, попросил ее руки. После всяческих переговоров эта попытка увенчалась пол-

³⁵ Гарри Клериджонс (1865—1916), американский физико-химик. Окончил университет Джона Гопкинса в Балтиморе (1889), где с 1900 г. — профессор по физической химии. Автор многочисленных работ по растворам и общим вопросам химии. С целью ознакомления американских ученых с осмотической теорией растворов Вант-Гоффа, теорией электролитической диссоциации Аррениуса и с работами Ф. Рауля по растворам Джонс перевел эти работы на английский язык и издал их со своими примечаниями [42]. В письме к С. Аррениусу от 2 ноября 1898 г. Джонс писал: «Дорогой проф. Аррениус. Мы сейчас издаем на английском языке некоторые из наиболее важных работ по физике и физической химии, нечто вроде того, что Оствальд делал в своих „Classiker“ на немецком языке. . . Первый том физической химии будет состоять из работы Вант-Гоффа „Роль осмотического давления в аналогии между раствором и газом“, несколько статей Рауля и Вашей статьи „О диссоциации растворенных в воде веществ“. Мы хотим поместить в конце каждой статьи биографический очерк» [10]. Джонс был одним из первых, кто в США опубликовал фундаментальные учебные руководства по физической химии [43, 43а]. Изложению основных положений теории электролитической диссоциации автор посвятил специальную (седьмую) главу своего учебника.



Сванте Аррениус со своими учениками в Высшей школе в Стокгольме (1895).

Сидят (слева направо): Луггин, Ротмунд, Аррениус, Бредиг;
стоят (слева направо): Лагергрэн, Рошковский, Витт,
Стринберг, Эриесон, Андерссон

ным успехом. Теперь мы оба надеемся, и у нас есть на то все основания, прожить вместе долгую жизнь, полную самого глубокого и чистого счастья³⁶. Через несколько месяцев мы предполагаем официально обручиться, а примерно через год мы, надеюсь, поженимся. Кто мог бы еще полгода назад представить себе самым отдаленным образом, что я когда-нибудь смогу влюбиться» [12, с. 118].

Кратковременное семейное счастье омрачалось неприятностями на работе. В 1895 г. освободилось место профессора физики в Высшей школе. Естественным было бы назначение на эту должность С. Аррениуса. Но этого не произошло. Более того, чтобы «выбить его из седла», противники взяли под сомнение компетентность автора теории электролитической диссоциации в области физики и химии. В жизни Аррениуса наступили унижительные дни:

³⁶ Брак, однако, не был счастливым. Вскоре после рождения сына Олова (в 1895 г.) они расстались. В 1904 г., когда С. Аррениусу исполнилось 45 лет, он встретил Марию Йогансон. 6 сентября 1905 г. они поженились. В дом Аррениуса на многие годы пришли семейное счастье, домашний уют и забота любимой женщины. В 1909 г. у них родился сын Свен, а в 1913 и 1914 гг. — две дочери — Эстер и Анна-Лиза.

его работы были посланы на рецензию в Англию известному физику В. Томсону (лорд Кельвин), шведу Г. Хассельбергу и датчанину И. Христиансену.

Особенно враждебную позицию занял Г. Хассельберг. Он считал С. Аррениуса некомпетентным физиком. Лорд Кельвин и Христиансен признали компетентность Аррениуса и его полное право занять должность профессора физики. При этом, однако, лорд Кельвин высказался против теории электролитической диссоциации. Письмо-рецензию, которое в ответ на запрос лорд Кельвин написал членам совета, кто-то поспособствовал опубликовать в стокгольмской газете.

В письме к Г. Тамману от 24 июля 1895 г. С. Аррениус писал по поводу этой истории: «Я боролся за свое собственное место физика, а мои здешние противники это очень хорошо понимали и устроили мне два неблагоприятных отзыва (лорда Кельвина и здешнего спектроскописта Хассельберга), на счастье; отзыв третьего доверенного человека, Христиансена из Копенгагена, был весьма благоприятным. Но я пережил ужасное время волнений и всяческих противоречивых слухов. Наконец, 31 мая, после многих усилий со стороны моих друзей, им удалось провести в дирекции мое назначение шестью голосами против одного. Мои противники, однако, не пожелали на этом успокоиться; они подняли дикий вой в прессе. Оставался один исход — ходить ежедневно в газетное бюро и составлять возражения, чтобы разъяснить дело публике» [10].

По натуре добрый, С. Аррениус мог, когда было нужно, постоять за себя. Так было в случае с докторской диссертацией, так было и в этот раз: он обратился к видным западноевропейским ученым с просьбой высказать свое суждение о его работах. Письма-отзывы, с высокой оценкой научных заслуг шведского ученого, были получены от Ф. Кольрауша, Л. Больцмана, Э. Варбурга, Г. Видемана, И. Гитторфа. Энергичный В. Оствальд предпринял решительные действия, чтобы помочь своему другу. В июне 1895 г. по его предложению Аррениус был избран членом Немецкого электрохимического общества. (позже Немецкое Бунзеневское общество). Вскоре в Стокгольме стало известно о широком признании научных заслуг автора теории электролитической диссоциации.

В июне 1895 г. С. Аррениус получил приглашение принять участие в работе Съезда немецких естествоиспытателей (Любек, 14—17 сентября).

На съезде обсуждались важнейшие научные и методологические проблемы химии и физики того времени. В центре внимания была атомная теория, ее история и современное состояние. С яркой речью как сторонник атомно-молекулярного учения выступил В. Мейер. В. Оствальд произнес на шумевшую в то время речь, направленную против атомистической концепции, «Несостоятельность научного материализма и его преодоление», встретившую почти единодушную оппозицию в среде физико-химиков и в первую очередь со стороны его ближайших друзей: С. Аррениуса, В. Нернста, Я. Вант-Гоффа и др.

В результате изучения эпистолярного наследия С. Аррениуса, Г. Таммана, В. Нернста, Я. Вант-Гоффа мы знаем реакцию крупных ученых на выступление В. Оствальда против атомизма [45].

На съезде в Любеке разгорелась острая дискуссия между сторонниками атомизма (Л. Больцман, М. Планк, В. Нернст и др.) и сторонниками энергетизма (В. Оствальд, Г. Гельм).

В письме к Г. Тамману от 1 октября 1895 г. С. Аррениус писал: «Я очень доволен впечатлениями о поездке. Там я встретил Оствальда, Больцмана, Видемана, Бекмана, Вагнера и других, с которыми мы о многом переговорили. Об официальных разговорах ты, конечно, знаешь из газет; но неофициальные, пожалуй, важнее. Я хочу упомянуть о том, что при дебатах об энергетике Гельм и Оствальд во всяком случае были значительно слабее своих противников³⁷. Больцман блестяще защищал дело кинетиков; Нернст, Видеман и др. время от времени вносили кое-что от себя. Оствальд был в конце дискуссии совсем обессилен, а Гельм говорил о том, что его заманили в засаду, и потом уже больше не высказывался» [10].

По поводу речи В. Оствальда в Любеке В. Нернст в свойственной ему иногда резкой форме писал С. Аррениусу: «Как тебе нравится, что Оствальд пичкает нас, бедных читателей *Zeitschrift* («*Zeitschrift für physikalische Chemie*». — Ю. С.), своей любекской стряпней» [10].

С. Аррениус с восторгом воспринял статьи Л. Больц-

³⁷ Участник этого съезда, тогда молодой немецкий физик А. Зоммерфельд, вспоминал, что он был «свидетелем драматической борьбы между энергетиком Вильгельмом Оствальдом и великим представителем классической физики Людвигом Больцманом, которая окончилась сокрушительным поражением Оствальда, восхваляемого в те времена не только в Германии» [46, с. 117]. — Ю. С.

мапа «О неизбежности атомистики в естественных науках» и «Еще раз об атомистике», опубликованных в 1897 г. Он был полностью солидарен с взглядами «вождя атомистов»: «не от энергетике, не от феноменологии пришел луч надежды немеханического объяснения природы, но от атомистической теории».

С. Аррениус был убежден, что «энергетика никуда не годится для экспериментальных работ, она имеет очень мало отношения к физической химии».

Мы увидим далее, что в противовес Фарадеевской речи В. Оствальда «Элементы и соединения» (1904), в которой автор поставил под сомнение справедливость основных законов атомистической теории (закон постоянства состава, закон кратных отношений), С. Аррениус в своих «Теориях химии» (1906) старался показать, что «те ученые, которые находят возможным пренебречь значительной частью научного строительства в области нашей науки, должны бы ради последовательности исключить и многие такие данные, которые, по их же убеждению, стоят столь твердо, что оставить их в стороне немислимо; им можно было бы посоветовать заменить некоторые кирпичи новыми, или лучше разработать фасад, или даже укрепить самый фундамент их положений. Но напрасны будут их попытки изменить стиль нового здания, который является выразителем современных научных методов и природы научного строительного материала. В общем приемы и материал мало изменились с тех пор, когда Бойль, Лавуазье, Рихтер и Дальтон положили первые кирпичи для построения современной химии» [47, с. III].

Из Любека С. Аррениус вернулся в Стокгольм, где его ждали ученики, число которых с каждым годом росло. В письме к Г. Тамману от 1 октября 1895 г. Аррениус не без гордости сообщал: «Моя лавочка сейчас полна, есть четыре иностранца, которые очень меня радуют, именно, Бредиг, Рошковский, Ротмунд и Луггин, а кроме того, 6—7 шведов, из них двое заняты самостоятельными работами. Четыре иностранца живут совсем близко от меня и у меня столуются, так что я всегда окружен свежей научной атмосферой. Таким путем легче всего поддерживать свои научные интересы» [10].

В конце 1895 г. С. Аррениус получил неожиданное предложение принять участие в экспедиции известного шведского полярного исследователя С. А. Андре.

7 июня 1896 г. многочисленная публика провожала корабль «Вирго», на котором к Шпицбергену направля-

лась полярная экспедиция Андре. Среди ее участников на палубе выделялась крупная фигура С. Аррениуса. Корабль вышел из Гетеборгской гавани, сопровождаемый приветствиями собравшихся на берегу жителей Гетеборга³⁸. В шведских газетах тех дней высказывалась надежда, что экспедиция Андре вернется обратно с «грузом богатых открытий». Через несколько дней пути показали берега Шпицбергена, откуда Андре намечал совершить вместе с Аррениусом полет на воздушном шаре к Северному полюсу. Предприятие было весьма рискованным и могло окончиться трагично³⁹. Но Аррениус, не задумываясь, согласился совершить этот полет. Нам неизвестны мотивы этого решения. Может быть, пример Д. И. Менделеева, совершившего 7 августа 1887 г. полет из Клина на воздушном шаре «Русский», о чем знал С. Аррениус из шведских газет, воодушевил его, и он дал согласие совершить на воздушном шаре полет к Северному полюсу.

Полет из-за погоды пришлось откладывать со дня на день. Наступил август, и С. Аррениус был свидетелем того торжественного момента, когда 14 августа после трех бесконечно долгих лет дрейфа в арктических льдах вернулся из своей полярной экспедиции легендарный «Фрам». Теплой была радость встречи, но Ф. Нансена среди вернувшихся не было: его считали погибшим⁴⁰.

20 августа истек срок, когда корабль «Вирго» должен был покинуть Шпицберген. «Мы отплыли в 4 ч. пополудни, — вспоминал С. Аррениус, — и радостно предвкушали перспективу вскоре увидеть культурных людей. Тремя днями позднее мы прибыли в Тромсё⁴¹, который показался нам раем и где население встретило нас чрез-

³⁸ Город и порт на юго-западе Швеции.

³⁹ В 1897 г. на воздушном шаре «Орел» С. А. Андре с двумя спутниками вылетел со Шпицбергена (на этот раз вместо С. Аррениуса полетел его ученик Стринберг). Все участники экспедиции погибли. Их останки были найдены только в 1930 г. на острове Белый в Карском море.

⁴⁰ В 1893 г. норвежский исследователь Арктики Фритъоф Нансен (1861—1930) организовал экспедицию на «Фраме», дрейф которого закончился в 1896 г. у берегов Шпицбергена. В 1895 г. Нансен вместе с участником экспедиции Я. Йогансеном покинул «Фрам» и направился к Северному полюсу, но суровые погодные условия не позволили ему осуществить покорение Северного полюса, и он был вынужден возвратиться на Землю Франца-Иосифа. Как активный борец за мир Ф. Нансен в 1922 г. получил Нобелевскую премию Мира.

⁴¹ Город и порт в Норвегии.

вычайно сердечно. 28-го мы, вместе с членами экспедиции, которая была отложена до будущего года, вернулись домой. Около 200 человек приветствовали нас здесь. Криков „ура“ не было, но, по счастью, нас и не освистали, как, наверное, случилось бы при таких обстоятельствах во Франции. Общее настроение было крайне дружелюбное.

Я провел в Гетеборге три очень приятных дня, а когда вернулся в Стокгольм, меня ожидал милый маленький Нернст, с которым мы провели просто чудесную неделю. Он жил у нас, и это было совсем как в доброе старое время» (из письма к Г. Тамману от 14 сентября 1896 г.) [10].

Вернувшись в Стокгольм, С. Аррениус окунулся в обычную жизнь ученого. Начался новый семестр: предстояло читать лекции, вести практикум и руководить научными исследованиями своих учеников.

Личные качества С. Аррениуса и все возрастающие его известность и авторитет, наконец, изменили его положение на родине. В декабре 1896 г. он был избран ректором Высшей школы и оставался на этой должности до 1905 г. Выполнение обязанностей ректора было связано с утомительной организационной работой, приходилось решать разные практические вопросы, далекие от науки. В 1894—1895 гг. Аррениус не мог и мечтать о том, чтобы стать во главе Высшей школы в Стокгольме, но, оказавшись в ректорском кресле, он уже вскоре понял, что на этом месте тратится много душевных сил и волей-неволей ученый был вынужден отходить от каждодневной научной работы.

«Я уже давно не могу заниматься в своей собственной области, так как отвлекают другие дела. . . У меня мало времени для прогулок, а когда есть свободное время, я охотнее всего сижу за роялем, это наилучший отдых» (из письма С. Аррениуса к Г. Тамману от 10 января 1897 г.) [10].

Умудренный жизненным опытом, Ф. Кольрауш, на правах учителя и старого друга, предупреждал С. Аррениуса: «У Вас впереди много научных работ! Только смотрите, чтоб у Вас не получилось так, как у многих, — нужно оставлять в запасе гораздо больше времени, чем ожидаешь. . . От Вас физика ждет в первую очередь продолжения Ваших столь успешных научных исследований. Это кажется мне даже более существенным, чем длительное ректорство» (из письма Ф. Кольрауша к С. Аррениусу от 17 ноября 1898 г.) [10].

Даже будучи ректором Высшей школы, С. Аррениус совершенно не был уверен, что все неприятности для него окончились, ибо противники все еще оставались в силе. В 1899 г. Аррениус был выдвинут кандидатом в академики по классу химии, но он отказался баллотироваться, так как не хотел испытать чувство горечи поражения. Все же в 1901 г. избрание в Шведскую Академию наук состоялось, но снова не без осложнений. Когда в 1901 г. освободилась в Академии кафедра по физике, группа академиков-физиков предпочла другого кандидата, и лишь на Общем собрании Академии Аррениус был избран действительным членом Шведской королевской академии наук.

С этого момента почести начинают сыпаться на С. Аррениуса, как из рога изобилия. Он избирается членом Шведской сельскохозяйственной академии, почетным членом Общества шведских врачей и Шведской инженерной академии, иностранным членом-корреспондентом Петербургской Академии наук (1903).

Шведское правительство поручило С. Аррениусу возглавить специальный комитет по изучению технического использования водопадов страны для получения электрической энергии. С этой целью в июле 1900 г. Аррениус выехал в Европу, чтобы посетить «альпийские» страны, в которых уже использовались водопады для получения энергии.

Он побывал в Баварии, Швейцарии, Тироле, Северной Италии, где собрал все необходимые данные и обобщил их в отчете, представленном Шведскому правительству в конце 1900 г.

Нобелевская премия

27 ноября 1895 г. Альфред Нобель в шведском клубе в Париже подписал свое знаменитое завещание. По его воле, главная часть имущества (свыше 31 миллиона шведских крон) должна была быть переведена в надежные ценные бумаги, которые образовали бы фонд, доход от которого ежегодно выдавался бы в виде премии лицам, оказавшим наибольшие услуги человечеству. Нобелевские премии присуждались по физике, химии, физиологии (медицине), литературе и за борьбу за мир.

Нобелевские комитеты стали создаваться осенью 1900 г. С. Аррениус 29 октября 1900 г. сообщал Г. Тамману: «Недавно меня избрали в Нобелевский комитет по физике, который должен давать отзывы относительно присуждения

Нобелевских премий. Первое присуждение состоится 9 декабря 1901 г. В феврале должны быть представлены все кандидатуры» [10].

Из Шведской Академии наук автору удалось получить материалы, которые позволили полнее осветить историю выдвижения С. Аррениуса на соискание Нобелевской премии. История эта началась осенью 1900 г., когда П. Т. Клеве, член Нобелевского комитета по химии, выдвинул кандидатуру Аррениуса. Представление Клеве поддержали С. О. Петтерсон и Я. О. Розенберг. Но Нобелевская премия по химии за 1901 г. была присуждена Я. Вант-Гоффу⁴². В это же время кандидатуру Аррениуса обсуждал и Нобелевский комитет по физике. Любопытно, что его выдвинул не физик и не физико-химик, а химик-органик, известный немецкий ученый, Э. Фишер⁴³.

В 1902 г. Нобелевский комитет по физике вновь обсуждал кандидатуру С. Аррениуса, предложенную Я. Вант-Гоффом. Но премию получили Г. А. Лоренц и П. Зеeman. В это же время Нобелевский комитет по химии также обсуждал кандидатуру Аррениуса, представленную Г. Гольдшмидтом, Я. О. Розенбергом, Я. Фогтом, В. Брёгером, но предпочтение было отдано тогда Э. Фишеру.

Наступает 1903 год. Вновь кандидатура С. Аррениуса выдвигается и по физике, и по химии. В Нобелевский комитет по физике поступили представления на Аррениуса от И. Христиансена, Э. Гьельта, Я. Вант-Гоффа, Э. Варбурга

⁴² «То, что Вант-Гофф получил Нобелевскую премию, — писал В. Оствальд С. Аррениусу 11 января 1902 г., — очень хорошо для физической химии в Германии. Теперь органики здесь начали беспокоиться за свою гегемонию и стараться всюду нас прижать. Они очень рассердились на то, что предпочтение не было отдано Байеру или Фишеру» [12, с. 169].

⁴³ Со Сванте Аррениусом Эмиль Фишер познакомился в 1886 г. в Вюрцбурге. Он вспоминал: «Аррениус. . . был частым и желанным гостем в химическом институте. Однажды он появился там, чтобы сообщить мне об исследованиях Вант-Гоффа. С полным правом он мог добавить, что ему удалось разъяснить отклонения для некоторых веществ от законов, открытых Вант-Гоффом. Они наблюдались постоянно у электролитов, для которых Аррениус принимал, что в процессе растворения они диссоциируют на ионы и в зависимости от степени диссоциации, которую можно определить измерением электропроводности, должны обладать сравнительно большим осмотическим давлением.

Хотя эти наблюдения имели отдаленное отношение к моей работе, я не мог отделаться от убеждения, что здесь дается новая большого значения теория обширной области растворов. Я, в числе других коллег, издаюка, но с искренней радостью, следил за дальнейшим развитием этой теории» [47а, с. XVII].

и др. Но премия по физике была присуждена А. А. Беккерелю, Пьеру и Марии Кюри. Нобелевский комитет по химии рассматривал 12 представлений от ученых различных стран, в частности П. Т. Клеве, Э. Фишера, Я. Вант-Гоффа, выдвинувших С. Аррениуса на соискание Нобелевской премии по химии.

26 декабря 1902 г., уже будучи Нобелевским лауреатом, Э. Фишер послал в Нобелевский комитет по химии представление следующего содержания:

«Я имею честь предложить Комитету по Нобелевским премиям на 1903 год профессора Сванте Аррениуса в Стокгольме.

При помощи теории электролитической диссоциации он объяснил отклонения электролитов от законов осмотического давления, понижения точки замерзания и понижения давления паров и тем самым сделал возможным всеобщее признание этих законов в виде основанной на них теории растворов. Далее он установил взаимосвязь между электролитической диссоциацией, электропроводностью и химической активностью электролитов. К этим двум фундаментальным открытиям присоединился целый ряд остроумных отдельных исследований, частично спекулятивного, частично экспериментального содержания, который ускорил расширение теории в самые различные стороны. Все свои опыты Аррениус обобщил впоследствии в важном учебнике электрохимии. Вслед за исследованиями Вант-Гоффа эти работы в последние десятилетия оказали огромное влияние на развитие общих химических теорий и также привлекли вновь особое внимание к подчеркнутой Берцелиусом взаимосвязи электрических и химических явлений.

Эмиль Фишер».

В январе 1903 г. в Нобелевский комитет по химии поступило представление от Я. Вант-Гоффа. В свойственной ему краткой форме, Вант-Гофф писал, что он уже «имел честь представить профессора Сванте Аррениуса Нобелевскому комитету по физике в прошлом году. Сейчас я присоединяюсь к моему мнению о концепции о природе электролитов, созданной С. Аррениусом, которая для химии имеет более фундаментальное значение, чем для физики».

Учитель С. Аррениуса профессор П. Т. Клеве 29 января 1903 г. из Упсалы послал в Нобелевский комитет по химии большое (на восьми машинописных страницах) представление кандидатуры С. Аррениуса на соискание Нобелевской

премии по химии, где он, в частности, писал: «Труды профессора Аррениуса принадлежат одинаково и физике и химии. Однако, несмотря на это, я считаю, что он должен быть выдвинут на Нобелевскую премию по химии, с одной стороны, потому что его теория, имеющая столь большое значение в физике, в последнее десятилетие также оказала большое воздействие и на химические исследования, а с другой, — потому что Академия уже раньше присудила Нобелевскую премию по химии профессору Вант-Гоффу, труды которого близки к теории С. Аррениуса. . .»

Теория электролитической диссоциации Аррениуса легла в основу его учебника по теоретической электрохимии (1900; нем. изд., 1901). Его теория имеет такое же большое значение для химии, как, например, механика для физики. Какое плодотворное воздействие оказывает теория Аррениуса, показывает лучше всего громадное развитие физической химии в течение последнего десятилетия. Теория имеет действительное влияние не только во всех областях химии, но и в других науках, с которыми она находится в тесном взаимодействии. . .».

Столь авторитетная поддержка кандидатуры С. Аррениуса сыграла свою роль, и Аррениусу была присуждена Нобелевская премия «в признание выдающихся заслуг в развитии химии, достигнутых теорией электролитической диссоциации».

11 декабря 1903 г. состоялась пышная церемония награждения С. Аррениуса дипломом Нобелевского лауреата, устроенная Королевской Академией наук и Нобелевским комитетом по химии. В своем вступительном слове президент Шведской Академии наук доктор Р. Тёрнеблад сказал:

«Около 1880 г. Сванте Аррениус, в то время работавший над докторской диссертацией, пришел в результате исследования прохождения электрического тока через растворы к новому объяснению природы химических явлений за счет электрических зарядов, содержащихся в составных частях реагирующих веществ. Электричество было, таким образом, введено как решающий фактор в теорию химии, другими словами, получили одобрение основные представления теории Берцелиуса, хотя в очень измененном виде.

Во времена Берцелиуса представления эти имели только качественную основу, в то время как теория Аррениуса позволила объяснить их с количественной стороны. В своей докторской работе Аррениус вывел все законы, уп-

равляющие химическими превращениями, но, несмотря на это, новая теория была мало понята. Она настолько противоречила общепринятым идеям, что опровергала их. Согласно этой теории, например, обычная соль, хлорид натрия, растворяясь в воде, *диссоциирует* на составные части, противоположно заряженные, т. е. на *ионы хлора и натрия*. Теория также утверждала, что при взаимодействии кислоты и основания вода является главным продуктом, а соль — побочным, а не наоборот, как тогда считали. Идеи, столь противоположные принятым в то время, не могли быть признаны немедленно. Потребовались борьба, длившаяся более 10 лет, и огромное количество новых экспериментов, прежде чем новая теория была признана всеми. Во время этой долгой борьбы за теорию диссоциации Аррениуса в химии были сделаны огромные успехи и установлены более тесные связи между химией и физикой, — к большой пользе для обеих наук.

Одним из наиболее важных следствий теории Аррениуса было завершение обобщений, за которые первая Нобелевская премия была присуждена Вант-Гоффу в области химии. Без поддержки теории Аррениуса теория Вант-Гоффа никогда не получила бы всеобщего признания. Имена Аррениуса и Вант-Гоффа войдут в историю химии как характеризующие современный период этой науки, и именно по этой причине Академия, несмотря на тот факт, что экспериментальная основа теории диссоциации принадлежит физике, не колеблясь присудила Нобелевскую премию в области химии Аррениусу.

Академия наук счастлива, что имеет возможность присудить Нобелевскую премию по химии в этом году соотечественнику Берцелиуса, который возродил основные идеи теории Берцелиуса, и задача эта тем более приятна, что выбор Академии поддерживают наиболее выдающиеся научные авторитеты наших дней» [48, с. 43—44].

В конце своего выступления Р. Тёрнеблад обратился к С. Аррениусу: «Научный мир уже признает важность и значение Вашей теории, но слава ее со временем будет расти, по мере того как Вы сами и другие будут применять ее для прогресса химии. Физические исследования внесли вклад в Ваше открытие, и этот факт проливает новый свет на связь — более ощущаемую, чем доказанную, — между различными естественными науками, общая цель которых — решение загадок жизни.

Успех побуждает нас к новым деяниям. Пусть Ваша будущая работа принесет еще более обильные плоды и, когда

поборники духа и знания будут продвигаться по проложенному Вами пути, пусть вспомнят Ваше имя гордыми словами: он сделал *Ille fecit*» [48, с. 44].

Затем выступил Нобелевский лауреат. Свою речь С. Аррениус начал издали — со времен Эмпедокла и Демокрита — основоположника атомистической теории. Затем он рассказал о работах ученых, исследования которых подготовили почву для создания теории электролитической диссоциации (Т. Гротгус, Р. Клаузиус, А. Вильямсон, Ф. Кольрауш и др.). Основное внимание, естественно, Аррениус обратил на те исходные идеи и экспериментальные данные, которые позволили ему сделать эпохальной важности вывод, что «электрически активные молекулы должны быть также и химически активными <...> что скорость реакции с участием кислоты пропорциональна числу активных молекул этой кислоты» (цит. по рус. переводу [49, с. 418—419]).

Затем С. Аррениус продолжал: «Если уж я принял такое авантюрное с точки зрения химиков объяснение, то я был обязан и проверить, согласуется ли оно с опытными, химическими и физическими, данными» [49, с. 421].

Ссылаясь на свои исследования и исследования других авторов, С. Аррениус показал, что многочисленные данные, полученные при изучении различных физико-химических свойств растворов электролитов, подтверждали теорию электролитической диссоциации.

Свою Нобелевскую речь С. Аррениус закончил такими словами: «Я рассказал, как из идей древней атомистической теории развивалась теория электролитической диссоциации <...> Атомистическая теория иногда критикуется с философских позиций⁴⁴. Но до тех пор пока не появится что-нибудь лучшее, химики могут и будут с чистой совестью использовать атомистическую теорию. То же самое можно сказать и в отношении теории электролитической диссоциации» [49, с. 424—425].

Значение теории электролитической диссоциации в построении новой научной картины мира С. Аррениус видел

⁴⁴ В данном случае С. Аррениус имел в виду натурфилософские выступления В. Оствальда против атомно-молекулярного учения. Мы уже знаем, что Аррениус не разделял энергетических взглядов Оствальда. Более того, он считал, что наука конца XIX в., и особенно химия и физика, нуждалась, как никогда, в атомно-молекулярной теории. Вся научная деятельность Аррениуса, собственно, и была посвящена развитию этой теории, точнее, теории ионного состояния материи. — Ю. С.

в том, что «в мире химии огромную роль играют электрически заряженные атомы или группы атомов. Общей тенденцией развития научных исследований является признание ими важности электрических процессов как наиболее сильных факторов в явлениях природы» [49, с. 425].

Было естественным, что свою Нобелевскую речь С. Аррениус посвятил теории электролитической диссоциации, хотя уже с конца 1890-х годов он все реже обращался к исследованиям в этой области физической химии ⁴⁵. Свои научные интересы С. Аррениус устремляет в это время в новые области научных исследований — космической физики и иммунохимии. Первые его работы в области астрофизики появились в 1895 г. В последующие годы Аррениус опубликовал ряд блестящих по изложению, богатых новыми идеями и оригинальных по содержанию работ, посвященных вопросам астрофизики и космогонии (более подробно см. главу шестую).

Исследования по иммунохимии

В октябре 1900 г. С. Аррениус находился в Копенгагене, где встречался со своим другом и учеником Торвалдом Мадсенем. Датский бактериолог заинтересовал Аррениуса проблемами серологии ⁴⁶, и они договорились, что летом 1901 г. Аррениус приедет к Мадсену, чтобы вместе заняться исследованием взаимодействия токсинов и антитоксинов. Эта животрепещущая проблема возникла еще в конце 1880-х годов, когда ученые из Пастеровского института в Париже открыли, что из некоторых бактерий могут быть выделены растворимые альбуминоидные (белковые) яды, которые были названы *токсинами*. В 1891 г. Э. А. Беринг ⁴⁷ и И. Китасато в Берлине сообщили, что токсины, выделенные из дифтерийных и столбнячных бактерий, вызывают появление защитных белковоподобных веществ в сыворотке крови инфицированных животных. Открытие этих специфических антитоксинов произвело

⁴⁵ С. Аррениус возвращался к теории электролитической диссоциации в своих многочисленных почетных лекциях, которые ему приходилось читать в различных научных обществах.

⁴⁶ *Серология* (от лат. *serum* — сыворотка) — раздел иммунологии, изучающий реакции антигена (микробы, вирус, чужеродный белок) с антителами сыворотки крови.

⁴⁷ Первый Нобелевский лауреат по медицине (1901).

большое впечатление на ученых, занимающихся изучением иммунитета.

В 1897—1900 гг. П. Эрлих⁴⁸ опубликовал серию статей, в которых высказался за нейтральный характер соединения антитоксина (антитела) с токсином (антигеном). Для сравнения он взял за основу реакцию сильной кислоты и основания, полагая, что в процессе взаимодействия антигена и антитела образуется малодиссоциированный комплекс «антиген—антитело»⁴⁹.

Ознакомившись с опубликованными данными, С. Аррениус выявил противоречия в представлениях П. Эрлиха на природу взаимодействия токсина и антитоксина как биохимическую реакцию молекулярных структур. Точка зрения Эрлиха отражала традиции органической структурной и синтетической химии, которой следовали в Германии во второй половине XIX в. Наиболее ярким проявлением этой традиции была химическая интерпретация взаимодействия токсина и антитоксина с образованием прочного комплекса, подобно реакциям органических соединений.

П. Эрлих был приверженцем теории боковых цепей, согласно которой боковые цепи — это рецепторы — ненасыщенные атомные группировки, способные соединяться с молекулами ядовитого вещества и его обезвреживать. Иммунитет к заразным болезням обусловлен присутствием рецептора на поверхности клетки. Эрлих связал иммунные реакции с жизнедеятельностью клетки. В организме должно присутствовать столько рецепторов, сколько существует бактериальных ядов. Данная гипотеза встретила с объективными трудностями, связанными с ее экспериментальным обоснованием⁵⁰.

Согласно представлениям С. Аррениуса, реакция соединения токсина с антитоксином протекает так, что, наряду

⁴⁸ Пауль Эрлих (1854—1915), немецкий врач и исследователь, работавший в различных областях медицины, биологии, химии, экспериментальной патологии и терапии. С 1899 г. работал в Институте экспериментальной терапии во Франкфурте-на-Майне (с 1906 г. — директор этого института).

⁴⁹ Вскоре, однако, стали появляться факты, не удовлетворяющие этому объяснению и указывающие на возможность активной диссоциации комплекса «антиген—антитело», как, например, в случае реактивации ядовитых токсинов.

⁵⁰ Экспериментальная биология на рубеже XIX—XX вв. не была готова дать прямые доказательства существования рецепторов на поверхности клетки. Но современные исследования подтвердили, что для иммунной системы рецепторный механизм является ключевым.

с конечным продуктом, в смеси всегда находится в свободном состоянии определенное количество реагирующих веществ. Реакция, следовательно, подчиняется закону действия масс Гульдберга и Вааге: скорость реакции прямо пропорциональна активной массе реагирующих веществ.

Эту гипотезу предстояло экспериментально проверить.

В сентябре 1902 г. С. Аррениус поехал в Копенгаген, чтобы принять участие в торжественном открытии Датского института сыворотки (Serum-Institutes), директором которого был назначен его друг Т. Мадсен. Совместно с ним Аррениус провел исследование, посвященное применению физической химии в серотерапии.

Свои экспериментальные данные и выводы, вытекающие из них, С. Аррениус и Т. Мадсен изложили в статье, которую начали словами: «Современная теория растворов с самого начала имела глубокую связь с физиологией; исследования Пфёффера и де Фриза явились одной из исходных точек для теоретических рассматриваний Вант-Гоффа. С тех пор физическую химию неоднократно применяли к физиологическим явлениям. . . До сих пор не представлялось возможным ввести методы физической химии в теорию иммунитета. Это объяснялось главным образом тем обстоятельством, что до недавнего времени принималось во внимание преимущественно практическое направление в этой области, в результате чего существующие данные были мало пригодны для теоретического обсуждения.

Заслуга первого теоретического обоснования теории иммунитета принадлежит Эрлиху, который в результате многолетних трудов разработал точные методы количественного определения токсинов и антитоксинов. После того как таким образом были основательно изучены некоторые токсины (особенно дифтерийный токсин), настал момент, когда стало возможным применить этот принцип измерения к другим токсинам. До тех пор пока эти измерения проводили только в опытах на животных, их число, естественно, было очень ограниченным. Поэтому большой шаг вперед был сделан, когда Эрлих для измерения количества токсинов и антитоксинов начал проводить опыты в пробирке (*in vitro*). . .

После того как была введена количественная обработка, стало возможным попытаться применить методы физической химии к этой области. Именно физическая

химия объяснила природу растворов, а при действии токсинов и антитоксинов речь идет, очевидно, о химических процессах в растворах.

В данном исследовании один из нас развил точки зрения, а другой описал методы исследований и современное состояние теории иммунитета» [50, с. 7—8].

Согласно С. Аррениусу и Т. Мадсену, взаимодействие токсина и антитоксина подчиняется закону действия масс: одна молекула тетанолизина дает две молекулы соединения, которое частично распадается.

В Копенгагене С. Аррениус познакомился с П. Эрлихом и его сотрудниками. Они высказали пожелание, чтобы летом 1903 г. Аррениус приехал к Эрлиху в Терапевтический институт (близ Франкфурта-на-Майне) для исследования физико-химической природы амбоцепторов⁵¹.

25 декабря 1902 г. С. Аррениус написал письмо В. Оствальду, в котором дал подробный «отчет» о поездке в Копенгаген:

«В начале сентября было торжественное открытие Института сыворотки в Копенгагене. Там я встретил Эрлиха, который косвенно вызывал меня на искушение, не может ли физическая химия найти применение в серотерапии. Он был очень доволен результатами моей работы с Мадсеном. . . Мадсен становится убежденным в том, что физическая химия — учительница будущей серотерапии. Вообще я думаю, что применение физической химии будет способствовать развитию физиологической химии, и я надеюсь, что развитие *обеих* наук даст хорошие плоды» [12, с. 172].

Летом 1903 г., выполняя свое обещание, С. Аррениус поехал к П. Эрлиху. Здесь он выполнил экспериментальные исследования, связанные с изучением взаимодействия токсинов и антитоксинов. Уже первые опыты показали, что токсины и антитоксины могут комбинироваться в различных соотношениях, их взаимодействие обратимо и происходит с небольшой скоростью. Аррениус, работая с коллегой Эрлиха, Ю. Моргенротом, нашел, что константа абсорбции антител эритроцитами следует закону действия масс и повышается с увеличением концентрации антител так же, как в случае реакции слабой кислоты и слабого основания.

⁵¹ *Амбоцептор* — защитное вещество, которое появляется в сыворотке крови при иммунизации микробами и способствует их растворению.

От П. Эрлиха С. Аррениус поехал к Т. Мадсену в Копенгаген, где продолжил исследования взаимодействия токсинов и антитоксинов.

В качестве примера для сравнения с реакцией между токсином и антитоксином С. Аррениус и Т. Мадсен выбрали реакцию между борной кислотой и аммиаком. Ввиду обратимости этой реакции в смеси всегда имеется некоторое количество свободного аммиака, обнаруживаемого по его гемолитическому действию. Сравнив нейтрализацию, наступающую в смеси аммиака с борной кислотой, с нейтрализацией токсина антитоксином, исследователи обнаружили очень большое сходство в течении обеих реакций.

Представления С. Аррениуса и Т. Мадсена в большей степени, чем гипотеза Эрлиха, могли служить для объяснения количественных соотношений при взаимодействии токсина и антитоксина [51].

Много лет спустя С. Аррениус напишет о своих работах с Т. Мадсеном, что им удалось показать, что «отношения при нейтрализации ядов их антитоксинами, например дифтеритным антитоксином, вполне аналогичны отношениям при нейтрализации слабых оснований слабыми кислотами, как, например, аммиака — борной кислотой. Здесь так же, как и при образовании сложного эфира, растворяющая вода конкурирует со слабой кислотой (или основанием), и, таким образом, только часть последней (или основания) нейтрализуется, а остаток остается свободным. Так как аммиак вызывает выделение из красных кровяных телец их красного красящего вещества, то, следовательно, борную кислоту можно рассматривать как его противоядие. На этом основании мы произвели измерения нейтрализации аммиака борной кислотой, причем определяли момент, до которого красные кровяные тельца гемолизировались, т. е. теряли гемоглобин под влиянием смеси аммиака и борной кислоты. Отсюда мы вычислили по Гульдбергу и Вааге константу равновесия. . .» [52, с. 173].

В мае 1904 г. на заседании Бунзеневского общества в Бонне происходила большая публичная дискуссия на тему о взаимодействии токсина и антитоксина. Здесь и С. Аррениус, и П. Эрлих высказали свои взгляды.

В докладе С. Аррениуса лейтмотивом звучала мысль, что чем больше света будет пролито на химизм процессов, происходящих в здоровом и больном организме, тем яснее нам станет, что «нет области человеческого знания, не озаренной светом химии». Под аплодисменты всех участ-

IMMUNOCHEMIE.

Anwendungen der physikalischen Chemie auf die
Lehre von den physiologischen Antikörpern

von

SVANTE ARRHENIUS.

Mit Unterstützung des Verfassers aus dem engl. Manuskript übersetzt

von

ALEXIS FINKELSTEIN.



Leipzig

Akademische Verlagsgesellschaft m. B. H.

1907.

Титульный лист книги С. Аррениуса «Иммунохимия» (1907)

ников заседания Аррениус закончил свой доклад такими словами: «Лишь при посредстве методов современной физической химии можно судить о том, как реагируют эти вещества, — и дать таким образом ясное научное представление об их природе» [53].

Под влиянием критического выступления С. Аррениуса П. Эрлих в 1904 г. почти полностью прекратил заниматься иммунологией и пошел по пути приложения своей теории боковых цепей к химиотерапии⁵² [54, 55].

⁵² В 1908 г. П. Эрлих получил Нобелевскую премию по медицине. В письме к Г. Тамману от 3 декабря 1908 г. С. Аррениус писал:

Представления о значении физической химии в решении некоторых задач иммунохимии и иммунологии С. Аррениус в деталях отразил в своей книге «Иммунохимия», опубликованной в 1907 г. [56]. Ознакомившись с ее содержанием В. Оствальд на страницах «Zeitschrift für physikalische Chemie» поделился своим впечатлением: «Как известно, в течение нескольких лет в науке существует спор между Эрлихом, превосходным исследователем упомянутой выше области, и Аррениусом, ученым, занимающимся вопросами физической химии. Речь идет при этом не столько о личных разногласиях во мнениях, сколько о столкновениях двух, в корне различных, химических мировоззрений. Эрлих — сторонник учения о боковых цепях. . . Он использует средства мышления старой органической химии, которая предполагала и искала для каждого химического свойства особую группировку атомов и для которой с установлением „структуры“ были получены ответы на химические вопросы, которые можно было поставить по обсуждаемой теме. Аррениус, со своей стороны, подходит к разнообразным и количественно подвижным явлениям, которые открыла эта новая область исследований, со средствами мышления химической динамики, кинетики, а также статики и пытается выразить и описать факты при помощи известных законов этих очень общих явлений. . . Данная книга представляет собой скорее собрание крайне интересных материалов, чем хотя и не завершенное, но достаточно обточенное изложение новой области химии. Хотя автор докладывал содержание книги академическому кругу слушателей (который, правда, большей частью перерос студенческий возраст) и хотя содержание представлено в хорошем систематическом порядке, автор возлагает на своего читателя довольно значительную часть собственной работы. . . Но как бы то ни было, можно быть уверенным, что эта книга будет стоять в центре нового и богатого последствием развития нашей науки. Это, помимо прочего, признак того, как быстро осуществляется предсказание, сделанное современной физической химией, о том, что физиология является особенно благодарной и богатой результатами областью „колонизации“» [57].

«Эрлих разделил с Мечниковым премию по медицине. Я знаю, что Эрлих очень к этому стремился, и надеюсь, что теперь он доволен, хотя объединение его со столь же достойным Мечниковым представляется весьма странным, поскольку они всегда были полярно противоположными» [10].

С. Аррениус и В. Оствальд оказались правы. Современная иммунохимия, изучающая химический процесс иммунных явлений, во многом опирается на физико-химические методы исследования. Изучение взаимодействия антител и антигенов показало, в какой сложной (до сих пор еще до конца не познанной) области работал Аррениус. Поэтому нет ничего странного в том, что данные его экспериментов и теоретических расчетов не всегда могут служить доказательством правильности его представлений. Поскольку состав соединения антитела с антигеном нельзя было определить, а молекулярный вес антител, антигенов и продуктов их взаимодействия был неизвестен, Аррениус мог делать любые предположения об относительных размерах молекул, участвующих в реакции, и о числе молекул в образующемся соединении [58]. В свете современных знаний большая часть этих предположений оказалась ошибочной [59, 60].

В Соединенных Штатах Америки

Весной 1904 г. С. Аррениус получил неожиданное приглашение от Калифорнийского университета (в Беркли) прочитать в летний семестр цикл лекций по иммунохимии. Шведскому ученому любопытно было посетить Соединенные Штаты Америки и познакомиться с жизнью американцев. Лестно было и то, что именно ему как физико-химику предложили выступить с лекциями по такой, казалось бы далекой от физической химии теме, как иммунология. Но за океаном, видимо, быстро осознали актуальность нового перспективного направления развития физиологической химии.

27 июня 1904 г. С. Аррениус вступает на землю Нового Света. Из Сан-Франциско направляется в Беркли⁵³. Здесь его радушно встречают профессора Калифорнийского университета, которым он сообщает, что будет читать лекции не только по иммунохимии, но и по истории развития теорий в области химии. Эта мысль давно

⁵³ В Беркли С. Аррениус пробыл до 7 августа. Затем он поехал по другим городам Америки и 12 сентября прибыл в Сент-Луис.

22 сентября на физико-химической секции Конгресса по науке и искусствам в Сент-Луисе С. Аррениус с большим вниманием и интересом прослушал замечательный доклад Я. Вант-Гоффа «Отношение физической химии к физике и химии», в котором упоминалось его имя. В октябре Аррениус вернулся на родину.

увлекала ученого, и он был рад, что теперь представился случай ее осуществить. Причину, побудившую обратиться к истории развития теорий химии, С. Аррениус объяснил тем, что «многие современные ученые рассматривали новейшие течения в нашей науке безотносительно к успехам прежнего времени» [47, с. III]. В своих лекциях Аррениус стремился показать, что новейшие отделы теоретической химии являются логическим и необходимым выводом из прежних учений, что новые теоретические обобщения выросли на почве прежних общепризнанных идей.

Какие основные разделы развития теорий химии включил С. Аррениус в цикл своих лекций?

В первой лекции С. Аррениус говорил о пользе теории. Ученый был солидарен с Л. Больцманом, который утверждал: «Теория наиболее практична, она — квинтэссенция опыта». На конкретных примерах Аррениус убеждал слушателей, что «теория является важнейшим двигателем в области научного знания. . . По мере введения теорий в чисто описательную науку последняя постепенно развивается в точную науку, лучшим подтверждением чего могут служить успехи химии в истекшем столетии» [47, с. 2—3].

Конструктивную силу теории С. Аррениус видел в том, что она указывает, «в какую сторону с наибольшим успехом можно направить дальнейшую работу» [47, с. 9].

Вторую лекцию С. Аррениус посвятил обзору древнейших теорий в области химии (от Архимеда и Эмпедокла до Резерфорда и Содди).

Третья лекция «Существование гидратов в растворе» выглядела несколько инородно в общем контексте теоретической химии. Однако для С. Аррениуса важно было обсудить этот вопрос и доказать, что не все выводы, вытекающие из гидратной теории растворов Менделеева, можно считать справедливыми. Но сам Аррениус признает, что такие гидраты, как H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, существуют в растворе.

Основную часть последующих лекций С. Аррениус посвятил развитию атомистической теории. Он рассказал о законе кратных отношений Дальтона, об электрических силах, действующих между атомами.

Две лекции (шестую и седьмую) С. Аррениус посвятил развитию учения о валентности и химическом сродстве.

Историю развития атомного учения он завершил изложением новейших представлений о сложном строении атома.

ТЕОРИИ ХИМИИ.

О ЛЕКЦИЯМЪ, ЧИТАННЫМЪ ВЪ КАЛИФОРНИЙСКОМЪ УНИВЕРСИТЕТЪ ВЪ БЕРКЛИ,

СВАНТЕ АРРЕНИУСОМЪ.

Переводъ съ разрѣшенія автора съ именованнаго изданія
«Theorien der Chemie» von Svante Arrhenius,

Д. Д. Гарднера,

ЛАБОРАНТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКАГО ИНСТИТУТА ИМЕНИ ГИЛЬДАИ 1.

Съ 22 рисунками въ текстъ, приложенемъ таблицы атомныхъ вѣсовъ
и периодической системы Менделѣева.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Изданіе К. Л. РИККЕРА.
Невскій пр., 14.
1907

Титульный лист книги С. Аррениуса «Теории химии» (1907)

Особое вниманіе С. Аррениус уделил интерпретации периодической системы элементов Д. И. Менделѣева с электронныхъ позицій.

Девятую лекцію С. Аррениус начал словами: «До сих пор мы останавливались преимущественно на свойствах атомов; постараемся теперь рассмотреть свойства молекул» [47, с. 93]. Из всехъ открытій, говорил ученый, которые сделали химию наукой в современном смыслѣ этого слова, наиболее важную роль сыграли исследования газов.

В десятой и одиннадцатой лекціяхъ С. Аррениус в историческомъ аспекте обсуждал проблемы химической кинети-

тики и статики (от Т. Бергмана до Я. Вант-Гоффа и В. Оствальда).

Последние три лекции (главы XII—XIV) шведский ученый посвятил рассмотрению осмотической теории растворов Вант-Гоффа и теории электролитической диссоциации. Обращаясь к своим собственным работам, С. Аррениус говорил, что в 1883—1884 гг. он впервые высказал мысль о том, что «химически активные молекулы равнозначщи с электрически активными и что поэтому электропроводность кислот может считаться мерилем их крепости» [47, с. 133].

Излагая последующие успехи осмотической теории растворов и теории электролитической диссоциации, С. Аррениус говорил, что эти теории «в короткое время их существования получили широкое применение». При этом он считал нужным обратить внимание на то, что «одновременное введение этих обеих теорий в общую химию создало такой широкий простор, что некоторые авторы совсем позабыли, что теоретическая химия вообще когда-либо существовала до этих открытий. С другой стороны, были и такие ученые, которые нашли, что развитие науки подвигается вперед слишком быстро, и которые полагали возможным откинуть эти новые точки зрения, не понимая, что ради последовательности им следовало бы отказаться и от прочного фундамента основных научных воззрений» [47, с. 146].

После возвращения из США С. Аррениус обработал свои лекции и на их основе подготовил и в 1906 г. издал книгу под названием «Теории химии: По лекциям, читанным в Калифорнийском университете в Беркли Сванте Аррениусом»⁵⁴.

⁵⁴ В 1907 г. эта книга была переведена на русский язык [47]. В Предисловии Д. Д. Гарднера к русскому изданию сказано: «Книга переведена с разрешения ее автора, который попросил разослать от его имени русский перевод «Теорий химии» его русским друзьям, что и приведено в исполнение». Именно эту книгу возьмет в руки юноша Николай Семенов, и она позовет его в удивительный мир химических превращений.

«Из лекций Аррениуса, — вспоминал Н. Н. Семенов, — изданных в то время, я понял, что прогрессивные химики ждут очень многого от применения в химии новых физических представлений. И тогда я твердо решил, что хочу участвовать в становлении этой химии будущего и что для этого я должен сперва выучиться физике, чтобы потом применять ее в химии» [60а, с. 352].

Директор
Нобелевского физико-химического института

В начале 1905 г. С. Аррениус отказывается от должности ректора Высшей школы в Стокгольме и решает отойти от преподавательской деятельности, полностью посвятив себя исследовательской работе. Его желание осуществилось уже в 1905 г.: дальнейшую научную судьбу Аррениуса решил король Швеции. Он предложил выделить из Нобелевского фонда средства для создания специально для Аррениуса Нобелевского физико-химического института. По завещанию А. Б. Нобеля, отчисления от его капитала могли идти не только на премии, но и на научные исследования в области химии и физики. Для организации этих исследований временно было отведено помещение в доме № 18 на Горной улице в Стокгольме, где на третьем этаже в трех комнатах начал работать Нобелевский физико-химический институт под руководством Сванте Аррениуса.

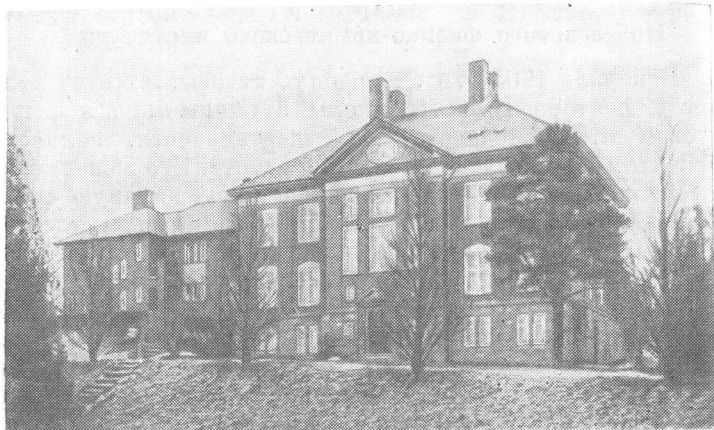
Одновременно с организацией Нобелевского института С. Аррениус основал в 1906 г. новый журнал «Сообщения Нобелевского института Королевской Шведской Академии наук» («Meddelanden från Kungl. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut»), в котором публиковались все исследования, выполняемые в институте.

Из иностранных ученых в скромном помещении вновь созданного института работали ученые из России (Д. Д. Гарднер, Г. Янковский, А. Максимов), США (А. Е. Тейлор из Беркли). Чаще всего к Аррениусу приезжал Гарднер из Петербурга. Он стал лучшим и преданнейшим из его учеников⁵⁵.

В начале 1906 г. из Нобелевского фонда были выделены необходимые средства для строительства близ Стокгольма нового здания для Нобелевского физико-химического института. Строительство шло более двух лет и было закончено летом 1909 г. В августе 1909 г. С. Аррениус получил ключи от строителей и открыл двери нового института. Здесь находилась и его квартира с большой библиотекой.

«В новом институте я надеюсь поработать парочку десятилетий так же уютно и спокойно, как в дни золотой юности и моих странствий, когда все казалось лучше и

⁵⁵ В письме к И. А. Каблукову от 18 марта 1908 г. Д. Д. Гарднер писал: «Мечтаю о своей поездке к Аррениусу. Думаю уехать 15 мая на три месяца, отдохнуть и поработать всласть» [61].



Нобелевский физико-химический институт

привлекательней, чем впоследствии» (из письма С. Аррениуса к Г. Тамману от 26 апреля 1908 г.) [10].

В институте С. Аррениус продолжил изучение физиологических процессов. Провел серию исследований процессов пищеварения. В поисках законов пищеварения и процесса всасывания Аррениус часто обращался к исследованиям великого русского физиолога И. П. Павлова⁵⁶.

«Важнейшими данными в этой области, — писал С. Аррениус, — мы обязаны исследованиям академика И. П. Павлова в Петрограде и его учеников, в частности профессора Лондона⁵⁷. Академик Павлов дал мне полученные им цифры для обработки, и я обнаружил в них некоторые весьма ясно выраженные закономерности, которые наблюдаются также в исследованиях Хижина и других учеников Павлова» [62, с. 60].

⁵⁶ Вместе со шведским физиологом Р. А. Тигерштедтом С. Аррениус выдвинул кандидатуру И. П. Павлова на соискание Нобелевской премии по физиологии. Премия была присуждена И. П. Павлову в 1904 г.

⁵⁷ Ефим Семенович Лондон (1869—1939), известный советский биолог, специалист в области патофизиологии и биохимии. Окончил Варшавский университет (1894). С 1895 г. работал в Институте экспериментальной медицины в Петербурге; с 1903 г. — заведующий отделом общей патологии этого института, реорганизованного в 1932 г. во Всесоюзный институт экспериментальной медицины. Автор работ, посвященных изучению обмена веществ. — Ю. С.

Обрабатывая данные, полученные учениками И. П. Павлова при изучении процесса переваривания пищи в желудке животного, С. Аррениус пришел к заключению, что время переваривания почти в точности пропорционально квадратному корню из количества пищи.

В статье «Закон пищеварения и всасывания», опубликованной в 1909 г. в «Zeitschrift für physiologische Chemie», С. Аррениус ссылается на обширные исследования Е. С. Лондона и работы учеников И. П. Павлова. Анализируя их данные, он писал: «Закон квадратного корня должен играть доминирующую роль при всех указанных процессах: он управляет временем переваривания твердых пищевых частиц, и для данного времени — количество отделяемых соков организма есть функция количества пищи, так же как и время отделения соков. . . Вышеприведенные вычисления были осуществлены благодаря дружеской помощи господина Лондона, предоставившего свои опытные результаты» [63].

На заседании Общества русских врачей в Петербурге 22 октября 1909 г. Е. С. Лондон выступил с докладом на тему «К учению о закономерностях переваривания и всасывания в живом организме». Докладчик отмечал, что в работе, проведенной в сотрудничестве с С. Аррениусом, удалось ввести и обосновать математические формулы с четырьмя основными данными: временем, притяжением, массой и силой, которые охватывают все кажущееся разнообразие разыгрывающихся здесь явлений. Отметив, что и физиология нервной системы (школа И. П. Павлова), и явления размножения в биологии становятся теперь на почву математического анализа, Лондон выразил надежду, что и вся область физиологии доступна такому математическому исследованию.

С. Аррениус считал, что изучение экспериментальных данных, относящихся к изучению процессов переваривания, отделения соков и всасывания в теле животного, имеет огромное значение, не только научное, но и методологическое, ибо «главным аргументом виталистов является именно отрицание возможности приложения к изучению жизненных процессов количественных методов, подобно тому, как это делается в точных науках» [62, с. 73].

В октябре 1907 г. С. Аррениус получил приглашение из Петербурга от Оргкомитета Первого Менделеевского съезда принять участие в его работе. Шведский ученый, не задумываясь, принял это приглашение. Россия, с ее самобытной историей и культурой, всегда его интересовала. Мы говорили, что уже в конце 1880-х годов большим желанием Аррениуса было приехать в Россию и лично познакомиться с русскими учеными. «Мне всегда хотелось посетить Россию», — писал он 21 июня 1890 г. Г. Тамману [10].

Первый Менделеевский съезд по общей и прикладной химии открылся 20 декабря 1907 г. Бурными аплодисментами встретили делегаты съезда своего шведского коллегу. На съезде С. Аррениус был избран товарищем председателя. Он присутствовал на пленарном заседании съезда и наблюдал, с каким живым интересом участники съезда заслушали доклад П. И. Вальдена «О трудах Дм. Менделеева по теории растворов». Участник этого заседания, русский физик К. К. Баумгарт, делаясь своими впечатлениями, писал: «Из докладов, читанных на общих заседаниях, наибольшее впечатление произвел на всех доклад П. И. Вальдена „О трудах Дм. И. Менделеева по теории растворов“. Докладчик, сам в значительной мере переживший историю борьбы гидратной теории Менделеева с теорией электролитической диссоциации Аррениуса и до тонкостей знакомый с вопросом, мог в своем докладе подняться до высокой, объективной точки зрения. Он выяснил значение работ Менделеева, их место в науке и указал на то возрождение гидратной теории, при котором мы присутствуем. Продолжительный доклад проф. Вальдена был прослушан с неослабным интересом» [63а, с. 61].

26 декабря 1907 г. на Общем собрании Русского физико-химического общества в химической лаборатории Петербургского университета, где работал Д. И. Менделеев, С. Аррениус сделал сообщение «О правиле Шютца» («Über die Schütz'sche Regel»). Докладчик напомнил русским ученым, что в 1890 г. немецкий физиолог М. Шютц установил, что при постоянной температуре переваривание яичного альбумина при действии пепсина происходит так, что если количество a переваривается в течение одного часа, то для переваривания двойного количества ($2a$) нужно 4 часа, для тройного количества ($3a$) — 9 часов, для четверного количества ($4a$) — 16 часов и, вообще,

для переваривания n -кратного количества (na) нужно n^2 часов. Опираясь на свои собственные наблюдения, а также данные других исследователей, Аррениус показал, что правило Шютца (переваривающее действие пропорционально квадратному корню из количества пепсина) оправдывается во многих случаях.

27 декабря С. Аррениус выступил со вторым докладом, в котором сообщил о своих опытах, связанных с изучением действия гемолитических ядов⁵⁸ в организме при некоторых заболеваниях и отравлениях.

Мы видим, что автор теории электролитической диссоциации привез на съезд доклады не по теории растворов, а по физиологической химии. В тот период это как раз отвечало научным интересам ученого.

На съезде С. Аррениус познакомился со многими русскими химиками и физиками, исследования которых он знал из литературных источников.

После съезда С. Аррениус предполагал поехать в Москву, где ему очень хотелось познакомиться с Московским университетом, встретиться с профессорами, с которыми он был знаком. Но в Петербурге Аррениус заболел и поездка в Москву не смогла состояться. «По настоянию врача, — писал Д. Д. Гарднер И. А. Каблукову, — ему пришлось отказаться от мысли ехать в Москву, о чем он глубоко скорбил — уж очень хотелось ему повидать сердце России. Он даже высказал очень нелестное для петербуржца мнение, что так как он не был в Москве, то, собственно говоря, России не видал. 2 января с разрешения врача он уехал домой, прося передать Вам самый сердечный привет»⁵⁹ [61].

⁵⁸ Гемолитический яд (анилин, мышьяк, свинец, сероводород и др.) вызывает в случае проникновения в организм явление гемолиза (разрушение красных кровяных телец, эритроцитов, с выделением гемоглобина из них в окружающую среду).

⁵⁹ В 1911 г. при подготовке Второго Менделеевского съезда Русское физико-химическое общество послало С. Аррениусу приглашение принять участие в работе и этого съезда. Однако по состоянию здоровья Аррениус не смог приехать на съезд. В письме к П. И. Вальдену от 18 февраля 1912 г. он писал: «Бубанович и Тамман, которые были на Менделеевском съезде, [привезли мне] приветы из С. Петербурга и от Вас. Я сам не решился поехать, так как мой врач запретил мне путешествовать в холодную погоду. Прошлый раз я также очень сильно простудился в С. Петербурге, так, что еще в течение двух месяцев после этого был лишь наполовину работоспособен. Моя предполагавшаяся поездка в Москву, куда я уже давно купил билет, также была отменена» [64]. Из переписки профессора химии Московского выс-

В феврале 1909 г. С. Аррениусу исполнилось пятьдесят лет, а в мае того же года — 25 лет со дня защиты им докторской диссертации, положившей начало новому периоду развития физической химии и смежных с ней дисциплин.

Многочисленные друзья, ученики, коллеги сердечно поздравили ученого, встретившего свой «двойной» юбилей в расцвете творческих сил. Лауреат Нобелевской премии, директор Нобелевского физико-химического института, член многих академий наук, С. Аррениус оставался для друзей и коллег все таким же доброжелательным, отзывчивым «Сванте», с которым они начали «вспахивать поле» новой науки.

В. Оствальд к юбилею С. Аррениуса решил издать специальный выпуск «*Zeitschrift für physikalische Chemie*». Ученым различных стран были разосланы предложения написать статьи специально для юбилейного тома журнала.

В августе 1909 г. физико-химики многих стран приняли участие в торжественном юбилейном заседании, посвященном 25-летию со дня публикации докторской диссертации С. Аррениуса. С яркой речью выступил В. Оствальд [65]. Приведем некоторые выдержки из этой речи.

«Обзор научных работ Аррениуса может служить лишь как воспоминание для тех, кто эти работы пережил⁶⁰; для тех, кто далек от них, пересказ содержания и характера этих работ занял бы столько печатных листов, сколько страниц имеется в нашем распоряжении. В соответствии с переменами, которые в наше время проявляются в четко и ярко выраженном антагонизме по отношению к научным работам безвозвратно ушедшего периода, несмотря на

шего технического училища А. А. Титова с Аррениусом выяснилось, что шведский ученый приезжал в Петроград в декабре 1915 г., однако цель его поездки нам установить не удалось.

⁶⁰ Пройдет несколько лет, и В. Оствальд вновь живо вспомнит те времена, когда к нему в Ригу весной 1886 г. приезжал С. Аррениус.

В сентябре 1913 г. отмечалось 60-летие со дня рождения Вильгельма Оствальда. Своему любимому другу С. Аррениус посвятил брошюру «Из моих юных лет», опубликованную в 1913 г. в Лейпциге. 30 декабря 1913 г. Оствальд писал Аррениусу:

«Дорогой старый друг! Я довольно часто думал о тебе в последние месяцы, когда читал твою книжку с воспоминаниями, которая для меня ценнее всех других подарков к дню рождения; поэтому она все время должна находиться под рукой. Я беру ее и опять заново переживаю чудесные старые дни» [10]. — Ю. С.

Aus meiner Jugendzeit



Seinem lieben Freunde

Wilhelm Ostwald
zu seinem 60. Geburtstag

dargebracht von

Svante Arrhenius

Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1913

**Титульный лист книги С. Аррениуса «Из моих юных лет»
с посвящением 60-летию В. Оствальда (1913)**

чрезвычайную специализацию науки, современные ведущие ученые все менее и менее удовольствуются разработкой какой-либо одной, узко ограниченной области науки, сосредоточенной в рамках одной из традиционных разделов науки, подобных тому, как они именуются на кафедрах университетов.

Огромные синтезирующие факторы науки вновь вступили в действие на передовом ее рубеже, и мы видим Аррениуса, творчески работающего в равной степени в химии и метеорологии, в астрономии и медицине. Его привлекает чтение исторического курса по космологии, и в то же время охватывает непреодолимая тяга к натурфилософии, или, как мы говорим, к научно-теоретическим

размышлениям, что прежде всего характеризует наше время. . .

А теперь перейдем к другой стороне личности Аррениуса, которая показывает его и как предшественника нового времени. Аррениуса вполне можно назвать интернациональным ученым, исследователем, который чувствует себя как дома в Германии и Англии, в Америке и Франции, в России и Голландии. Он охотно делится опытом научных исследований со своими благодарными слушателями на немецком, английском или французском языке. . .

Его образ жизни напоминает образ жизни крупного, всемирно известного ученого XVI столетия, а его исключительная способность привлекать к себе все новые круги общества не только головой, но и сердцем стала причиной того, что при упоминании имени Аррениуса повсюду светлеют глаза и проясняются лица.

Итак, перед нами жизнь ученого, наполненная, что редко бывает, также и личным счастьем. Нельзя сказать, что не было невзгод. Но он преодолевал их с веселой бодростью, которая является основой его существа, а огромный запас духовной энергии, которая способствовала его научным изысканиям и открытиям, так же благодатно сказывалась, когда случалось преодолевать болезни и горе.

Теперь, когда мы его приветствуем на вершине жизни, где высшие научные признания нашего времени, Нобелевская премия, многочисленные медали и дюжины избраний почетным членом большинства научных обществ, делают его одним из наиболее выдающихся среди современников, а его внешние сношения и научные связи приносят ему то, что только пожелает его сердце исследователя; мы знаем также, что едва ли есть кто-либо из ученых, кто от всего сердца так радовался бы чужому счастью, как Сванте Аррениус» [65, с. XVIII—XX].

О том, как проходил сам юбилей, С. Аррениус описал И. А. Каблукову в одном из своих писем:

«Торжество было замечательное. Оствальд произнес с большим подъемом речь, которая не изгладится из памяти слушателей. Приехали 15 иностранцев, по большей части из Германии. Абегг передал юбилейный том «*Zeitschrift für physikalische Chemie*»⁶¹. Эйлер преподнес

⁶¹ 90 авторов, среди которых были видные химики, физики, электрохимики, биохимики, физиологи, подготовили статьи для двух

альбом с портретами многочисленных друзей и коллег. Ротмунд читал адреса. На следующий день мои друзья и я были приглашены здешними химиками завтракать на выставку. Мы провели несколько в высшей степени приятных дней. Я сожалею, что Вы не смогли приехать. Вы, наверное, встретили бы много старых друзей. Я хотел бы просить Вас передать Московскому университету, как и Обществу естествоиспытателей в Москве, мою нижайшую благодарность. Исключительная честь, оказанная мне этими двумя учреждениями, будет для меня незабвенной»⁶² [67].

От Русского физико-химического общества С. Аррениус получил адрес, написанный П. И. Вальденом.

«. . . Мы присоединяем свой голос к сонму голосов всего ученого мира для того, чтобы выразить наше удивление перед смелостью и мощью Вашего духа, в теории электролитической диссоциации создавшего новое могущественное орудие научного исследования. Эта теория восторжествовала в борьбе. Подобно мощной волне, широко разлилась она повсюду, давая начало новым проблемам, нарождая новые исследования во всех областях чистой и прикладной химии. Благодаря ей стародавние загадки получили свое разрешение. Возникла новая отрасль химической науки — электрохимия, навеки связавшая Ваше имя с именем знаменитого соотечественника Вашего Берцелиуса, ибо электрическая теория химического средства, им впервые возвещенная, благодаря Вам приблизилась к своему осуществлению.

В наше время специализации Вы не только в химии создали новую эпоху, но и в других областях знания: в иммунохимии и космической физике, в проблемах возникновения жизни и превращения миров. Вы повсюду пролагали новые пути, являя пример многообразной творческой деятельности.

Приветствуя в Вашем лице гениального ученого и учителя, мы с особым чувством отмечаем ту близкую связь, которая постоянно существовала между Вами и русскими химиками. Первые шаги Вашей блестящей научной деятельности привели Вас в русскую химическую лабораторию. В Риге у Оствальда Вы нашли наиболее полное при-

юбилейных томов (69 и 70-й) «Zeitschrift für physikalische Chemie» [66]. Это была впечатляющая картина общего признания теории электролитической диссоциации. — Ю. С.

⁶² Р 1909 г. Московский университет и Московское общество испытателей природы избрали С. Аррениуса своим почетным членом.

знание Ваших новых идей и сочувственную поддержку. . .»⁶³ [68, с. 1131—1132].

В ответ на это поздравление С. Аррениус 26 августа 1909 г. на имя А. А. Яковкина, вице-председателя Отделения химии Русского физико-химического общества, прислал письмо следующего содержания:

«Многоуважаемый коллега! . . . Славный адрес, который навсегда останется для меня чудным воспоминанием о моих русских коллегах, был прекраснейшим из поднесенных мне по настоящему случаю. Но еще более порадовали меня многочисленные подписи коллег и содержание текста, глубоко меня тронувшее. В числе почетных моих гостей был мой милый, верный друг и сотрудник Оствальд. Он сказал речь, которую я, а также и другие присутствующие никогда не забудем. Позднее мы беседовали о добром старом времени. . .

⁶³ В 1912 г., по представлению П. И. Вальдена, С. Аррениус был избран почетным членом химического факультета Рижского политехнического института. По этому поводу Аррениус писал Вальдену (9 августа 1912 г.):

«Конечно, для меня величайшая честь, что меня предложили к избранию в почетные члены вашего факультета. В памятных мне и любимых лабораториях Вашего Политехникума я ведь когда-то вместе с Оствальдом проводил исследования, которые остались моими любимыми духовными детьми. Мне особенно приятно то, что этой высокой честью я обязан Вам, чье мнение для меня значит больше, чем мнение кого бы то ни было из ныне живущих физиков, ибо Вы с таким огромным успехом работаете как раз в той области, которую я люблю больше всего. Прошу Вас и факультет принять мою искреннейшую благодарность. Сердечно Вам преданный Сванте Аррениус».

Через некоторое время (11 октября 1912 г.) П. И. Вальден получает от С. Аррениуса письмо следующего содержания:

«Дорогой и глубокоуважаемый друг и коллега!

. . . На днях я должен был быть у Вас в моем старом любимом городе Риге, где весной 1886 г. я пережил столько радостных минут и где так примерно и счастливо работал. . .

Но сейчас, когда я не имею возможности даже увидиться со своими старыми товарищами, прошу Вас передать начальству Политехникума, сколь многими узами я связан с высшей школой, празднующей свой юбилей, и со старым ганзейским городом, где я видел также много древностей, напоминавших мне о минувших славных годах шведского могущества.

Пусть успех всегда сопутствует Рижскому политехникуму, пусть он воспитает много деятельных сил, которые сумеют поднять и использовать огромные богатства России. Пусть научный ореол, сияющий над вашей высшей школой благодаря работе столь многих выдающихся ученых, засияет в последующие столетия еще ярче над Вашим родным городом, над старыми прибалтийскими провинциями и над всей Россией. Искренне Вам преданный Сванте Аррениус» (цит. по [16, с. 262]).

< . . . > Я надеюсь, что мне скоро удастся возвратиться к Вам и лично выразить мою глубокую благодарность. . . Совершенно преданный Сванте Аррениус» [68, с. 1130—1131].

13 декабря 1909 г. С. Аррениус был избран почетным членом Русского физико-химического общества «за выдающиеся научные труды в области физико-химических наук, а также за те симпатии к русской науке и к русским ученым, которые он неоднократно высказывал». По этому поводу Аррениус 5 января 1910 г. прислал на имя президента Общества академика Б. Б. Голицына следующее письмо:

«Глубокоуважаемый коллега! Несколько дней тому назад я получил Ваше любезное письмо, в котором Вы извещаете меня об оказании мне чести быть избранным почетным членом Русского физико-химического общества. Прошу принять мое чувство глубокой благодарности за оказанное доверие Вашего общества.

Я очень хорошо сознаю то, что этого большого доверия не заслуживаю полностью своими научными работами. Я вижу в этом признак дружелюбного отношения между обоими соседними народами и особенно в научной сфере, куда я по мере моих сил вносил и надеюсь вносить и впредь свой скромный труд. Я смею также питать надежду, что в Нобелевском институте физической химии, представителем которого я являюсь, многие русские ученые будут пользоваться гостеприимностью любящего и верного соседа» [69, с. 400]. Эти слова не были только долгом вежливости интеллигентного человека.

В 1911 г. вместе с большой группой прогрессивно настроенных профессоров в знак протеста против реакционных действий министра просвещения Кассо покинул Московский университет профессор П. Н. Лебедев⁶⁴. Многие отечественные и зарубежные научные учреждения проявили заботу о его судьбе. Самое лестное предложение пришло из Стокгольма от С. Аррениуса. В те сумрачные дни своей жизни Лебедеву приятно было узнать из письма

⁶⁴ Петр Николаевич Лебедев (1866—1912), русский физик. С 1900 г. — профессор Московского университета. Здесь организовал первую школу русских физиков. Автор классических исследований, экспериментально доказавших световое давление на твердые тела и газы [70]. В 1910 г. избран почетным членом Лондонского королевского общества. С П. Н. Лебедевым С. Аррениус познакомился в 1900 г. в Париже на Международном конгрессе физиков.

Аррениуса (от 2 мая 1911 г.), что «для Нобелевского института было бы большой честью», если бы русский ученый захотел посетить его и работать в нем. «... мы, — писал Аррениус, — без сомнения, предоставили бы Вам все необходимые средства, чтобы Вы имели возможность дальше работать... Вы, разумеется, получили бы совершенно свободное положение, как это соответствует Вашему рангу в науке...» (цит. по [71, с. 146—147]).

Но поездка П. Н. Лебедева в Стокгольм не состоялась. Ради своего личного благополучия Лебедев не пожелал покинуть Родину, своих учеников и близких ему людей [72, с. 634—635]. Он решил остаться в Москве и создать новую физическую лабораторию⁶⁵.

С. Аррениус, однако, не терял надежды, что весной 1912 г. П. Н. Лебедев все же приедет в Стокгольм в Нобелевский институт, где будут сделаны «все необходимые приготовления». Как близкий друг Аррениус заботился о душевном состоянии своего русского коллеги. «Только не теряйте мужества, все уладится. Я надеюсь, что Вы скоро обретете вновь душевное равновесие и будете спокойно смотреть на будущее... Вы должны иметь полную возможность претворять в жизнь Ваши прекрасные и плодотворные идеи... Преданный Вам Сванте Аррениус» [73].

В письме к П. П. Лазареву от 5 августа 1911 г. П. Н. Лебедев сообщал: «Сегодня получил очень милое письмо от Аррениуса, и он, видимо, настаивает, чтобы я перешел в Стокгольм. Я все же думаю, что надо остановиться на Палате⁶⁶: там мы будем вместе, да и, может быть, все хорошо устроится» [74, с. 754].

Но претворить в жизнь прекрасные и плодотворные идеи П. Н. Лебедеву было не суждено. Он умер в самом расцвете своего таланта 1 марта 1912 г. Смерть выдающегося русского ученого была встречена С. Аррениусом

⁶⁵ В 1911 г. П. Н. Лебедев обратился в совет Общества имени Х. С. Леденцова с ходатайством об оказании материальной поддержки для продолжения научных работ, как его личных, так и его 20 учеников, которые занимались под его руководством в физической лаборатории Московского университета. Совет общества, руководствуясь желанием «сохранить в России выдающуюся научную силу... и обеспечить существование лаборатории как школы научных работников, которыми далеко не так богата Россия», постановил ассигновать 12 000 р. на оборудование лаборатории и до 3000 р. на наем для нее помещения [72, с. 634—635].

⁶⁶ Речь идет о Главной палате мер и весов в Петербурге.

с глубокой скорбью. 28 марта 1912 г. он писал В. А. Лебедевой — супруге покойного:

«Глубокоуважаемая г-жа Лебедева!

Сегодня рано утром я получил тяжелое известие о кончине Вашего незабвенного супруга, бывшего величайшим из исследователей в области точных наук в России. На моем письменном столе еще лежит оставшееся без ответа его последнее письмо ко мне от 19 февраля, в котором он писал о своих надеждах и бесчисленных заботах, а равно и о своем серьезном нервном заболевании. Мне не остается теперь ничего другого, как сказать Вам, насколько высоко ценил его научный мир и как радуется меня то, что я был связан с ним не только по его работам, но по личной переписке. В прошлом году шла речь о том, что он посетит меня здесь, чтобы побеседовать на интересующие нас обоих темы; к сожалению, этому не суждено было осуществиться вследствие приступа его болезни.

Имя Лебедева будет неизменно сиять в области физики и астрономии, к славе его времени и Родины. Сознание этого будет величайшей ценностью...

С искренним сочувствием и уважением приветствует Вас один из почитателей Вашего незабвенного супруга, преданный Вам Сванте Аррениус» [75, с. 605].

В 1913 г. ученики П. Н. Лебедева издали сборник его научных работ, популярных статей и речей. П. П. Лазарев, один из редакторов этого сборника, послал С. Аррениусу «Собрание сочинений П. Н. Лебедева».

«Я был крайне тронут Вашим, полученным мною вчера, чудесным подарком, — писал С. Аррениус П. П. Лазареву 18 февраля 1914 г., — полным собранием трудов Лебедева, которое всегда будет напоминать мне об одном из величайших физиков и одном из самых хороших людей. Я не нахожу слов благодарности Вам за этот замечательный труд и Московскому физическому обществу — за его большое внимание. Прошу Вас передать Обществу почтительнейшие выражения моей глубокой благодарности и одновременно мои искренние пожелания, чтобы дух безвременно ушедшего учителя продолжал жить в Обществе. С глубоким уважением, преданный Вам Сванте Аррениус» [76].

В Стокгольме в Нобелевском физико-химическом институте С. Аррениуса работало несколько русских ученых. Так, в 1911 г. здесь проводил свои исследования по поглощению лучей радиоактивных веществ один из первых рус-

ских радиохимиков В. А. Бороодовский, В 1913—1914 гг. у Аррениуса работали русские физико-химики А. А. Титов (Москва) и Б. А. Шипковский (Киев) ⁶⁷. Титов занимался исследованиями по адсорбции, а Шипковский провел исследования в области электрохимии и теории растворов.

В мае 1920 г. к С. Аррениусу из Советской России пришел пакет с письмом от А. Л. Чижевского ⁶⁸ и текстом его доклада «Униполярная ионизация воздуха как важнейший физиологический деятель атмосферного электричества». Эта тема не могла не заинтересовать шведского ученого, ибо еще в 1890-х годах он выдвинул идею о влиянии атмосферного электричества на некоторые физиологические явления. Ознакомившись с работой Чижевского, Аррениус весьма заинтересовался его идеями и экспериментальными данными, о чем он и написал в своем любезном письме от 20 мая 1920 г.:

«Господин Чижевский!

Я имел счастье познакомиться с результатами Ваших работ по ионизации воздуха. Ваша гипотеза представляется мне чрезвычайно интересной, возможности, следующие за развитием этой гипотезы, заманчивы. Вы экспериментально доказали факт биологического действия ионов воздуха на человеческий организм ⁶⁹, на природу — этот факт, бесспорно, имеет огромное значение для науки, этот факт открывает большие перспективы для развития научной мысли ⁷⁰.

⁶⁷ Богдан Андреевич Ш и п к о в с к и й (1873—1931), родом из Польши. Окончил Киевский университет (1896), где с 1907 г. — приват-доцент физической химии. В 1908 г. работал в Англии, у Дж. Дж. Томсона, а в 1913—1915 гг. — у С. Аррениуса. С 1920 г. — профессор физической химии Краковского университета. Основные работы посвящены изучению растворов и поверхностных явлений.

⁶⁸ Александр Леонидович Ч и ж е в с к и й (1897—1964), известный советский ученый, автор многочисленных трудов по биологической физике и космической биологии. О жизни и деятельности ученого см. [77].

⁶⁹ Опытами А. Л. Чижевского впервые было установлено, что отрицательные ионы воздуха действуют на организм благотворно, а положительные чаще оказывают неблагоприятное влияние на здоровье, рост, вес, аппетит, поведение и внешний вид животных. — Ю. С.

⁷⁰ Прогноз ученого полностью оправдался. Открытие благотворного влияния отрицательных униполярных аэроионов (главным образом ионы кислорода воздуха) имело действительно большое теоретическое и практическое значение. Это открытие нашло применение в медицине, сельском хозяйстве. В настоящее время аэрионизация широко используется в различных областях народного хозяйства. — Ю. С.

Мне хотелось бы поближе познакомиться с Вами. Хотелось бы вместе поработать, поспорить. . .

С глубоким уважением, Сванте Аррениус» (цит. по [77, с. 38]).

Но вместе «поработать и поспорить» не удалось. По независящим от А. Л. Чижевского причинам поездка в Стокгольм к С. Аррениусу не состоялась.

Для восстановления контактов с русскими учеными С. Аррениус приглашал к себе не только А. Л. Чижевского.

16 октября 1922 г. С. Аррениус направил В. А. Кистяковскому письмо следующего содержания: «Нобелевский институт Королевской Шведской Академии наук позволяет себе пригласить Вас прочитать ряд докладов Институту о новейших успехах в области физико-химических знаний, сделанных в России с 1913 г., причем должны быть приняты особенно во внимание Ваши личные исследования. Просим Вас сообщить, к какому времени мы Вас можем здесь ожидать, а также можете ли Вы назначить определенные дни и часы для Ваших докладов, чтобы мы могли сделать соответствующие распоряжения» [77а].

В ответном письме В. А. Кистяковский поблагодарил С. Аррениуса за любезное приглашение, согласовав с ним время приезда в Стокгольм, но поездка, по независящим от В. А. Кистяковского причинам, не состоялась. . . Стена, отделяющая наших ученых от западноевропейской науки, уже начала воздвигаться.

Вновь во Франции, Америке, Германии, Англии

Лекции во Франции и Америке

В декабре 1910 г. С. Аррениус получает приглашение прочитать весной следующего года Силлимановские лекции ⁷¹ в Йельском университете в Нью-Хейвене и Лоуэлловские лекции ⁷² в Бостоне.

⁷¹ Силлимановские лекции были учреждены в 1901 г. по завещанию Аугустуса эль Силлимана из Бруклина (Нью-Йорк), в память о его матери Хепсе эль Силлиман, для ежегодного курса лекций, чтобы «иллюстрировать присутствие и мудрость Бога, проявляющиеся в природе и духовном мире». Свекром Хепсы Силлиман (1778—1864) был Бенджамин Силлиман, который положил начало научному образованию в США.

⁷² Лоуэлловские лекции читаются в Институте Лоуэлла, основанном Джоном Лоуэллом в 1836 г.

В начале марта 1911 г. С. Аррениус приехал во Францию, где принял участие в работе Конференции по чистой и прикладной химии, проходившей с 6 по 13 марта в Сорбонне.

В этом университете С. Аррениус прочитал пять лекций на избранные темы по физической химии и космогоническим проблемам, которые были изданы в Париже в 1912 г.

Особое внимание привлекла его лекция, посвященная истории и современному состоянию молекулярной теории. Как убежденный сторонник атомно-молекулярного учения, С. Аррениус подчеркнул, что именно молекулярную теорию, а не энергетизм ожидает большое будущее. Эта лекция была переведена на английский язык и издана в «Американском химическом журнале» [78].

Из Парижа С. Аррениус выехал в Марсель и пароходом отплыл в Америку, где его встретили американские коллеги и друзья, среди которых были Г. Джонс и Ж. Леб ⁷³.

В Америке С. Аррениус посетил многие университеты, где читал различные лекции. Силлимановские лекции Аррениус посвятил истории и современному состоянию теории растворов. Эти лекции легли в основу его книги «Теории растворов» (1912 г.) [79], которую он посвятил Жаку Лебу: «В восхищении от его применения физической химии в биологии».

В своих лекциях С. Аррениус высоко оценил работы, связанные с изучением природы неводных растворов. Он выделил исследования итальянского химика Г. Каррары, который «пришел к окончательному выводу, что для водных и неводных растворов действуют одни и те же законы, что к тем и другим растворам применимы выводы теории электролитической диссоциации, которые могут объяснить все кажущиеся противоречия. Другой из наи-

⁷³ Жак Леб (1859—1924), американский биолог, окончил Страсбургский университет (1885), с 1892 г. — профессор Чикагского университета. Автор многочисленных работ, посвященных приложениям физической химии к биологическим проблемам. С физико-химической методикой он подошел к одному из сложнейших процессов биологии — к процессу оплодотворения. Леб показал, что специфическое действие солей на организм может быть результатом соединения ионов с составными частями протоплазмы, свойства которой могут при этом подвергаться изменениям. Исследования в этом направлении привели к открытию *осмотического метода* искусственного партеногенеза. Значение этого открытия заключалось в том, что проблема оплодотворения переносилась из области морфологии в область физической химии.

более известных ученых в этой области Вальден выразил то же самое мнение, почти теми же словами» [79, с. 152].

1 и 4 мая С. Аррениус прочитал Лоуэлловские лекции на тему «Космогония: Происхождение вещества Вселенной».

Из Бостона С. Аррениус выехал в Чикаго, где в местной секции Американского химического общества, избравшей шведского ученого своим членом, 12 мая он прочитал лекцию «Электролитическая диссоциация»⁷⁴ [80].

19 мая 1911 г. С. Аррениус выехал в Европу, в Голландию, в Утрехт, к своему старому другу, ученику Я. Вант-Гоффа, Э. Коэну, который показал Аррениусу большую рукопись — научную биографию Вант-Гоффа. Вышедшую в 1912 г. книгу о Вант-Гоффе Коэн посвятил Аррениусу.

В Гамбурге на Съезде монистов

В сентябре 1911 г. С. Аррениус был участником Съезда монистов в Гамбурге. Союз монистов был организован в 1906 г. известным немецким естествоиспытателем, биологом-эволюционистом, Эрнестом Геккелем (1834—1919), с целью объединения атеистов и антиклерикалов для борьбы с религией. С большим докладом «Наука» выступил В. Оствальд; С. Аррениус сделал доклад «Вселенная», Ж. Леб выступил с докладом «Жизнь». Проблема Наука—Вселенная—Жизнь привлекла всеобщее внимание. Доклады, посвященные этой теме, ярко продемонстрировали торжество материалистического мировоззрения.

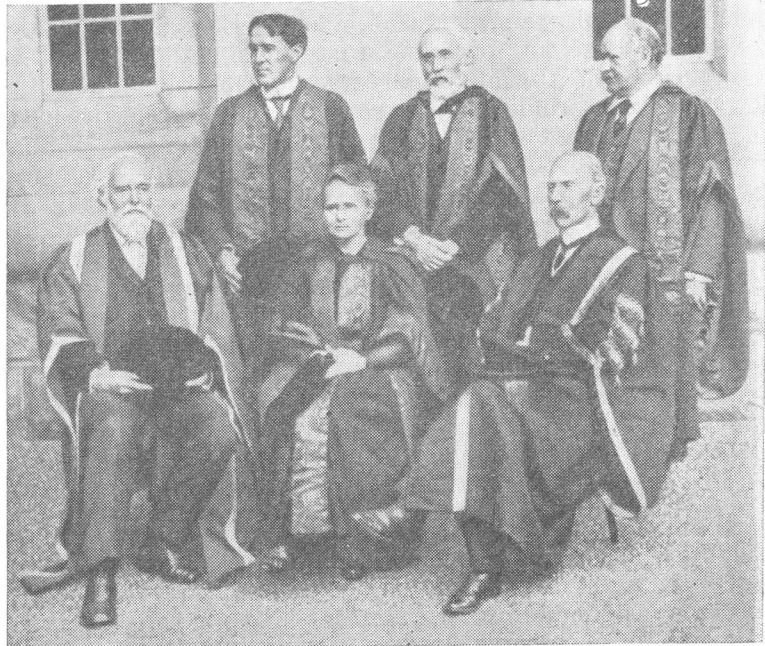
Из Гамбурга С. Аррениус ненадолго заехал в Йену к Э. Геккелю, в Гросс-Ботен к В. Оствальду, а затем в Дрезден на техническую выставку.

Вернувшись из Германии, С. Аррениус написал несколько статей об условиях отложения пластов каменной соли, а также статью о «Проблеме Млечного пути».

Тиндалевские лекции

В начале мая 1914 г. С. Аррениус приехал из Стокгольма в Лондон. Здесь его встречали как почетного доктора Бирмингемского университета. (Диплом доктора Аррениус получил в сентябре 1913 г.) В Королевском институте, в присутствии всей «научной знати» Лондона,

⁷⁴ Текст этой лекции приведен в Приложении II.



Почетные доктора Бирмингемского университета (1913)
Стоят (слева направо): Р. Вуд, Г. Лоренц, С. Аррениус;
сидят (слева направо): О. Лодж, М. Кюри, Барлинг

Аррениус прочитал три Тиндалевские лекции ⁷⁵ (14, 21 и 28 мая), которые легли в основу его книги «Количественные законы в биологической химии», опубликованной на английском языке в 1915 г. ⁷⁶

«В этих лекциях, — писал С. Аррениус, — я имел в виду дать краткий обзор тех новых глав биохимии, в которых были произведены количественные измерения, обработанные далее до известных пределов с помощью методов, принятых в физической химии. . . Физико-химические методы дают возможность выяснить характерные черты тех химических процессов, которые играют важную роль в жизни всей живой природы» [62, с. 1, VI].

⁷⁵ Тиндалевские лекции читались в честь известного английского физика Джона Тиндаля (1820—1893), который долгое время (1867—1887) был директором Королевского института в Лондоне.

⁷⁶ В 1925 г. эта книга была переведена на русский язык [62].

Ученые, которые остаются на почве качественных наблюдений и используют только обычные приемы химического анализа, окажутся, по мнению С. Аррениуса, совершенно беспомощными при изучении взаимодействия, например, антигенов и антител, имеющих «огромное значение для человеческого благополучия». Физическая же химия позволяет проследить количественно за влиянием температуры и ферментов при изучении физиологических процессов. «... в физической химии, — писал Аррениус, — находим мы могущественный инструмент для этих исследований. Но благодаря им эта наука и сама значительно обогатилась. Ибо нет другой области химии, которая давала бы такое разнообразие примеров, иллюстрирующих различные физико-химические теории, как эта новая отрасль химии, которая была названа иммунохимией» [62, с. 12].

Статьи и монографии С. Аррениуса по иммунохимии укрепили физико-химическое направление в изучении иммунных реакций и наметили плодотворный путь внедрения физической химии и математики для решения некоторых задач иммунохимии и иммунологии.

Фарадеевская лекция

В мае 1914 г. С. Аррениус вновь приехал в Лондон, где ждало его большое научное признание: Лондонское химическое общество наградило шведского ученого Фарадеевской медалью. Аррениус знал, что эту медаль в конце XIX—начале XX столетия получили великие люди науки. (В 1889 г. Фарадеевскую медаль получил Д. И. Менделеев.)

По установившейся традиции, награжденный Фарадеевской медалью должен был прочитать Фарадеевскую лекцию. Такую лекцию 25 мая 1914 г. прочитал в Королевском институте и Сванте Аррениус. Она была посвящена теории электролитической диссоциации [81].

Свою речь С. Аррениус начал такими словами: «Сегодня, в одиннадцатый раз, Химическое общество собирается, чтобы почтить память Фарадея. Общество оказало мне высокую честь выступить с лекцией по этому случаю. Я должен сказать, что я чувствую большую трудность почетного поручения, которое Общество возложило на меня. С одной стороны, я вижу членов Общества, многие из которых принесли новую и бессмертную славу английской науке, с другой стороны, я не могу не вспомнить великих представителей химической и физической науки,

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

КНИГА 26

СВАНТЕ АРРЕНИУС

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНЫ В БИОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

Титульный лист книги С. Аррениуса «Количественные законы в биологической химии» (1925)

которые выступали с этой кафедры на десяти предыдущих юбилеях бессмертного гения, сделавшего здесь свои открытия и читавшего лекции в этой аудитории. Но я полагаю, что крепкие узы дружбы, связывающие меня с британскими учеными, и особенно с вами, членами Химического общества, побудят вас сделать мне снисхождение.

Большинство моих предшественников в такой ситуации, памятуя о важности открытий Фарадея, обращались к общим вопросам, связанным с работой Фарадея, и касались наших фундаментальных концепций вещества. Наиболее благоприятным для меня является то, что главные иссле-

дования относятся к большой области электрохимии, которую Фарадей обогатил удивительным образом, особенно благодаря открытию своего закона, оказавшегося фундаментальным для всей последующей работы в этом разделе науки. Я должен также вспомнить революционизирующие открытия, сделанные в этой лаборатории великим предшественником Фарадея, сэром Гэмфри Дэви, который дал им трактовку, далеко опередившую его время. В целом мире нет более священного места для электрохимика, чем это» [81, с. 1414].

В Фарадеевской лекции С. Аррениус уделил большое внимание проблеме сильных электролитов. Наиболее активные сторонники теории электролитической диссоциации считали, что закон разбавления Оствальда хорошо выполняется и в случае сильных электролитов. Такое утверждение было для Аррениуса «подслащенным ядом», потому что теория электролитической диссоциации не могла объяснить, почему сильные электролиты не подчиняются закону разбавления Оствальда. Эта проблема не давала ему покоя в течение многих лет.

Не без гордости за свою теорию вышел С. Аррениус на кафедру в аудитории Лондонского химического общества, чтобы перед авторитетным собранием английских ученых рассказать об успехах теории электролитической диссоциации, к которой в Англии долгое время сохранялся устойчивый скепсис. Многие из присутствующих помнили, как в 1907 г. в Фарадеевском обществе состоялись оживленные прения по поводу согласования гидратной теории растворов с теорией электролитической диссоциации [82]. В том же году Британская ассоциация содействия развитию науки организовала в г. Лестере заседание по теории растворов, на котором известный английский химик Г. Армстронг, давнишний противник теории электролитической диссоциации, выступил с докладом «Природа ионизации — иономания» [83].

Все это знал С. Аррениус. Тем более ему было приятно получить приглашение выступить в качестве фарадеевского лектора, что явилось выражением полного признания теории электролитической диссоциации в Англии.

Из Лондона С. Аррениус поехал в Манчестер, где провел три недели в лаборатории Э. Резерфорда. Здесь под руководством Х. В. Гейгера он как обычный студент прошел краткий практический курс по радиоактивности. Любознательности шведского ученого, как видим, не было предела.

Из Англии С. Аррениус возвращался с тревогой. Хотя Швеция и была нейтральной страной, но встреча с военными кораблями воюющих стран не предвещала ничего хорошего. Вернувшись в Стокгольм, Аррениус в своих публичных выступлениях и в личной переписке с западноевропейскими учеными резко осудил тех, кто развязал мировую войну. Гибель «Лузитании»⁷⁷ привела Аррениуса в ужас. Он не ожидал чего-либо подобного от культурной нации. Шведский ученый с отвращением узнал, как изказились людские нравы: в Германии многие радовались этому злодеянию.

«Люди, выступающие с воинствующими речами, — безумцы» [2, с. 77]. «Мне кажется, — писал С. Аррениус В. Оствальду 31 августа 1914 г., — будто вечность лежит между 1913 и 1914 годами. Многие идеалы разлетелись. Самое худшее с опустевшим городом Лувен⁷⁸, в котором было много шедевров старой культуры. Мы, энтузиасты мира, в отчаянии. Надо признать, что народ, участвующий в войне, не хочет войны. Почему тогда война? Моя поездка в Ригу расстроилась; я не могу, дорогой мой, увидеть вновь старое место работы. Когда я снова увижу Вас? Может быть, в следующем году, может быть, только через три, пять лет, когда Европа станет опустевшей» [2, с. 76—77].

Тревожные письма С. Аррениус получал от своих коллег и друзей. Г. К. Джонс в письме к Аррениусу от 16 сентября 1914 г. писал из Балтимора:

«Дорогой друг. . . Положение в Европе в самом деле просто ужасно, если смотреть серьезно. Подумайте о тысячах славных ребят, которые уже убиты. Какое счастье, что Ваша страна, как и моя, не участвует в войне.

Я собрался ближайшим летом на Международный съезд химиков в Петербурге; не думаю, чтобы теперь этот съезд состоялся. Война, вероятно, кончится, но все же условия в Европе вряд ли позволят такой международный съезд.

⁷⁷ «Лузитания», самый большой пассажирский пароход в мире (до «Титаника»), был построен в Англии в 1907 г. В конце апреля 1915 г. «Лузитания» вышла из Нью-Йорка в Англию, а 7 мая была потоплена немецкой подводной лодкой: из 1959 человек, находящихся на борту парохода, погибло 1198.

⁷⁸ Город Лувен (Левен) — старинный культурный центр Бельгии, разрушенный немецкой армией в первые дни войны. — Ю. С.

Что говорят в Швеции относительно хода войны? На кого склонны возлагать ответственность?» [10]. С. Аррениус не знал, на кого надо возложить эту ответственность, во всяком случае не на народы воюющих стран. Война на многие годы нарушила обмен научной информацией и оборвала научные связи, которыми так дорожил шведский ученый.

С. Аррениус в своих письмах интересуется судьбой русских ученых. Так, в письме к П. П. Лазареву от 21 октября 1918 г. он высказывает беспокойство за судьбу своих друзей и коллег. «Это особенно, — писал он, — относится к доктору А. А. Титову, которого Вы также хорошо знаете. Он работал в 1913 и 1914 гг. у меня, и я его очень высоко ценю. . . Что делает профессор Вальден из Риги, который долгое время был в Москве? Некоторые думают, что он опять вернулся в Ригу. Как живет мой старый друг Каблуков, бывший профессором химии в Московском университете? Что с Хвольсоном⁷⁹, профессором физики? Что с Академией в Петрограде, членом которой я состою? Уже 3 года мы о ней ничего не слышим. Что с Московским университетом, где я являюсь почетным членом?» [84]. В конце письма он выражает надежду, что научные связи России с Западом восстановятся.

«Для всех русских ученых, — писал П. П. Лазарев С. Аррениусу 17 апреля 1919 г., — очень важно сохранить научные связи с заграницей в том же полном виде, как они были до войны, и мы все, научные работники, делаем все возможное, чтобы восстановить эти отношения. В летнем семестре я надеюсь поехать за границу и, если это окажется осуществимым, навестить Вас в Стокгольме. Проф. И. А. Каблуков (в Москве) просил меня передать Вам свой сердечный привет. Проф. П. Вальден находится в Риге» [10].

В 1921 г., по просьбе академика Ф. И. Щербатского⁸⁰ и профессора Л. А. Чугаева⁸¹, С. Аррениус заботится

⁷⁹ Орест Данилович Хвольсон (1852—1934), русский физик. С 1891 г. — профессор Петербургского (Ленинградского) университета. Автор фундаментального четырехтомного «Курса физики» (1897—1915).

⁸⁰ Федор Ипполитович Щербатской (1866—1942), русский востоковед-индолог. С 1918 г. — академик по Отделению исторических наук и филологии.

⁸¹ Лев Александрович Чугаев (1873—1922), русский химик. В 1908—1922 гг. — профессор Петербургского (с 1914 г. — Петроградского) университета. Основатель и директор (с 1918 г.)

о том, чтобы разные химические общества Германии, Франции, Англии, Америки посылали в порядке книгообмена свои журналы Химическому отделению Русского физико-химического общества. «Я не сомневаюсь, — писал Аррениус Щербатскому 9 января 1921 г., — что названные общества будут готовы послать свои журналы Русскому физико-химическому обществу в порядке журнального обмена, как только будет уверенность в том, что их посылки попадут по адресу. Я получил письмо от знаменитого физиолога проф. В. М. Байлиса (Bayliss) в Лондоне, где он выражает благодарность за посылку, отправленную проф. Павлову, и за сообщение о нем. В этом письме он говорит о том, что Англия явно должна будет в скором времени отказаться от своей роковой политики против России.

Книга Уэллса ⁸² сыграла в этом отношении большую роль» [84].

В годы войны, когда из лаборатории Нобелевского физико-химического института уехали многие ученые, С. Аррениус все чаще стал предпочитать лаборатории свой уютный кабинет с богатой библиотекой: он писал книги по космогонии, коллоидной химии, теории растворов.

В 1915—1917 гг. С. Аррениус увлекся новой областью исследований: изучением вязкости жидкостей, особенно коллоидных растворов. В статье, опубликованной в 1916 г., Аррениус привел формулу $\eta = \eta_1^x \eta_2^{x_2}$ (где x — мольная доля), которая давала возможность вычислять вязкость растворов и смесей жидкостей. Для вязкости чистых растворителей и для ее изменения с температурой он установил несколько эмпирических соотношений.

«Химия и современная жизнь»

В 1916 г. С. Аррениус начал писать книгу «Химия и современная жизнь», которая вышла в свет в 1919 г. ⁸³ Он думал о том времени, когда ужасы опустошительной мировой войны, с ее бессмысленными кровопролитными

Института по изучению платины и других благородных металлов. О жизни и деятельности ученого см. [85].

⁸² Речь идет о публицистической книге английского писателя. Герберта Джорджа Уэллса (1866—1946) «Россия во мгле» (1920). — Ю. С.

⁸³ В 1922 г. книга С. Аррениуса была переведена на немецкий язык [85], а в 1924 г. — на русский язык, под редакцией, с предисловием и примечаниями профессора Н. А. Шилова [52].

ПРИРОДА И КУЛЬТУРА

КНИГА ОДИНАДЦАТАЯ

СВАНТЕ АРРЕНИУС

ХИМИЯ
И СОВРЕМЕННАЯ ЖИЗНЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА

Титульный лист книги С. Аррениуса «Химия и современная жизнь» (1924)

сражениями, останутся позади и люди будут восстанавливать разрушенное и созидать новое.

Высший смысл жизни ученых С. Аррениус видел не в создании орудий уничтожения, а в овладении природой силами науки для блага народных масс. Вот почему науку, и прежде всего прикладное естествознание, он рассматривал как мощную социальную силу.

Книгу «Химия и современная жизнь» С. Аррениус написал в том же ключе, что и «Теории химии», т. е. в историческом. Эпиграфом к ней могут служить слова самого Аррениуса: «Настоящая культура человечества зиждется

на способности подчинять себе силы природы» [52, с. 37]. Все научно-технические проблемы, по убеждению ученого, имеют свою историю, поэтому нужно вернуться к их истокам и проследить за эволюцией научно-технической мысли, чтобы понять современное состояние и перспективы развития науки и техники.

Книга состоит из пятнадцати глав, в которых рассмотрены следующие вопросы: I. Прежние представления о сущности материи. II. Основание научной химии. III. Горение, окисление и восстановление. IV. Орудия производства. Металлы. V. Кремнекислота. VI. Химия земной коры. VII. Руды и ископаемые горючие материалы. VIII. Химия воды и воздуха. IX. Источники энергии. X. Электричество и химия. XI. Течение химических процессов. XII. Краски, ароматические и лекарственные вещества. XIII. Целлюлоза, каучук. XIV. Химия и хлебный вопрос. XV. Охрана природных богатств.

Суждения ученого, высказанные в последней главе, сейчас для нас особенно актуальны. Что заботило ученого? Какие тенденции в использовании природных богатств его беспокоили?

«До начала войны, — писал С. Аррениус, — мы переживали время лихорадочного развития. За двадцать лет было истрачено каменного угля больше, чем за все время существования на Земле человеческого рода, т. е. за 100 000 лет⁸⁴. То же относится и к израсходованию большинства других сырых материалов. Поэтому раздались голоса, вопрошающие, куда же приведет такое хозяйство, если оно будет продолжаться и далее. Подобно безумным расточителям, разрушаем мы наследие наших отцов, и наши потомки сделают нас ответственными за растрченную законную долю их наследства. Но число тех, кто так говорил, было мало, и голоса их были заглушены криками всеобщего хвастливого возгласа „победоносное шествие промышленности“. Осмотрительными, понимающими великие задачи культуры были представители науки —

⁸⁴ В статье «Великая проблема энергии» С. Аррениус писал, что «человечество рискует остаться совершенно без угля через промежуток времени, равный всего одной пятой части продолжительности всей исторической жизни человечества или одной пятидесятой всего времени его существования на Земле» [87, с. 10]. Современные открытия новых запасов каменного угля вносят коррективы в эти расчеты, но «великая проблема энергии» остается в наши дни столь же актуальной (если не больше!), как и в то время, когда об этом писал С. Аррениус. — Ю. С.

люди, несомненно, знаменитые, как Крукс (Crookes)⁸⁵ и Ван Гизе (van Hise)⁸⁶, но не „практические“ дельцы. Государственные же деятели, в виде редкого исключения, занимались изучением природы, в большинстве же случаев, погруженные в политику, они лишь немного внимания уделяли юриспруденции и литературе и почти совсем лишены были способности понимания научных вычислений, на которые они смотрели как на не имеющие значения курьезы» [52, с. 224].

Было бы неверно думать, что С. Аррениус выступал против использования природных богатств. Он не признавал умиления природой в духе натурфилософов XVIII в. Как естествоиспытатель широкого плана он хорошо сознавал, что развитие цивилизации немислимо без интенсивного использования природных богатств. В ином случае человечество влачило бы жалкое существование первобытных людей. Другое дело, в каких размерах и какими методами перерабатываются естественные богатства, как используются, например, отбросы производства, какой урон они наносят окружающей природе. Призывая варварски не расточать природные богатства, использовать их экономически выгодно и рационально, Аррениус тем самым высказал большую озабоченность о будущем гармоничном взаимоотношении человека и природы.

В наше время такая озабоченность приобрела глобальное значение. В связи с этим высказывания ученых прошлых поколений о бережном отношении к использованию природных богатств⁸⁷ не стали достоянием истории: их

⁸⁵ Уильям Крукс (1832—1919), английский физик и химик, член Лондонского королевского общества; в 1913—1915 гг. — его президент. — Ю. С.

⁸⁶ Чарльз Ричард Ван Гизе (1857—1918), американский геолог. В 1892—1903 гг. — профессор Чикагского университета, в 1903—1918 гг. — президент Висконсинского университета. — Ю. С.

⁸⁷ Почти одновременно с С. Аррениусом по данному вопросу выступал в России академик П. И. Вальден. В 1915 г. он произнес яркую речь «Наука и жизнь», в которой говорил о том, что «мы присутствуем при исчезновении наших лесов, обмелении наших рек и истощении наших водных сил; мы поднимаем наш предостерегающий голос против такого нерационального и с точки зрения интересов грядущих поколений — преступного отношения к природе. . . Пойдем ли мы, наконец, что не только полезная энергия вся рассеивается во Вселенной и требует экономического обращения, но и полезная материя рассеивается нашей культурою и нуждается в охране, и что энергия и материя должны быть использованы без отбросов!» [88, с. 20].

Голоса вливаются в широкий поток выступлений по экологическим проблемам. Чем больше экологическая угроза, тем актуальнее охрана природы.

Последние годы жизни

В феврале 1919 г. Сванте Аррениусу исполнилось 60 лет. Ученый с улыбкой говорил своим друзьям, что чем старше становишься, тем скорее идет время. Казалось бы, совсем недавно торжественно отмечалось пятидесятилетие, а вот по дороге жизни пробежали еще десять лет. Да, неумолимое время продолжало свой бег. Жизнь шла под уклон, редел круг коллег и друзей. Горьких утрат становилось все больше. Не стало Д. И. Менделеева, Ф. Кольрауша, Р. Абега, Я. Вант-Гоффа и др.

Свой юбилей С. Аррениус отметил в кругу семьи. Дети и внуки окружили его лаской и заботой. Сердце радовалось от юного гомона в его просторной квартире. Старший сын Олов стал специалистом в области сельскохозяйственной химии. «У него, — писал С. Аррениус Г. Тамману, — чудесная жена и трое детей, две дочки и сын, которые радуют на славу...» [10].

В юбилейный свой год С. Аррениус издал книгу «Химия и современная жизнь», над которой он с увлечением работал в последние годы.

На письменном столе С. Аррениуса лежала рукопись новой книги, материал для которой он собирал в течение многих лет. Книга под названием «Образование миров» была опубликована в 1924 г. [89].

В декабре 1921 г. С. Аррениус как член Нобелевского комитета по физике принял участие в торжествах по случаю присуждения Нобелевских премий. В одном из своих писем к родным жены Аррениус писал: «Нобелевские торжества были в этом году (декабрь 1921) особенно великолепными, что связано с тем, что прошло 20 лет с тех пор, когда в первый раз была присуждена Нобелевская премия. Возникло большое оживление, когда Вальтер Нернст и Анатолий Франс взаимно подали руки, поздравив друг друга» [2, с. 85].

К 1922 г. обстановка в Европе приобрела более стабильный характер, что позволило С. Аррениусу принять ряд приглашений участвовать в работе различных съездов и конгрессов.

В апреле 1922 г. С. Аррениус выехал из Стокгольма в Бельгию, где он встретил многих физиков — лауреатов

Нобелевской премии, кандидатуры которых он поддерживал как член Нобелевского комитета по физике. Его оценка работ физиков играла немалую роль в выборе кандидатов на Нобелевскую премию⁸⁸.

* Из Брюсселя С. Аррениус поехал в Париж, где на Конгрессе по актуальным проблемам космической физики и химии выступил с докладом «О физической химии», в котором обратил особое внимание на работы, посвященные развитию теории сильных электролитов. Осенью он снова отправился за границу — в Лейпциг, на юбилейное заседание, посвященное столетию Немецкого общества естествоиспытателей и врачей. Здесь он встретил своих старых друзей — В. Оствальда, В. Нернста, Г. Таммана, П. Вальдена — и многих других химиков. Перед широкой аудиторией ученых Аррениус выступил с докладом «Физико-химические закономерности химических процессов в космосе», вызвавшим активный интерес как среди химиков, так и среди физиков.

Известность и популярность С. Аррениуса с годами все больше возрастала и расширялась. Его имя упоминалось и в школьных учебниках, и в фундаментальных руководствах по химии и физике. Энциклопедии стали предоставлять свои страницы для описания его жизни и деятельности.

12 июня 1924 г. И. А. Каблуков обратился к С. Аррениусу со следующим письмом:

«Мой дорогой коллега! Редактор „Энциклопедического словаря“, издаваемого в Москве⁸⁹, предложил мне написать статью „Св. Аррениус“. Принимая это с большим удовольствием, я позволю себе просить Вас помочь мне, если это будет удобно, сообщить мне Вашу биографию и важнейшие работы (хотя я знаю большинство из них). Я буду очень обязан Вам, если Вы найдете время и возможность ответить мне.

Память о Вас и наших встречах принадлежит к наиболее приятным моментам моей жизни, и я буду очень рад, если Вы напишете мне и вспомните Вашего старого ученика и друга».

Ответ был получен очень скоро, 1 июля 1924 г. В своем письме С. Аррениус сообщал И. А. Каблукову:

⁸⁸ С 1901 по 1922 г. было присуждено 25 Нобелевских премий по физике.

⁸⁹ Речь идет об «Энциклопедическом словаре Русского библиографического института Гранат». — Ю. С.

Сванте Аррениус

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ В КОСМОСЕ**

Перевод Г. П. Горбунова
под ред. М. А. Блох

Научное Химико-Техническое Издательство
Научно-Технический Отдел В. С. Н. Х.

Ленинград

1924

Титульный лист книги С. Аррениуса «Физико-химические закономерности химических процессов в космосе» (1924)

«В ответ на Ваше письмо от 12 июня сообщаю Вам следующие биографические данные.

Аррениус, Сванте Август, родился 19 февраля 1859 г. в Вейке, близ Упсалы, где его отец был economical officer в университете; вступил в число студентов этого университета в 1876 г., получил степень доктора философии в 1884 г., звание приват-доцента — в 1884 г. (в Упсале), преподавателя физики (1891) и профессора физики (1895) — в Стокгольмском университете; ректор того же университета (1899—1905), директор Нобелевского физико-химического института, почетный доктор философии в Кембридже (Англия), Оксфорде, Грейфсвальде, Лейпциге и Париже, медицины — в Гро-

нингене и Гейдельберге, доктор прав в Бирмингеме, почетный член Московского университета и Рижского политехникума. Член Академии наук в Стокгольме, Упсале, Лунде, Гётеборге, Христиании (Осло. — Ю. С.), Амстердаме, Харлеме, Лондоне, Париже, Геттингене, Мадриде, Риме, Бухаресте, Петрограде, Брюсселе, Вашингтоне, Бостоне, С. Луисе.

В своей диссертации «*Recherches sur la conductibilité des électrolytes*» (1884) он заложил первоначальные основы теории электролитической диссоциации, которую полностью развил в 1887 г. и дополнил в большом числе статей. Он дал изложение этой теории в «*Lehrbuch der theoretischen Electrochemie*» (шведск. 1900). Он написал несколько работ по геофизике и космической физике и составил «*Lehrbuch der kosmischen Physik*» (1903). Другие труды по космической физике и астрономии в «*Werden der Welten*» (шведск. изд., 1906), «*Der Lebenslaut der Planeten*» (шведск. изд., 1915). Он занимался также вопросами серотерапии и дал ее теорию в «*Immunochemie*» (1907). Он вычислил лондоновские (а также Павлова и его учеников) данные о пищеварении (1909), частично опубликованные в «*Quantitative laws in biological Chemistry*» (1915); оригинальные статьи в «*Meddelanden Nobelinstitut*» (1909). В 1919 г. он дал обзор современного развития химии в «*Die Chemie und das moderne Leben*» (немецк. изд., 1921).

Большая часть книг С. Аррениуса переведена на различные языки (цит. по [32, с. 163—164]).

Этой краткой справкой С. Аррениус как бы подвел общий итог своей научной деятельности.

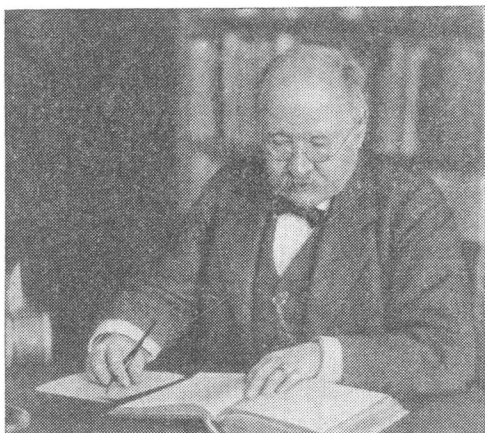
5 января 1926 г. С. Аррениус получил из Москвы следующую телеграмму:

«Профессору Аррениусу Нобелевский институт Стокгольмской Академии наук

Вы избраны почетным членом Российской Академии сердечно поздравляю. Лазарев». Из России пришла последняя почеть, которую получил шведский ученый.

От природы С. Аррениус имел очень хорошее здоровье. Но постоянное переутомление дало о себе знать. В конце 1925 г. произошло кровоизлияние в мозг, после которого силы уже полностью не восстановились. Как ни хотелось продлить прекрасные годы жизни, но букет осенних цветов уже стоял на письменном столе Аррениуса. Его столь блестящий ум медленно угасал. Весной 1927 г. Аррениус выпущден был отказаться от руководства Нобелевским институтом.

Летом 1927 г. Сванте Август Аррениус еще писал свои воспоминания, но уже 2 октября, после кратковременной



**Сванте Аррениус в своем кабинете
(начало 1920-х годов)**

болезни (острый катар кишечника), на 68-м году жизни ученый скончался.

Сванте Аррениус похоронен в Упсале, в городе, где протекали безмятежные годы его детства и юности, в городе, где родилась теория электролитической диссоциации, обессмертившая имя ученого.

Не так просто воссоздать живой облик ученого спустя несколько десятилетий после его смерти. То, что осталось в опубликованных воспоминаниях, в его письмах, широко цитируемых в данной книге, позволяет только приоткрыть дверь в богатое царство неповторимой личности, оставившей нам золотую россыпь своих научных идей. Отдельные штрихи и высказывания друзей С. Аррениуса не могут полностью передать силу воздействия его положительного «биополя» на всех тех, кто испытывал радость общения с удивительно интересным человеком, утверждавшим любовь к жизни во всей гамме ее проявления. Все, кто знал Аррениуса, в один голос говорили о нем как о добродушном и привлекательном человеке. Обаятельный и остроумный собеседник, Аррениус был всегда душой компании, где царил простота общения, лишенная всякой искусственности и согретая внутренним чувством благожелательности.

В кругу друзей, за рюмкой марочного вина, Сванте искрился радостью и весельем. В кругу семьи он был лю-

блещущим мужем, отцом и дедом. Его дом был всегда открыт для многих друзей и коллег из разных стран. В лаборатории среди своих учеников он культивировал науку как чистую молитву разума.

С. Аррениус был человеком большой и разносторонней культуры. Свободно владея немецким, английским и французским языками, он свой досуг делил между чтением художественной литературы и музыкой. В большом зале его дома стоял рояль, и вечерами часто он проводил время с Моцартом и Шопеном.

Характеризуя личность С. Аррениуса, английский физико-химик Дж. Уокер писал: «В Аррениусе ничего не было академического, за исключением эрудиции. Он был плотного сложения, блондин с голубыми глазами и румянцем, истинный сын шведского селянина. Он имел открытую, щедрую и экспансивную натуру. Был полон крепкой жизнеспособности, обладал первозданной силой. У него были искренние симпатии и предубеждения, и под его врожденной сердечностью и добродушием скрывалась легко возбудимая воинственность ради правды и свободы» [90, с. 19].

Создание теории электролитической диссоциации

Рождение гипотезы

В один из зимних дней 1882/83 года С. Аррениус задал себе вопрос, что же происходит с молекулой электролита в растворе, что представляет собой проводящая часть молекул соли? Из работ И. Гитторфа, Ф. Кольрауша, Р. Ленца он уже знал, что эта проблема волновала умы многих ученых XIX в., но так и осталась нерешенной.

«Когда я решил зимой 1882/1883 года предпринять исследование проводимости разбавленных растворов, — писал С. Аррениус, — мне казалось *особенно важным для успеха этих опытов исследовать прежде всего крайне разбавленные водные растворы* (курсив мой. — Ю. С.). В этом отношении в физической литературе оказались весьма большие пробелы. Отдельные опубликованные исследования были выполнены Ленцем¹. Однако в его работе, с одной стороны, исследования касались лишь соединений калия, натрия, аммония и водорода, с другой стороны, разбавление этих растворов не было доведено до той степени, как бы мне хотелось. Исследования с целью решения этого вопроса были поставлены также Кольраушем, который имел в этой области большие заслуги» [1, с. 3].

Выбор сильно разбавленных водных растворов электролитов как объекта для исследования оказался очень удачным. Почему именно эту область растворов хотелось изучить С. Аррениусу? Во-первых, видимо, потому, что сильно разбавленные растворы являлись в то время мало исследованной областью, а во-вторых, именно в них молекула электролита имеет «простор» для своего свободного «поведения». Именно это прежде всего и интересно-

¹ Lenz R. Über das Leitungsvermögen verdünnter Lösungen etc. // Abh. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. zu St. Petersburg. Ser. VII. 1878. Bd. 26, N 3. — Ю. С.

вало молодого ученого: если некоторая часть из всех молекул электролита, растворенных в воде, проводит ток, то, чем больше разведение, тем больше может появиться проводящих молекул и тем выше будет электропроводность раствора. А если это так, рассуждал Аррениус, то в растворе может происходить самопроизвольная, т. е. без воздействия тока, диссоциация электролита на «активные молекулы». «Эта мысль, — вспоминал впоследствии ученый, — явилась у меня в ночь на 17 мая 1883 г., и я не мог спать, пока не продумал всей проблемы» [2, с. 359]. С. Аррениусу было в то время 24 года.

«Исследования гальванической проводимости электролитов» (1884)

Озаренный новой идеей, С. Аррениус быстро проработал собранный им материал и изложил его на французском языке в диссертации «Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes» («Исследования гальванической проводимости электролитов»), принятой 6 июня 1883 г. Шведской Академией наук к публикации. Диссертация была напечатана в «Приложениях» к «Трудам Шведской Академии наук» в двух частях (№ 13 и 14) в 8-й книге за 1884 г. В 1907 г. эта работа была перепечатана в «Ostwald's Klassiker» [1].

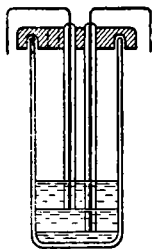
Первая часть диссертации посвящена (за исключением последней главы) изложению результатов экспериментальных исследований, проведенных в лаборатории Э. Эдлунда. С. Аррениус исследовал электропроводность 45 электролитов в сильно разбавленных водных растворах. Исследования проводились в очень удобных «сосудах сопротивления Аррениуса»².

² Для определения электропроводности растворов С. Аррениус использовал цилиндрический сосуд (см. рисунок). В качестве электродов употреблялись круглые пластинки платины, покрытые платиновой чернью. Они полностью заполняли поперечное сечение сосуда. Площадь электродов и расстояние между ними точно измерялись. К электродам прикреплялись толстые платиновые проволоки, на которые надевались стеклянные трубочки, также припаянные к электродам. В трубочки наливалась ртуть и в нее вставлялись медные провода, обеспечивающие хороший контакт с электродами. Через раствор пропускаться ток и определялось удельное сопротивление раствора.

По закону Ома сопротивление цилиндра прямо пропорционально длине L и обратно пропорционально площади S поперечного сечения цилиндра: $R = \rho L / S$, где ρ — удельное сопротивление вещества.

Вторая часть работы «Химическая теория электролитов»³ носит теоретический характер. Она изложена в 43 тезисах.

Для понимания генезиса теории электролитической диссоциации особый интерес представляют следующие тезисы. В пятнадцатом тезисе С. Аррениус констатирует: «Водный раствор гидрата состоит, кроме воды, из двух частей: одной активной, электролитической, и одной неактивной, неэлектролитической. Эти составные части: вода, активная и неактивная части, находятся в химическом равновесии таким образом, что при разбавлении увеличивается активная часть» [1, с. 61]. Аррениус допускает



Сосуд Аррениуса для определения электропроводности растворов

возможность нескольких причин различия между активной и неактивной частями электролита. Одна из них — активная часть — есть соединение неактивной части с растворителем. «Три составные части: вода, активный гидрат и неактивный гидрат, — отмечал Аррениус, — образуют химическое равновесие таким способом, что при разбавлении активная часть увеличивается, а неактивная часть уменьшается. Благодаря чему обе составные части отличаются друг от друга, должно быть еще выяснено» [Там же].

Далее С. Аррениус делает весьма важное заключение: «Коэффициент активности электролита показывает отношение числа ионов, фактически имеющих в растворе, к тому числу ионов, которое было бы в растворе в том случае, если бы электролит был полностью расщеплен на

Если площадь электродов равна q , а расстояние между ними l , тогда $W = \rho l / q$ или $W = (1/\alpha) (l/q)$, где $\alpha = 1/\rho$ — удельная электропроводность раствора; W — сопротивление. Сосуд сопротивления Аррениуса был описан В. Оствальдом в 1888 г. [3].

³ Почему С. Аррениус назвал свою теорию *химической*? Видимо, потому, что она объясняла природу такого обширного класса химических объектов исследования, как соли, кислоты, основания, а также потому, что, и это было главное, теория впервые устанавливала пропорциональность между силой кислоты и ее электропроводностью. Из этой пропорциональности вытекал вывод: электрически активные «молекулы» должны быть также и химически активными. Кислота тем сильнее, утверждал Аррениус, чем больше ее молекулярная электропроводность. Иными словами, Аррениус перенес проблему ионов из сферы физики в сферу химии и применил ионные представления для объяснения *химических* процессов.

простые электролитические молекулы» [Там же]. А вывод отсюда следующий: лучшая электропроводность какого-либо вещества обуславливается только большим числом его активных частиц. Аррениус отмечает, что он хочет точно определить понятие *коэффициент активности* с помощью гипотезы Клаузиуса и Вильямсона, согласно которой в растворах электролитов могут в течение короткого времени существовать свободные ионы⁴.

Так постепенно С. Аррениус приходит к выводу, что активная часть электролита в растворе — это ионы, связанные с определенным количеством электричества.

Из последующих тезисов наибольший интерес представляет тридцатый тезис: «При не очень значительных разбавлениях количество расщепленной соли приблизительно пропорционально корню квадратному из количества взятой для раствора воды» [1, с. 87]. Нетрудно узнать в этом тезисе так называемый закон разведения Оствальда, сформулированный им в 1888 г.

Тезис тридцать первый звучит так: «Соль расщепляется полностью, когда количество воды в растворе бесконечно велико». Исходя из данных, полученных при изучении электропроводности растворов, С. Аррениус пришел к исключительно важному выводу, что электропроводность и реакционная способность растворенных электролитов зависят от числа ионов, находящихся в растворе.

В заключении к своей диссертации С. Аррениус писал, что в данной работе «сначала он сделал вероятным предположение, что электролиты могут находиться в двух различных формах: в активной и неактивной, так что активная часть при одних и тех же внешних условиях (температуре и разбавлении) составляет всегда определенную часть общего количества электролита. Активная часть проводит электричество и, следовательно, является фактически электролитической, а неактивная часть — нет. . . На этой основе я создал химическую теорию электролитов, которая построена на очень вероятных предположениях и поэтому имеет высокую степень вероятности. . .

Наверное, можно будет сделать упрек, что эта теория имеет отношение только к электролитам, тогда как более ранние теории охватывали все вещества; я заявляю, напротив, что химические значения основываются большей частью на реакциях электролитов; электролиты, по-

⁴ Ион — от греч. *iōn* — «идущий». Термины *ион*, *катион*, *анион* ввел в 1834 г. М. Фарадей.

видимому, играют в химической науке такую же роль, какую играют газы в механической теории теплоты. Впрочем, обозначение „электролит“, согласно закону Гитторфа, имеет гораздо большее распространение, чем ему обычно приписывают. Поэтому все реакции в целом имеют довольно большую аналогию с электролитами, так что, возможно, в будущем эту даваемую для электролитов теорию можно будет распространить настолько, что она с некоторыми изменениями будет иметь значение для всех веществ» [1, с. 143—145].

Таковы были основные положения докторской диссертации С. Аррениуса, в которой гипотеза электролитической диссоциации электролита в растворе была высказана пока еще в завуалированной форме. О причинах, побудивших его прибегнуть именно к такой форме изложения, Аррениус впоследствии напишет Я. Вант-Гоффу (13 апреля 1887 г.): «Когда я писал свою статью о проводимости, я нашел целесообразным не слишком подчеркивать это следствие (полную диссоциацию) потому, что был вполне убежден, и убежден сейчас, что большинство (если не все) сразу же сделало бы отсюда вывод: заключение ложно в своей основе, стало быть ложны и предпосылки, и все не имеет никакой цены» [4, с. 245].

Союз двух теорий

Идея о диссоциации электролита в растворе, высказанная С. Аррениусом в докторской диссертации, «прожила» два года в подполье как гипотеза, о которой мало кто знал. Окончательное формирование теории произошло, когда С. Аррениус в процессе переписки с Я. Вант-Гоффом подробно обсудил, а затем еще раз экспериментально проверил ряд важных положений, вытекающих из идеи диссоциации электролита в водном растворе.

Мы обратимся к содержанию переписки этих двух ученых: она имела первостепенное значение для «дозревания» теории электролитической диссоциации.

К Я. Вант-Гоффу, автору «Этюдov химической динамики», С. Аррениус уже давно питал величайшее почтение. Он был одним из первых рецензентов этой замечательной книги [5]. В свою очередь, Вант-Гофф был одним из первых, кто откликнулся на докторскую диссертацию Аррениуса. В своем письме от 4 августа 1885 г. Вант-Гофф писал Аррениусу: «Мой дорогой коллега, вот уже очень давно, как Вы послали мне Ваши интересные

мемуары о „гальванической проводимости“ и Вашу благосклонную заметку о моих „Etudes de dynamique chimique“. Я весьма благодарю Вас за посылку первого и за содержание второй, и если с тех пор прошло время, то это потому, что я хотел отложить мой ответ на Ваше любезное послание, пока не смогу представить на Ваш суд определенное мнение о Вашей теории и вообще о роли основных электрических величин в химическом равновесии.

Я написал теперь по этому вопросу заметку, которую я послал в рукописи С. О. Петтерсону в Стокгольм, потому что она связана с двумя другими написанными мемуарами, которые я послал ему в то же самое время; может быть, эти три статьи смогут появиться в каком-либо шведском журнале; я сильно хочу этого, так как содержание их находится в непосредственном отношении со шведскими работами Гульдберга и Вааге, Петтерсона и Ваших собственных. Как бы то ни было, отношение между скоростью реакции и электропроводностью, которое Вы защищаете, кажется мне весьма интересным». В целом благожелательно оценивая присланную ему диссертацию, Я. Вант-Гофф высказал С. Аррениусу свои некоторые возражения и замечания:

«. . .руководящие идеи моей теории в известном отношении отличаются от Ваших. . . Я не могу предположить, как Вы это желаете, что электропроводность определяет состояние достигнутого равновесия (речь идет о химическом равновесии. — Ю. С.). Это главное возражение, которое возникло у меня при изучении Вашего труда. Электролитическое сопротивление представляется величиной в химии такой же, какой является трение в механике, в движении жидкостей, т. е. оно не определяет конечное состояние равновесия, хотя и влияет на время, которое необходимо, чтобы его достигнуть. Это возражение заставило меня искать, какая из электрических величин определяет равновесие, и мне кажется, что эта роль принадлежит электровозбудительной силе, которая может произвести данное превращение» [4].

Из приведенного письма мы видим, что Я. Вант-Гофф не понял из диссертации С. Аррениуса, что между проводящими («активными») и непроводящими («неактивными») молекулами существует состояние равновесия. Проводимость является, таким образом, мерой числа проводящих «молекул» и, следовательно, может определить равновесие между «активными» и «неактивными» молекулами. По-

этому данные электропроводности позволяют судить об условиях равновесия.

Эта важная проблема активно обсуждалась в последующей переписке между С. Аррениусом и Я. Вант-Гоффом.

В феврале 1887 г. С. Аррениус (в то время он работал в Вюрцбурге, в лаборатории Ф. Кольрауша) получил от Я. Вант-Гоффа две его работы: «Законы химического равновесия в системах газов и разведенных растворов», опубликованную в 1886 г. в «Известиях Королевской Шведской Академии наук» (т. 21, № 17), и «Электрические условия химического равновесия», опубликованную в том же номере журнала⁵.

В письме к В. Оствальду от 3 марта 1887 г. С. Аррениус писал: «. . . я получил около 14 дней тому назад большую статью Вант-Гоффа и большую часть своего свободного времени употребил на ее изучение. . . и я рад, что статья Вант-Гоффа пролила для меня много света на вопрос о составе растворов» [7, с. 31].

Спустя несколько лет С. Аррениус вспоминал: «Мне сразу стало ясно, что отклонение электролитов в водном растворе от закона Вант-Гоффа—Рауля о понижении точки замерзания является самым веским доказательством их распада на ионы. Теперь передо мной было два пути для вычисления степени диссоциации: с одной стороны, посредством понижения точки замерзания, с другой — из проводимости. Оба они в подавляющем большинстве случаев дали один и тот же результат, и я мог *открыто говорить* (курсив мой. — Ю. С.) о диссоциации электролитов. Можно представить себе мое огромное счастье» [8, с. 12].

Что же породило это «огромное счастье»? Молодому ученому было приятно увидеть в работе Я. Вант-Гоффа строки, посвященные ему⁶: «Ознакомление с двумя важными статьями Сванте Аррениуса (Bihang till Kgl. Sv. Vet. Akad. Handl. 1884. Bd. 8, N 13-14) об электропроводности электролитов (речь идет о докторской диссертации Аррениуса. — Ю. С.) побудило меня, — писал Вант-

⁵ Эта статья вошла в «Избранные труды по химии» Я. Г. Вант-Гоффа, опубликованные в 1984 г. в академической серии «Классики науки» [6, с. 135—175].

⁶ «Чрезвычайное сочувствие, с каким Вы отозвались в Вашей последней статье о моей работе, весьма несовершенной во многих пунктах, было для меня крайне лестно и очень меня ободрило, за что приношу Вам свою глубокую благодарность», — писал С. Аррениус Я. Вант-Гоффу 30 марта 1887 г. [4, с. 242].

Гофф, — заняться изучением зависимости, связывающей явление химического равновесия с основными электрическими параметрами: электропроводностью, электродвижущей силой и плотностью тока» [6, с. 176].

Итак, перед С. Аррениусом лежали труды Я. Вант-Гоффа, обосновавшие осмотическую теорию растворов. С гениальной простотой Вант-Гофф показал, как с помощью полупроницаемых перегородок, опираясь на термодинамику, можно установить закон о равенстве газового и осмотического давления. Вант-Гофф установил, что осмотическое давление P так связано с мольным объемом раствора V , как давление и мольный объем идеального газа: $PV = RT$.

Созданная Я. Вант-Гоффом физическая теория растворов встретила, однако, целый ряд затруднений. Она «безнадежно пасовала» в такой в высшей степени важной области, как водные растворы солей. Оказалось, что растворы тех веществ, которые являются наиболее важными для химика (солей, оснований, кислот), не подчиняются закону Авогадро, причем их осмотическое давление и все связанные с ним величины оказываются, как показал опыт, больше, чем можно было ожидать по теории Вант-Гоффа, и настолько, что здесь не может идти речь о погрешностях опыта. Такое несоответствие значений осмотического давления, вычисленных по уравнению газового состояния, значениям, измеренным на опыте, могло бы привести в смущение любого другого ученого и заставило отказаться от привлекательной идеи использовать уравнение $PV = RT$. Но Вант-Гофф не отступил: он, убежденный в правильности общих законов, вводит в уравнение поправочный коэффициент i и называет его «изотоническим коэффициентом»⁷ ($PV = iRT$).

В развитии теории растворов коэффициент i сыграл огромную роль. Мы увидим, как он послужил поводом для «встречи» осмотической теории растворов Вант-Гоффа и теории электролитической диссоциации Аррениуса. По словам известного немецкого физико-химика Г. Бредига, «искра высокого напряжения соединила два духовных полюса и при этом выделилось огромное количество научной энергии, накопившейся в химической экспериментальной работе того времени» [9, с. 1076]. «Встреча» эта состоялась уже в первых письмах (весна

⁷ Изотонические растворы представляют собой растворы с одинаковым осмотическим давлением.

1887 г.), которыми обменялись С. Аррениус и Я. Вант-Гофф.

30 марта 1887 г. С. Аррениус писал Я. Вант-Гоффу, что, когда он прочитал его работу «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов», ему стало ясно, что коэффициент i связан со степенью диссоциации электролита в растворе: «Если бы, например, хлористый натрий вел себя нормально, т. е. состоял бы из простых молекул, то для него i должно было бы равняться 1. Но так как i гораздо больше единицы, то естественно предположить для объяснения этого, что NaCl частично диссоциирован. . . Эта мысль кажется мне смелой, но другие причины заставляют нас прийти к допущению, что электролиты частично диссоциированы, так как они распадаются на свои ионы. А поскольку ионы заряжены весьма большими и разнообразными количествами электричества, то возникают условия, в силу которых диссоциированный таким образом раствор NaCl нельзя рассматривать как состоящий просто из Na и Cl (во всех случаях). . . Согласно сделанному выше предположению, можно даже вычислить i по электропроводности, и я, вероятно, вскоре попробую это выполнить; до сих пор у меня не было на это времени. То, что я назвал в моей работе „Sur la conductibilité“ активными молекулами, есть, стало быть, то же, что диссоциированные молекулы. Одно из высказанных мною там положений может, следовательно, быть перефразировано таким образом: по всей вероятности, все электролиты в крайней степени разбавления полностью диссоциированы <. . .>

Какие соотношения имеют место между моими электрокинетическими и Вашими термодинамическими представлениями о явлениях, мне сейчас еще не вполне ясно. Но я несколько не сомневаюсь в том, что между ними существуют самые тесные соотношения, как следует и из написанного выше. Обе теории находятся еще в самом начале своего развития, и я надеюсь живейшим образом, что в ближайшем будущем между обеими областями будет перекинут не один, а несколько мостов» [4, с. 240—242].

Получив это письмо, Я. Вант-Гофф оценил блестящий ум своего шведского коллеги. Он не мог не заметить, как тонко психологически и убедительно «завлекал» он его в лагерь сторонников идеи электролитической диссоциации. Но сдержанный Вант-Гофф понимал, что, прежде чем «наводить мосты», нужно собрать для этого необхо-

димый материал и еще раз экспериментально проверить исходную идею.

Читаем ответ Я. Вант-Гоффа С. Аррениусу (письмо от 7 апреля 1887 г.): «Что касается Вашего замечания, что число ионов идет примерно в ногу со значениями i и что электропроводность также растет вместе с i , то это следует из большинства известных мне случаев. Но только я до сих пор представлял себе дело так, что расщепление, допускаемое Клаузиусом для объяснения электролиза, относится лишь к крайне малой части соли, а тогда рост i не получит объяснения; все же я до сих пор не вижу веских доводов против дальнейшего расщепления. Не знаю, есть ли какие-либо причины, на основании которых степень расщепления может быть связана с электролитическими данными; может быть, числа переноса Гитторфа⁸ стоят с этим в некоторой связи. В общем, как Вы видите, плоды моих размышлений пока весьма немногочисленны, и я ничего об этом не писал бы, если бы не надо было спешить с ответом, а к тому же я чувствовал потребность выразить в этом ответе свой большой интерес к Вашим, я полагаю, весьма плодотворным мыслям. Как только я смогу сказать больше по этому вопросу, я сообщу Вам об этом, и хочу надеяться, что Вы со своей стороны делаете то же. С уважением и преданностью Вант Гофф» [4, с. 242—243].

Это письмо открывало перед С. Аррениусом возможность высказать Я. Вант-Гоффу дополнительные аргументы в пользу идеи электролитической диссоциации. Поэтому, получив письмо от Вант-Гоффа, Аррениус сразу же решил ему ответить. Письмо от 13 апреля 1887 г.:

«Глубокоуважаемый г. профессор! Позволю себе выразить Вам мою нижайшую признательность за Ваше чрезвычайно любезное письмо, полученное мною вчера. . . Мне. . . весьма приятно слышать от Вас, что Вы не возражаете против допущения далеко идущего расщепления < . . . »

В моей работе об электропроводности электролитов я пришел к заключению, что в предельно разбавленном растворе все соли состоят из простых проводящих моле-

⁸ Речь идет о работах немецкого физико-химика И. Гитторфа (1824—1914), установившего в 1853—1859 гг., что при электролизе растворов электролитов скорости движения анионов и катионов неодинаковы. «Числа переноса», по Гитторфу: доли общего количества электричества, переносимые каждым видом ионов. — Ю. С.

кул, но проводящие молекулы, согласно гипотезе Клаузиуса—Вильямсона⁹, диссоциированы; следовательно, в предельно разбавленном растворе все молекулы соли полностью диссоциированы. Степень диссоциации, согласно этой точке зрения, находится просто вычислением отношения молекулярной электропроводности рассматриваемого раствора и молекулярной проводимости, которую имела бы та же соль в предельно разбавленном растворе. А отсюда, конечно, очень легко определить i » [4, с. 244—245].

Здесь С. Аррениус сформулировал основные положения своей теории: эквивалентная электропроводность λ растворов электролитов пропорциональна их степени диссоциации α в растворах: $\lambda = K\alpha$, где K — коэффициент пропорциональности. При очень больших разбавлениях электролитическая диссоциация становится полной, т. е. $\alpha = 1$, поэтому если λ_{∞} — молекулярная электропроводность при достаточно большом разбавлении, то получается

$$\lambda_{\infty} = K \text{ и } \alpha = \lambda / \lambda_{\infty} \text{ (см. } ^{10}\text{)}.$$

Если между степенью диссоциации α и коэффициентом i , рассуждал С. Аррениус, существует прямая связь, то, следовательно, из одной величины можно вычислить другую. Аррениус взял чистый лист бумаги и быстро составил следующие соотношения. Если степень диссоциации бинарной соли в растворе есть α , то в растворе будет $1 - \alpha$ недиссоциированных и 2α диссоциированных молекул; всех же молекул будет $1 + \alpha$. Коэффициент i , показывающий, во сколько раз больше частиц в растворе по сравнению с ожидаемым по формуле вещества (без диссоциации), равен $i = 1 + \alpha$, откуда степень диссоциации

$$\alpha = i - 1.$$

⁹ С. Аррениус считал нужным сделать реверанс в сторону авторитетов, хотя гипотеза Клаузиуса о частичном расщеплении и его идея о полной диссоциации электролита несли в себе разный смысл. — Ю. С.

¹⁰ Простая формула Аррениуса для вычисления степени диссоциации электролитов может быть поставлена в один ряд с законами Бойля—Мариотта и Гей-Люссака о зависимости объема газов от давления и температуры. Эти законы, наряду с законом Авогадро, сохраняют свое фундаментальное значение, несмотря на важные поправки, которые были внесены в дальнейшем И. Ван-дер-Ваальсом и другими исследователями. Для растворов сильных электролитов наблюдаются заметные отклонения от формулы Аррениуса, что было показано уже М. Планком и Я. Вант-Гоффом в 1888 г. Степень диссоциации таких растворов выше, чем вычисленная по закону действующих масс.

Когда электролит диссоциирует на n ионов, в растворе находится $1 - \alpha$ недиссоциированного вещества и $n\alpha$ ионов, в сумме $1 + (n-1)\alpha$, и тогда

$$i = 1 + (n-1)\alpha, \text{ или } \alpha = (i-1)/(n-1).$$

Данное соотношение устанавливало количественную связь степени диссоциации α с коэффициентом i . По формуле $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$ С. Аррениус вычислил степень диссоциации по данным электропроводности.

Другой способ вычисления, совершенно независимый от метода электропроводности, основывался на данных измерения понижения температуры замерзания растворов: $i = t/1,85$. Здесь коэффициент i выражает число, на которое нужно умножить нормальную величину понижения точки замерзания неэлектролита, равную $1,85$ (см. ¹¹), чтобы получить найденную опытным путем величину i .

Когда С. Аррениус сравнил величины i , найденные для одного и того же раствора по точке замерзания и непосредственным способом, т. е. определением степени диссоциации по данным электропроводности, полученные результаты не могли не порадовать его таким близким совпадением.

17 апреля 1887 г. С. Аррениус посылает Я. Вант-Гоффу письмо с пространной таблицей, в которой сравниваются значения i , найденные из наблюдений Рауля над понижением точки замерзания ¹², с теми значениями, которые были вычислены по данным об электропроводности соответствующих растворов.

«Самым убедительным доказательством правильности теории диссоциации с ₁ момента ее первого появления, —

¹¹ Величина $1,85^{\circ}$ — понижение температуры замерзания ¹одномольного водного раствора неэлектролита (например, тростникового сахара) — криоскопическая постоянная воды.

¹² Исследования французского физико-химика Франсуа Рауля (1830—1901), связанные с измерением точек замерзания растворов, начали публиковаться в 1882 г. В статье «Общий закон замерзания растворов» (1882) он приводит свои наблюдения над явлением понижения точки замерзания растворов более 200 соединений и устанавливает следующий закон: понижение точки замерзания раствора не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от природы растворителя и от молярной концентрации растворенного вещества.

Опираясь на многочисленные экспериментальные наблюдения, Ф. Рауль показал, что вещества, растворенные в жидкости, понижают точку замерзания, причем имеет место «нормальное» молекулярное понижение точки замерзания и «ненормальное» понижение, которое зависит от природы растворителя и растворяемого вещества. Рауль обнаружил, что «ненормальные», за-
лиженные, точки замерзания дают водные растворы солей [10].

писал впоследствии С. Аррениус, — было хорошее совпадение значений α (*i.* — Ю. С.), вычисленных по электропроводности и по точке замерзания, два свойства, которые кажутся совершенно независимыми друг от друга» [11, с. 29].

**«О диссоциации растворенных
в воде веществ»
(1887)**

Весной 1887 г. С. Аррениус посылает известному английскому физическому О. Лоджу письмо-сообщение, в котором впервые сопоставляет величины i , вычисленные по осмотическому методу и из значений электропроводности. Это письмо было опубликовано в майском выпуске журнала Комитета Британской ассоциации по исследованию проводимости электролитов. В нем Аррениус указывал, что против учения о ионах «с химической стороны, вероятно, будут выставлены возражения, но они, поскольку я их знаю, не являются особенно опасными» [12].

В апреле 1887 г. С. Аррениус написал статью о внутреннем трении растворов, в которой использовал теорию электролитической диссоциации для объяснения диссоциации соли на «активные молекулы» [13].

28 апреля 1887 г. в письме к В. Оствальду С. Аррениус высказал следующую интересную идею: «Оттого, что ионы заряжены противоположным электричеством, растворенный электролит сохраняет постоянный состав, т. е. ионы нельзя изолировать один от другого» [7, с. 37]. Эта идея, как мы увидим далее, получила обоснование в теории диффузии, развитой В. Нернстом в 1888 г.

8 июня 1887 г. в Шведской Академии наук С. Аррениус выступил с докладом «О диссоциации растворенных в воде веществ», опубликованным в «Трудах Шведской Академии наук» [14].

В ноябре 1887 г. на основе своей теории С. Аррениус объясняет «аддитивные» свойства разбавленных растворов солей [15].

Наконец, в декабре 1887 г. С. Аррениус публикует свою классическую статью «О диссоциации растворенных в воде веществ» [16], в которой формулирует основные положения теории электролитической диссоциации¹³. Автор впервые вместо не совсем ясных терминов — «актив-

¹³ Текст этой классической статьи публикуется в Приложении I к данной книге.



Сванте Аррениус в лаборатории
(1910-е годы)

ные частицы», «коэффициент активности» — употребляет другие термины: «ионы», «диссоциация», «степень диссоциации»¹⁴.

Обращаясь к закону о равенстве газового и осмотического давлений в одинаковых условиях, С. Аррениус писал: «Этот закон ($PV=RT$. — Ю. С.) доказан Вант-Гоффом таким образом, что едва ли могут возникнуть сомнения в его полной справедливости. Известная трудность, которую еще остается преодолеть, заключается в том, что названный закон справедлив только для «большинства веществ», в то время как значительное число исследованных водных растворов составляет исключение, а именно —

¹⁴ По отношению к растворам электролитов термин «степень диссоциации» (вместо термина «коэффициент активности») впервые предложил в 1886 г. английский физик О. Лодж.

показывает большее осмотическое давление, чем это следовало из названного закона» [16, с. 631].

Так С. Аррениус сформулировал ту задачу, которую требовалось решить. Проследим теперь путь обоснования закона ($PV=RT$) для *всех* растворов.

«Если газ дает такого рода отклонения, то это можно объяснить, приняв, что газ находится в состоянии диссоциации. Хорошим примером в этом отношении может служить состояние хлора, брома и иода при высоких температурах. В этих условиях названные вещества ведут себя так, как будто они расщеплены на отдельные атомы.

Тот же самый вывод естественно было бы применить и для объяснения исключений из закона Вант-Гоффа. Однако же до сих пор это не было сделано, что нужно объяснить новизной предмета, большим числом известных исключений и, наконец, теми сильными возражениями, которых можно ожидать со стороны тех, кто стоит на чисто химической точке зрения» [16, с. 631—632].

С. Аррениус развил далее гипотезу о диссоциации электролитов, растворенных в воде, с целью объяснения многочисленных исключений из тех обобщений, которые были сделаны Я. Вант-Гоффом. Аррениус показал, что, во-первых, закон Вант-Гоффа действителен не только для «большинства», но для всех веществ, в том числе и для таких, которые раньше рассматривались как исключение, т. е. для электролитов в водных растворах. Во-вторых, все электролиты в водных растворах состоят из диссоциированных и недиссоциированных молекул, причем последние при разбавлении диссоциируют, так что в бесконечно разбавленных растворах имеются только диссоциированные молекулы, т. е. только ионы. «Приведенное выше предположение, — отмечал Аррениус, — имеет важнейшее значение не только в теоретическом отношении, но в высокой степени и в практическом смысле. Если бы оказалось, что закон Вант-Гоффа ($PV=iRT$. — Ю. С.) имеет общую силу (что, как я показал, в высшей степени вероятно), то химик имел бы в своих руках чрезвычайно удобное средство для определения молекулярного веса любого растворимого в жидкости вещества» [16, с. 634].

С. Аррениус привел многочисленные экспериментальные данные, связанные с вычислением коэффициента i двумя методами: по данным электропроводности и по данным измерения понижения температуры замерзания растворов.

«Если соль в водном растворе распадается полностью на свои ионы, — утверждал С. Аррениус, — то можно, естественно, бóльшую часть свойств этой соли выразить как сумму свойств ионов. Таким образом, в большинстве случаев ионы независимы друг от друга и каждый ион обладает характерными для него свойствами» [16, с. 635].

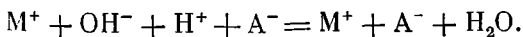
Предельная молекулярная проводимость электролита, следовательно, равна сумме скоростей передвижения ионов.

Таким образом, из теории электролитической диссоциации вытекал общий вывод, что свойства сильно разведенного раствора электролита должны быть *аддитивны*, т. е. равны сумме свойств различных ионов, на которые распался электролит.

Из теории электролитической диссоциации С. Аррениус пришел к другому важному выводу: степень диссоциации двух электролитов, имеющих один общий ион и содержащих в единице объема равное число свободных ионов, не изменяется в случае их смешивания. Такие растворы Аррениус назвал *изогидричными* [17]. В специальном исследовании, посвященном изучению этого вопроса, Аррениус показал, что проводимость изогидричных растворов равна средней арифметической из проводимостей растворов, составляющих изогидрическую смесь.

Теория электролитической диссоциации позволила С. Аррениусу впервые объяснить закон термонеutrальности, установленный Г. И. Гессом в 1840 г. Гесс говорил: «Если вы приготовите два раствора нейтральных солей, имеющих одинаковую температуру и образующих при обменном разложении две новые соли, то температура их смеси не изменится; в других случаях изменение температуры едва заметно, так что эти нейтральные растворы, смешиваясь друг с другом, оказываются *термонеutrальными*» [18, с. 46]. Закон Гесса о термонеutrальности растворов солей был объяснен С. Аррениусом следующим образом. При смешении растворов сильных электролитов одновременное присутствие ионов в смешанном растворе не вызывает никакого процесса, в связи с чем не наблюдается никакого теплового эффекта.

Объяснение независимости теплоты нейтрализации от природы растворов кислоты (НА) и основания (МОН) вытекало как следствие из теории электролитической диссоциации, по которой



Тепловой эффект образования воды из ионов водорода и гидроксила один и тот же для эквивалентных количеств сильных кислот и оснований и равен 13,8 ккал (20 °С).

В «Zeitschrift für physikalische Chemie», в том же первом томе, в котором была опубликована рассматриваемая статья С. Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ», Я. Вант-Гофф поместил свою статью «Роль осмотического давления в аналогии между растворами и газами» [19]. Она открывалась следующим вступлением:

«При исследовании, которое имеет целью познание законов химического равновесия в растворах, постепенно выяснилось, что существует глубокая аналогия, даже почти идентичность, их с газами, особенно в отношении физических свойств. Правда, в случае растворов речь идет о так называемом осмотическом давлении там, где для газов мы рассматриваем обычное давление. Эта аналогия будет по возможности выяснена в настоящей статье, причем в первую очередь будут рассмотрены физические свойства растворов» [19, с. 212—213].

В разделе «Отклонения от закона Авогадро в растворах. Изменения закона Гульдберга—Вааге» Я. Вант-Гофф написал: «кажется рискованным широко применять закон Авогадро к растворам. . . и я на это не решился бы, если бы Аррениус не указал мне письменно на вероятность того, что у солей и тому подобных в водных растворах происходит расщепление на ионы. . . согласно предположению Аррениуса, отклонения от закона Авогадро могут быть вычислены из электропроводности»¹⁵ [19, с. 230].

Так две основополагающие теории встретились на страницах одного журнала и стали доступными для широкого круга специалистов.

По справедливому мнению В. Оствальда, «. . . обе теории, в их взаимном согласии и взаимодействии, можно рассматривать, как нечто в высшей степени обогащавшее науку <. . .> мы имеем здесь дело с научным обобщением величайшего значения» [20, с. 12—13].

Между двумя теориями, как и предполагал С. Аррениус, был перекинут мост (и не один!), устой которого

¹⁵ В своей Нобелевской речи «Осмотическое давление и химическое равновесие» (1901) Я. Вант-Гофф сказал: «Уравнение $p=iP$ оказалось первым критическим моментом в теории (растворов. — Ю. С.). Я бы не имел удовольствия читать эту лекцию, если бы проф. Аррениусу не удалось показать причины имеющих место исключений и возможности преобразования уравнения $p=P$ в $p=iP$ » [6, с. 411].

покоились на надежной, прочной термодинамической основе и на простых электрических экспериментальных методах.

Но, чтобы по этому „мосту“ навстречу друг другу пошли химики и физики, необходимо было преодолеть сильную оппозицию ученых, не принимавших новые теории.

„Три мушкетера“ физической химии: В. Оствальд, С. Аррениус, Я. Вант-Гофф были готовы отстаивать свои научные завоевания.

Представители классической химии, как сплоченная королевская рать, вступили в борьбу с новоявленными теоретиками, подрывающими устои той химии, в лоне которой они спокойно трудились и дружили между собой.

Началось научное сражение, которого химия еще не знала.

Борьба за признание теории электролитической диссоциации

Едва ли какая-нибудь другая теория приобрела столь быстро убежденных и деятельных приверженцев и вызвала в то же время такую решительную оппозицию со стороны многих крупных химиков, как теория электролитической диссоциации С. Аррениуса. Научные дискуссии между сторонниками химической теории растворов и сторонниками теории электролитической диссоциации представляют одну из интереснейших страниц истории химии конца XIX в.

Сосуществование двух теорий, призванных объяснить природу одного и того же объекта изучения, — уникальное событие, заслуживающее внимательного рассмотрения.

Изучение истории научных дискуссий помогает оценить роль, которую играет противоборство различных научных мнений и убеждений в развитии науки. На этом пути мы ближе к выяснению механизма трансформации исходных „несовместимых“ расхождений по тем или иным научным проблемам. Мы, несомненно, будем больше знать о науке, если будем изучать не статичные, „откристаллизованные“ убеждения, а динамичный процесс борьбы мнений, увязанный с конкретной исторической обстановкой. Появление новых идей, направленных на устранение крайних точек зрения и разработку более общих концепций, — один из важнейших результатов научных дискуссий.

Чтобы понять, почему в 90-е годы XIX в. на химических съездах и конференциях, по страницам научных журналов буквально пронесся полемический циклон, необходимо обратиться к истории химии и физики XIX в. и рассмотреть два потока исследований: один был связан с утверждением идеи о диссоциации веществ в растворах, а другой — укреплял противоположную точку зрения.

Исследования, утверждавшие идею о диссоциации вещества в растворе

Из истории химии, так же как и любой другой науки, нам известно, что ни одна новая идея не рождается просто в голове ученого, даже гениального, если он при этом не опирается на совокупность каких-то определенных фактов. В процессе творческого обдумывания еще не решенной проблемы ученый привлекает весь известный ему экспериментальный и теоретический материал, относящийся к данной проблеме. Те факты, которые противостоят господствующей теории, особенно заставляют ум ученого работать в новом направлении. Но познание нового, еще неизвестного, часто достигается и в минуту озарения, а не только путем обдуманых, зрелых шагов. Как сказал А. Пуанкаре, «логика показывает, а интуиция творит».

Без фантазии и интуиции часто невозможно проникнуть в потаенные уголки познания. Вход в лабиринт научных загадок обычно освещает искры от „короткого замыкания“ фантазии с реальной действительностью.

С. Аррениус был глубоко прав, когда утверждал: «Тот факт, что новые теоретические данные выросли на почве прежних общепризнанных идей, и является залогом их достоверности. . . новейшие отделы теоретической химии являются логическим и необходимым выводом из прежних учений по тому пути, по которому химия в качестве точной науки двигалась вперед в течение последнего столетия» [1, с. III].

В своих работах по теории электролитической диссоциации С. Аррениус неоднократно указывал, что новая теория не возникла внезапно, ее появление — это результат непрерывного развития теоретических воззрений, органически связанных с данными экспериментальных исследований. Нет сомнения, что теория электролитической диссоциации — плод ума Аррениуса. Но этот плод не появился бы, если бы не выросло древо атомно-молекулярного учения, если бы не было исследований, посвященных изучению природы растворов электролитов, механизма прохождения тока через растворы, если бы не было трудов электрохимиков, создавших учение о ионах.

Видимо, первым гениальным предшественником С. Аррениуса был Т. Гротгус¹. Стронник атомарного

¹ Теодор Гротгус (1785—1822), прибалтийский химик и физик. Учился в Лейпцигском университете (1803), Политехнической



Теодор Гротгус

строения вещества, Гротгус одним из первых высказал фундаментальную идею об органической связи атомов с электричеством, об электрополярности молекул [3, 3а].

«. . . согласно моему воззрению, — писал Т. Гротгус, — элементарные атомы воды сами принимают противоположные электрические состояния» (а именно, кислород $-E$, водород $+E$). . . Предположение об электрических состояниях элементарных частиц тел (\pm), взаимодействующих между собой химически — или, скорее, электрохимически, — является основной идеей всей электро-

химии. . . Эта фундаментальная идея была выдвинута мною на целый год раньше (в 1805 г. — Ю. С.) сэра Дэви»² (цит. по [2, с. 60—61]).

6 ноября 1818 г. в Курляндском обществе словесности и художеств был зачитан мемуар Т. Гротгуса «О химических действиях электричества и света», открывший новую страницу в истории электрохимии и фотохимии. Этот замечательный труд прибалтийского ученого был переиздан в 1906 г. в серии «Ostwald's Klassiker» (№ 152). В нем ученый высказал и обосновал фундаментальное положение о том, что при растворении соли в воде происходит включение частичек распавшейся соли «в бесконечно деятельный гальванический круг молекул воды»³. Это вклю-

школе в Париже (1803—1804) и в Риме (1805—1808). С 1808 г. проводил разнообразные физико-химические исследования в своем имении Гедучай в Литве. О жизни и деятельности этого оригинального ученого см. [2].

² В 1806 г. Г. Дэви выступил с докладом, в котором обратил внимание на связь между электрической энергией и химическим средством. Он считал, что эта связь «достаточно очевидна» [4, с. 73].

³ Как мы знаем, те же самые мысли развивал С. Аррениус в своей докторской диссертации. Согласно его представлениям, «в электролите имеет место постоянный круговой ток», когда «смешивают два электролита АВ и CD, ионы которых А, В, С, D; тогда вследствие кругового тока ионы АВ и CD будут обмениваться с образованием соединений AD и СВ. . . Из этого следует: ионы химически эквивалентных смесей всех электролитов соединяются с равным

чение, — писал Гротгус, — должно, без сомнения, *повысить* гальваническую молекулярную деятельность воды, и именно благодаря этому увеличивается ее электропроводность» (цит. по [2, с. 64]). Например, при растворении поваренной соли Na (+) Cl (-) атомы этой соли будут соединяться с атомами воды следующим образом: $\mp \pm$, при этом возникает кругообразное гальваническое молекулярное движение:



Т. Гротгус рассматривал растворение соли как электрохимический процесс, так как, во-первых, соль способна расщепляться на свои, «полярно-электрические», элементарные частицы и, во-вторых, эти «элементы» соли участвуют «в гальванической деятельности молекул воды». Соли, не способные к такому участию, Гротгус назвал *нерастворимыми*.

Представления Т. Гротгуса о том, что расщепление молекул на элементарные составные части, как, например, молекул воды, так и молекул растворенной в ней поваренной соли, происходит *без действия электрического тока*, привели его к заключению, что «уже в самой жидкости должен действовать постоянный гальанизм *благодаря наличию в ней разнородных элементарных частиц* (курсив мой. — Ю. С.). Он не проявляется ни в каком химическом явлении лишь потому, что все действующие элементарные электрические силы уравновешены. Как только равновесие нарушится, немедленно наступит химический эффект» [Там же].

Идея Т. Гротгуса о том, что в растворе происходит самопроизвольный обмен частиц, а следовательно, разложение электролита происходит без воздействия тока, не получила поддержки среди электрохимиков первой половины XIX в.

После работ Г. Дэви, Я. Берцелиуса, М. Фарадея в химии господствующее положение на долгие годы заняла точка зрения, согласно которой разложение электролита в растворе происходит только под *влиянием* электрического тока.

Возрождение представлений о постоянном обмене между атомами в молекуле (химическая интерпретация идеи

количеством электричества. . . Коэффициент активности вещества есть часть молекул вещества, которая участвует в круговом токе» [5, с. 76].

Гротгуса) мы видим в работах английского химика А. Вильямсона, выступившего с концепцией химического динамизма. В 1850 г. он заявил: «Химики в последнее время связали с применением атомной гипотезы неверную и, как я полагаю, необоснованную гипотезу, а именно, что атомы находятся в состоянии покоя. Я отбрасываю эту гипотезу и основываю мои представления, развивая понятие „движение атомов“ » [6, с. 36].

«Мы допускаем, — писал А. Вильямсон, — что в целых молекулах любого соединения происходит постоянный обмен между элементами, составляющими ее. Предположим, например, что капля соляной кислоты состоит из большого количества молекул СН . Тогда, по предположению, которое мы только что сделали, мы должны прийти к выводу, что каждый атом водорода не остается закрепленным с атомом хлора, с которым он соединен, но, наоборот, постоянно меняет свое место, соединяясь с другими атомами водорода» [6, с. 37].

В 1851 г. в статье «О строении солей» [7] А. Вильямсон распространил свою идею химического динамизма на растворы электролитов, в которых, по мнению ученого, происходит «постоянный обмен радикалов молекул».

В 1850-х годах исследованиями электрохимиков было установлено, что даже самые слабые электродвижущие силы приводят к пространственному разделению составных частей электролита. Этот экспериментально установленный факт говорил о том, что для разложения электролита не требуется никакой затраты электрической энергии, что между химическим сродством и электричеством в данном случае не происходит противоборство. Отсюда напрашивался вывод, что электролит уже до электролиза находится в состоянии диссоциации, вызванной быстрым тепловым движением частиц электролита.

Такую точку зрения сформулировал и обосновал немецкий физик Р. Клаузиус в 1857 г. в статье «О проводимости электричества в электролитах» [8], получившей широкий резонанс среди физиков и химиков. Согласно Клаузиусу, каждая молекула жидкости и растворенного вещества хаотично движется в различных направлениях в зависимости от ударов других молекул, также находящихся в состоянии движения. Это молекулярное движение происходит всегда и не зависит от электродвижущей силы. При этом движении некоторые толчки так сильны, что столкнувшиеся молекулы распадаются на свои положительные и отрицательные части, которые в свою оче-

редь „носятся“ в растворе, пока не встретят своих „партнеров“ и не образуют новые молекулы. Таким образом, в растворе определенная часть молекул в каждый момент является разделенной на свои ионы. С повышением температуры количество расщепленных молекул увеличивается. Учение о термической диссоциации Сент-Клер Девиля подтвердило такой вывод.

Далее Р. Клаузиус предложил, что электродвижущая сила не вызывает деления и обратного соединения молекул, она только „гонит“ катионы и анионы к противоположным электродам и здесь их разряжает.

Если следовать выводу Клаузиуса, что молекулы соли в результате их взаимного столкновения распадаются на ионы, то надо было ожидать, что при постепенном разбавлении раствора молекулярная электропроводность должна становиться все меньше, потому что, чем дальше вследствие увеличивающегося разведения находятся друг от друга движущиеся молекулы, тем реже между ними должно происходить столкновение и, следовательно, в растворе должно меньше появляться ионов. Опытные данные, однако, говорили об обратном, т. е. молекулярная электропроводность *увеличивается* с разведением и достигает при этом определенного максимума.

Свою гипотезу Р. Клаузиус сравнивал с гипотезой Гротгуса: «При сравнении настоящей теории с теорией Гротгуса принципиальное различие будет состоять в том, что в последней молекулярные движения предполагаются порожденными электрической силой и имеют место только в двух различных направлениях ⁴, а разложение происходит от молекулы к молекуле; в то время как в настоящей теории движения молекулы, которые уже существуют, просто направляются, но не так, чтобы стать правильными, а так, чтобы в [!]большом разнообразии движений, которые

⁴ В данном случае Р. Клаузиус имел в виду статью Т. Гротгуса «Заметка о разложении посредством гальванического электричества воды и растворенных в ней веществ», опубликованную в 1805 г. В ней Гротгус, действительно, придерживается взгляда, что в результате действия «электрического агента» «все частицы кислорода, находящиеся на пути тока, устремляются к положительному полюсу, в то время как все частицы водорода, находящиеся на том же пути, стремятся достигнуть отрицательного полюса» (цит. по [2, с. 58]). Но Клаузиусу, видимо, не была известна работа Гротгуса «О химических действиях электричества и света» (1819), в которой была развита мысль о разложении молекул электролита в растворе без воздействия тока, о чем мы уже говорили. — Ю. С.

имеются, — два определенных направления превалировали» [8, с. 214].

Исходя из молекулярно-кинетических представлений Р. Клаузиус объяснял причину образования ионов как распад молекул электролита при их столкновении при тепловом движении. С ростом температуры число таких ионов возрастает и соответственно возрастает электропроводность — вывод, который исследованиями С. Аррениуса не подтвердился.

В разделе «Гипотеза Клаузиуса и Вильямсона и вытекающие из нее последствия», опубликованном во второй (теоретической) части своей докторской диссертации, С. Аррениус отмечал, что «мало гипотез из научного мира так общеприняты, как названная. Эта гипотеза предполагает, что электролитическая молекула разделена в растворе на ее оба иона, которые свободно подвижны, так же, когда ток не протекает через раствор. . . Существование кругового тока — необходимое заключение из предположений Клаузиуса и Вильямсона»⁵ [9]. Но эта гипотеза не смогла объяснить причину увеличения эквивалентной электропроводности слабых электролитов с разбавлением.

К идее о независимом существовании свободных ионов в растворе, помимо Р. Клаузиуса, пришел также В. Гитторф. Эту идею он изложил в статье «О переносе ионов», опубликованной в 1858 г. и перепечатанной затем в «Ostwald's Klassiker» [10].

«Закон Фарадея, — писал В. Гитторф, — который найден действительным для слабого тока, расходится с положением современной химии относительно состояния вещества в растворе. Ионы электролита не могут быть соединены в стойкую форму цельных молекул, они не могут существовать в определенной, устойчивой форме» [10, т. 1, с. 53].

Из экспериментальных данных, полученных В. Гитторфом, вытекал странный для химиков вывод, что лучшими проводниками тока в растворе являются именно те соли, которые, как считалось, были связанными сильнейшим химическим средством.

Под влиянием одной и той же электрической силы, как показал В. Гитторф, ионы движутся с различной ско-

⁵ Идею о существовании кругового тока, как мы уже говорили, впервые высказал Т. Гротгус.

ростью, что зависит от трения, которое испытывают различные ионы в окружающей жидкости.

В 1879 г. Ф. Кольрауш нашел, что электропроводность раствора электролита может быть выражена суммой двух величин: подвижностью аниона и подвижностью катиона.

Из закона независимого движения ионов вытекал вывод: подвижность иона в бесконечно разбавленном растворе не зависит от присутствия других ионов. Отсюда следовало, что разложение соединений на ионы происходит еще до начала электролиза. Эту точку зрения подтвердил и немецкий физик Г. Гельмгольц, создавший учение о двойном слое. Он пришел к выводу, что электрический ток не разлагает электролит на ионы, а лишь отнимает от них заряды. По его представлениям, если «под влиянием самых слабых электродвижущих сил внутри электролитических жидкостей устанавливается столь же совершенное равновесие электричества, как и в металлических проводниках, то нужно принять, что свободному движению положительно и отрицательно заряженных ионов не препятствуют никакие иные (химические) силы, как только силы их электрических притяжений и отталкиваний» [11].

В 1881 г. русский физик Р. А. Колли (1845—1891) провел наглядный опыт, прямо доказывающий существование свободных ионов. Он показал, что если вращать длинную трубку с раствором электролита, то между концами трубки устанавливается определенная разность потенциалов [12]. Без существования в трубке свободных зарядов эта разность потенциалов не могла бы возникнуть.

В том же 1881 г. в «Журнале Русского физико-химического общества» публикуется статья ученика Д. И. Менделеева Н. Н. Каяндера «К вопросу о скорости химических реакций» [13]. На основе изучения скорости растворения магния в кислотах автор установил, что эквивалентные количества всех кислот растворяют в единицу времени одно и то же количество магния. Обсуждая возможные причины этого экспериментально найденного факта, Каяндер высказал предположение, что если «в данном объеме раствора кислоты количество частиц, получивших способность обмена (назовем их хоть разомкнутыми частицами), пропорционально количеству прибавленного растворителя и что реагируют легко только такие разомкнутые частицы, то изменение величин ϵ (количество магния, растворенного одной грамм-молекулой кис-

лоты. — Ю. С.) с концентрацией делается, по-видимому, понятным. Это изменение будет зависеть, таким образом, не от *изменения свойств* данного количества частиц кислоты, а от *изменения числа* частиц, обладающих данным свойством. Но число таких разомкнутых частиц *должно быть* также функцией общего числа частиц кислоты в данном объеме раствора, и, по простейшему предположению, обе величины должны быть прямо пропорциональны друг другу» [13, с. 474—475].

Исключительный интерес представляет заключение Н. Н. Кааяндера о существовании «полной аналогии» между *электропроводностью* какого-либо раствора кислоты и *скоростью* совершающейся в нем реакции растворения⁶. «Связь между электрическими и химическими явлениями оказывается, в некоторых случаях, такую глубокою, что кажется в недалеком будущем надо ждать еще более тесного слияния обоих явлений < . . . > что же касается до более близкого исследования этого вопроса, то надеюсь, что буду иметь возможность сделать это в будущем» [13, с. 473, 475]. Но Кааяндеру не удалось продолжить исследования в столь перспективном направлении.

Исследования Н. Н. Кааяндера были высоко оценены в свое время известным русским физико-химиком Н. Н. Бекетовым. Выступая в 1893 г. на юбилейном собрании, посвященном 25-летию основания Русского физико-химического общества, с докладом «Физическая химия и Русское химическое общество», Бекетов говорил: «Кааяндер изучил скорость растворения магния в различных кислотах равных эквивалентных составов и пришел к заключению, что скорости химического действия большинства неорганических кислот очень близки между собой, тогда как органические действуют вдвое медленнее. Автор замечает, что эти скорости находятся в связи с электропроводностью, и упоминает при этом (гораздо раньше Аррениуса) о разобщенности частичек растворенных соединений как о причине ускорения реакции с разбавлением. Он также находит, что скорость реакции обратно пропорциональна внутреннему трению среды. Вообще, Кааян-

⁶ Н. Н. Кааяндер в своей работе нигде не говорит о том, что распавшиеся части молекул имеют электрические заряды, но из его выводов о тесной связи электрических и химических явлений можно сделать заключение, что эти частицы заряжены. Если бы Кааяндер связал свои исследования с учением о ионах, то С. Аррениус, по-видимому, мог бы поздравить русского ученого как соавтора теории электролитической диссоциации.

дером довольно подробно изучено влияние температуры, концентрации и преобладающей среды (спирт и др.) в связи с внутренним трением, электропроводностью и даже диффузией»⁷ [14, с. 22].

В 1882 г. итальянский физик Адольфо Бартоли (1851—1896), обсуждая вопрос о состоянии электролитов в растворе, высказал предположение, близкое к представлениям Р. Клаузиуса. По Бартоли, в растворе содержатся как нормальные (т. е. недиссоциированные) молекулы электролита, так и определенное число частично диссоциированных молекул, которые для своего полного разложения требуют только затраты некоторого количества тепла⁸.

В том же 1882 году Р. Э. Ленц опубликовал статью «О гальваническом сопротивлении спиртовых растворов» [19], в которой он, оперируя эквивалентной электропроводностью электролитов⁹, введенной им в 1877 г., исследовал сильно разбавленные спиртовые растворы. Обсуж-

⁷ В протоколе заседания Отделения химии Русского физико-химического общества от 7 февраля 1885 г. записано: «Н. Каяндер замечает по поводу статей Оствальда (J. f. rg. Ch. 1884) и Аррениуса (Записки Швед. Ак. Н. 1884), что известное соотношение между электропроводностью тел и их способностью вступать в реакции, о котором в указанных статьях говорится как о чем-то новом, замечено и опубликовано им еще в 1881 г. (см. ЖРФХО (1), 246, 331 и 457; рефераты этой статьи см. Berl. Ber. XIV. 2058, 2676 и Weiblat Z. Wied. Ann. V, 829 и VI, 317)» [15].

Из реферата работы Н. Н. Каяндера «К вопросу о скоростях химических реакций», опубликованного в известном немецком журнале «Анналы Видемана» [16], С. Аррениус знал основной вывод исследования русского ученого. В письме к В. Оствальду от 28 июня 1884 г. Аррениус писал: «Я имею уже много оснований, которые подтверждают мою идею, так, к примеру, по Каяндеру, скорость растворения металлов в кислотах имеет поразительную аналогию с зависимостью электропроводности от концентрации кислоты» [17, с. 4].

И можно только сожалеть, что Н. Н. Каяндер не развил следствия из этой «поразительной» аналогии. Объяснить это в какой-то мере можно тем, что химическая школа Д. И. Менделеева не культивировала разработку проблем, стоящих на стыке химии и учения об электричестве. (Была здесь еще и субъективная причина — неуживчивость Каяндера. От Менделеева он уехал в Киев, но, поссорившись с П. П. Алексеевым, снова вернулся в Петербург и ушел в отставку.)

⁸ В 1894 г. А. Бартоли поднял вопрос о приоритете в создании теории электролитической диссоциации [18], который не имел под собой научной аргументации.

⁹ Эквивалентная электропроводность — электропроводность слоя раствора, содержащего 1 г-экв растворенного вещества и имеющего толщину 1 см.

дая вопрос о влиянии растворителя на электропроводность растворов, Ленц отмечает, что вода как растворитель может играть «одну из двух ролей: она или приводит вещество в такое состояние, при котором прохождение тока вообще возможно, или же оказывает некоторое механическое сопротивление движению частиц ионов, образующихся при электролизе» [19, с. 2—3]. Изучая электропроводность соляной кислоты в зависимости от ее концентрации, Ленц пришел к выводу, что безводная соляная кислота — не проводник, водный же раствор «принадлежит к числу наилучше проводящих электролитов» [19, с. 3].

На основании таких наблюдений Р. Э. Ленц сделал вывод о распаде частиц (молекул) вещества при растворении на более мелкие. Он пишет: «Поэтому необходимо допустить для некоторых веществ при их растворении химическое изменение, состоящее в том, что или частицы таких веществ раздробляются на более мелкие, или из мелких образуются более сложные, или же, наконец, через присоединение воды образуются частицы новые, более сложного состава. Насколько такое химическое изменение при растворении представляется общим явлением для всех тел, нам неизвестно, но исследования Гитторфа о переносе частиц при разложении растворов есть явление, весьма часто встречающееся» [19, с. 3—4].

Из этих высказываний Р. Э. Ленца видно, что он определенно склонялся к признанию распада молекул вещества при самом акте растворения и допускал усложнение частиц или за счет их гидратации, или в результате образования более сложных соединений.

В 1885 г., т. е. через год после публикации докторской диссертации С. Аррениуса, Ф. Рауль опубликовал статью «О точке замерзания соляных растворов», в которой высказал свою мысль о причинах аномалий при замерзании различных растворов солей. Согласно его взглядам, «большинство физических действий, производимых солями, растворенными в воде, являются суммой действий, производимых в отдельности электроположительными и электроотрицательными радикалами, которые входят в состав соли и которые действуют так, как будто они просто смешаны в жидкости. Этот факт, хотя он не является необходимым следствием дуалистической электрохимической теории солей, тем не менее подтверждает ее в принципе. Это доказывает, что соли, растворенные в воде, должны быть рассматриваемы как системы частиц, каждая из

которых составлена из отдельных атомов, сохраняющих благодаря соединению друг с другом большую часть своей индивидуальности и свои характерные свойства» [20].

Мы видим, что Ф. Рауль в результате своих исследований вплотную подошел к гипотезе о диссоциации растворенных веществ в растворе¹⁰.

Анализ исследований электропроводности растворов позволил выдающемуся английскому физическому Д. Рэлею на одном из заседаний Британской ассоциации содействия развитию науки (1884 г.) сказать: «Можно ожидать, что в результате дальнейшего изучения электролиза углубятся наши воззрения на природу как химических реакций, так и сил, их вызывающих. Я не перестаю думать, что следующий крупный успех, предвестники которого мы уже видим, придет именно с этой стороны» (цит. по [22]). Эти слова были сказаны в тот год, когда была опубликована докторская диссертация С. Аррениуса, принесшая крупный успех именно в той области знания, о которой говорил Д. Рэлей.

Итак, мы видим, что было выполнено немало ценных экспериментальных исследований, которые подвели мысль ученых к идее о диссоциации электролита в растворе. Если это так, то почему же теория электролитической диссоциации Аррениуса вызвала столь бурную оппозицию?

Причины критического отношения химиков к теории электролитической диссоциации

Тотальная оппозиция химиков к теории электролитической диссоциации была вызвана тем, что новая теория находилась в глубоком противоречии с господствующими тогда теоретическими концепциями.

Понятие о ионе родилось в электрохимии, и долгое время оно оставалось непонятным для химиков, несмотря на то что ученые, сами того не подозревая, изучали ионные реакции. Чтобы восторжествовали представления

¹⁰ Позже, в 1892 г., когда Ф. Рауль возобновил прерванную в 1884 г. работу по изучению температур замерзания растворов электролитов, он открыто провозгласил себя сторонником теории электролитической диссоциации: «Теперь мной уже определенно доказано, что величины молекулярного понижения температуры замерзания для хлорида калия и сахара точно так же, как и для хлорида натрия и спирта, являются константами, согласующимися с предположениями Аррениуса» (цит. по [21, с. 442]).

о том, что ионы как составные части солей, кислот и оснований обладают характерными индивидуальными свойствами, потребовалась ломка не только устоявшихся традиционных убеждений, но и традиционного способа изучения химического вещества. На лестнице познания нужно было сделать шаг вперед и переступить с одной ступеньки (молекулярной химии) на новую, более высокую, ступеньку (ионной химии). Но отважиться на такой шаг многие химики не решались: им казалось, что при этом разрушаются прочные устои классической химии, которые покоились на многочисленных химических исследованиях, посвященных изучению свойств и состава солей, кислот и оснований. Эти исследования привели ученых к «неопровержимому» выводу, что электролиты — прочные соединения, при образовании которых выделяется большое количество энергии. Диссоциация таких веществ может иметь место либо при высокой температуре (диссоциация по Сент-Клер Девилю), либо при действии электрического тока. Поэтому представление о том, что наиболее прочные соединения, такие, например, как соли, распадаются на ионы в процессе растворения, казалось совершенно абсурдным.

В. Оствальд вспоминал (после посещения Упсальской лаборатории в августе 1884 г.): «Я, как водится, нанес в Упсале визиты коллегам. Особенно радушно я был принят уважаемым химиком Клеве, который не скрыл своего удивления по поводу того, что я придавал такой большой вес удивительным идеям Аррениуса. Однако проявил желание выслушать мои обоснования. Теория электролитической диссоциации была тогда сформулирована еще недостаточно четко. . . С „железной“ логикой Клеве делал один за другим выводы из основных гипотез Аррениуса и наконец спросил меня: „Итак, Вы думаете, что там, в стакане с раствором хлористого натрия, отдельно плавают атомы натрия?“ А когда я ответил утвердительно, он бросил на меня косо́й взгляд, выражавший сомнение в моем химическом здравом рассудке» [23, с. 223].

Английский химик Т. Фитцпатрик в 1888 г. писал, что «предположение о существовании в растворе „свободных“ атомов несостоятельно. Если бы в растворе находились свободные атомы хлора, раствор должен был бы обладать некоторыми свойствами хлорного раствора» [24].

На одном из заседаний Русского физико-химического общества, когда речь зашла о ионах хлора в растворе,

Д. П. Коновалов вскопчил с места с резким выкриком: «Если они свободны, то почему же они не воняют?!»

Многим ученым 80-х годов XIX в. казалось невероятным, чтобы в водном растворе поваренной соли могли содержаться в свободном состоянии такие вещества, как хлор (желтовато-зеленоватый газ с удушливым запахом) и натрий (мягкий металл, плавающий на воде и бурно реагирующий с ней). Происходило это потому, что господствующие в то время представления о неизменности природы атомов казались несовместимыми с признанием ионов в качестве особого вида состояния вещества. Химики не понимали, откуда появляется электрический заряд у атомов (ионов), образующихся при диссоциации электронейтральных молекул солей, кислот и оснований.

Отождествление понятий «атом» и «ион» приводило к большим недоразумениям. Химикам казалось, что признание реальности ионов должно повлечь за собой пересмотр классической точки зрения на природу атома как абсолютно неизменной микрочастицы.

«Идея атома, — писал известный английский физик В. Томсон в 1870 г., — постоянно связывается с недопустимыми допущениями, каковы допущения бесконечной твердости, абсолютной неупругости, мистических действий на расстоянии, неделимости. . . Химия. . . стиснута неподвижностью своих основных предпосылок, мешающих ей рассматривать атом как реальную часть материи, занимающую конечное пространство, имеющую размеры, поддающиеся измерению, и служащую для построения всех осязаемых тел» (цит. по [25, с. 89]).

Сдать эти представления об атоме в архив науки ученые 80-х годов XIX в. не были готовы. Тем более, что к тому времени развитие атомистического учения, после открытия периодического закона, привело к индивидуализации понятия атома. Считалось, что атом не может быть разложен и остается неизменным в различных соединениях. Поэтому химики не видели веских причин для пересмотра традиционных, устоявшихся представлений, согласно которым в водном растворе хлористого натрия содержатся только его молекулы. Подтверждением служил и тот факт, что при испарении растворителя остается тот же самый хлористый натрий, который был взят до растворения.

Такая точка зрения излагалась на лекциях по химии в университетах и институтах, ее изучали студенты по известным учебным руководствам того времени. Перед

нами второе издание «Оснований теоретической химии» известного немецкого химика Лотара Мейера, опубликованное в 1893 г.¹¹ Прошло уже шесть лет после создания теории электролитической диссоциации. Автор ссылается на работы С. Аррениуса, но трактует процесс электролиза следующим образом: «С первого взгляда кажется довольно странным, что именно те вещества распадаются так легко, которые мы привыкли считать связанными сильным внутренним сродством, вследствие большой энергии, с какою они образуются. Но при ближайшем рассмотрении оказывается, что именно эти вещества отличаются способностью легко вступать в различнейшие реакции; следовательно, их составные части связаны между собою вовсе не столь прочно и неразрывно. Притом Клаузиус не принимал, чтобы отдельные атомы, когда, например, NaCl распадается на Na и Cl, надолго оставались изолированными; напротив, по его мнению, *каждый атом очень скоро снова соединяется с другим, только не с тем, с которым был соединен, а все с новыми и новыми* (курсив Л. Мейера. — Ю. С.), которые встречаются на его пути. *Это представление сохраняет свою силу и ныне* (курсив мой. — Ю. С.); оно объясняет нам и то, почему в растворе поваренной соли нельзя обнаружить ни свободного хлора, ни свободного натрия» [26, с. 205].

Такое объяснение характерно было для химиков, стремившихся исходя из атомных, а не ионных представлений объяснить процессы, происходящие в растворах электролитов.

Понятно поэтому, почему некоторые ученые даже не пытались освоить смысл новых идей. С. Аррениусу и В. Оствальду приходилось неоднократно в своих дискуссионных статьях возвращаться к основам новых теорий растворов и объяснять смысл их главных положений. На это ушло около 20 лет.

Широкая и разнообразная корреспонденция давала возможность С. Аррениусу в Стокгольме чувствовать пульс европейской науки, узнавать нюансы взаимоотношений ученых, которых он либо знал лично, либо по их научным работам. Эхо научных дискуссий в Лондоне, Петербурге, Лейпциге быстро доходило до Швеции. Не всегда эта информация порождала веселую или ироническую улыбку. Иногда, лично задетый, Аррениус рассерженный уходил из лаборатории и садился за пись-

¹¹ В 1894 г. эта книга была переведена на русский язык [26].

меньший стол, чтобы достойно ответить своим противникам. Он написал 11 статей, посвященных защите основных положений теории электролитической диссоциации.

Активное, пусть даже критическое, отношение к теории электролитической диссоциации, вообще-то говоря, не могло не радовать ее автора. Ведь иная ситуация, а именно глухое молчание, — куда более гнетущее состояние для творца новой идеи¹².

Вспоминая о том времени, когда «бушевала битва на великом поле в химии», С. Аррениус писал: «Высказанный Вант-Гоффом закон Авогадро для разбавленных растворов был встречен еще сравнительно спокойно, ибо по вопросу о поведении растворов в этом отношении еще не было предвзятого мнения; но теория электролитической диссоциации, утверждавшая, что молекулы солей, части которых, по старым представлениям, удерживаются самыми мощными силами, разлагаются на свои ионы в водном растворе, считалась в основе ложной. Поэтому большая часть нападок была направлена именно на этот пункт. Мне приходилось писать одно возражение за другим» [27, с. 16].

Отвечая на критические замечания своих оппонентов, С. Аррениус объяснял, что в процессе электролитической диссоциации, например, поваренной соли образуются не атомы Na и Cl, а ионы Na^+ и Cl^- . Возражая химикам, которые говорили, что электрический заряд не может так резко изменить свойства атомов хлора и натрия, Аррениус утверждал, что ионы хлора и натрия именно благодаря тому, что они несут электрический заряд, есть нечто совсем другое, чем нейтральные атомы хлора и натрия. Заряд электричества сильно изменяет свойства атомов; благодаря ему возможно, существование таких групп атомов (как, например, NO_3^- , SO_4^{2-} и т. п.), которые в свободном состоянии без электрического заряда неизвестны.

Ионы от атомов, следовательно, отличаются тем, что ионы связаны с определенными количествами электричества и вследствие этого находятся в других энергетиче-

¹² Любопытно здесь привести следующее признание академика А. Н. Баха, одного из авторов перекисной теории окисления: «Когда эта теория была опубликована, она не нашла никаких возражений, и должен Вам сказать по совести, когда годы проходили и никто не возражал и не нападал, то меня взяло сомнение, что, может быть, теория действительно никуда не годится, раз она никого не задевает» [26а].

ческих условиях и обладают другими физико-химическими свойствами, чем нейтральный атом.

В. Оствальд также объяснял, что «между элементами в обыкновенном состоянии и в виде ионов не только нет, но даже нельзя ожидать никакого сходства. Игнорирование этого различия послужило почвой для большей части затруднений, с которыми столкнулись люди, не освоившиеся с новейшими воззрениями, при изучении этой области» [28, с. 536—537].

Новейшие воззрения, о которых говорил В. Оствальд, однако, не давали ответ на ряд существенных вопросов. Какие причины обуславливают появление свободных ионов в растворах? Каковы условия существования ионов в растворе? Откуда берется энергия для самого акта разложения при растворении?¹³

Уже при разборе докторской диссертации С. Аррениуса официальный оппонент А. Г. Экстранд указал, что подтверждение предположения о распаде проводящих ток молекул на ионы является крайне затруднительным. Хотя в литературе и нет указаний на выступления против теории Аррениуса в период с 1884 по 1887 г., но это совсем не значит, что в те годы не велась дискуссия по этому вопросу. Шведские химики единодушно отрицали гипотезу Аррениуса. Не случайно Аррениус старался как можно искуснее замаскировать основной тезис о диссоциации, когда он публиковал свою диссертацию.

Особенно интенсивно и открыто борьба вокруг теории электролитической диссоциации развернулась после 1888 г.

В Германии противниками теории электролитической диссоциации выступили физик Э. Видеман [30] и химик И. Траубе [31, 32]. Критикуя теорию электролитической диссоциации, Траубе сравнил ее с теорией флогистона. Он утверждал, что гипотеза диссоциации «еще далеко не стала общим достоянием химической науки. Иной, чувствуя свое право молчать, думает, что и без его возражений гипотеза электролитической диссоциации не

¹³ С. Аррениус хорошо сознавал, что процесс отделения ионов друг от друга «связан с большим расходом энергии» [29]. Но откуда берется эта энергия, он не знал. Не мог Аррениус в 1887—1891 гг. ответить на вопрос, каким путем ионы приобретают свои электрические заряды. Только после открытия электрона (1897) и установления сложного строения атома на рубеже XIX и XX столетий эта проблема нашла свое решение.

накликает на современную химию новую эру флогистона» [33].

С. Аррениус достойно ответил на критическое замечание И. Траубе, что гипотеза диссоциаций опровергает допущение молекулярных комплексов в растворе. Он писал, что «это отнюдь не так. Теория диссоциации не отрицает возможности существования комплексных молекул, особенно в насыщенных растворах. Относительно концентрированных растворов гипотеза диссоциации высказывается лишь с большими ограничениями. . . Для разбавленных растворов газовые законы Вант-Гоффа, с привлечением на помощь гипотезы диссоциации, оказывались до сих пор всегда без исключения справедливыми» [34, с. 227].

В письме к В. Оствальду от 5 августа 1891 г. С. Аррениус писал: «Меня очень радует, что мое возражение против Траубе тебе понравилось, и я был бы вполне доволен, если бы мне удалось убедить читателей „*Verichte*“. Ибо очень важно иметь на своей стороне общее мнение своих товарищей по работе. Мне служат в этом отношении барометром высказывания здешних химиков, которые сейчас очень дружелюбно ко мне настроены. И тем не менее они все сочли абсолютно необходимым дать ответ Траубе; даже Нернст спрашивал меня, считаю ли я цифры Траубе правильными, а Мейергофер назвал обвинение Траубе „внушающим беспокойство“. Что же должны были думать другие, на кого не упал и слабый отблеск физической химии?» [17, с. 90].

Но в Германии раздавались и другие голоса. Сторонником теории С. Аррениуса среди химиков-органиков был Эмиль Фишер (мы знаем, что он был одним из первых, кто выдвинул кандидатуру шведского ученого на соискание Нобелевской премии).

Среди физико-химиков авторитетное слово в пользу теории электролитической диссоциации сказал известный немецкий физико-химик А. Горстман. 4 марта 1892 г. на заседании Общества естественной истории и медицины в Гейдельберге он выступил с докладом «О теории растворов», в котором отметил, что теория электролитической диссоциации «представляет нечто необыкновенно привлекательное для того, кого вообще принципиально не отпугивает смелая с виду гипотеза, — ибо она совершенно неожиданным образом связывает между собою огромную область явлений; и если кое-кто из осторожных физиков еще может скептически покачивать головою, то во всяком



В. Оствальд, Р. Абегг и С. Аррениус (Лейпциг, 1889)

случае гипотеза Аррениуса приобрела за короткое время своего существования очень многих сторонников. Для теории же растворов Вант-Гоффа эта гипотеза представляет необходимое пополнение и до сих пор не могла быть заменена другим равнозначным допущением» [35, с. 18].

В ответах С. Аррениуса на критику не было попыток к примирению и компромиссу с противниками. Напротив, довольно уверенно и резко он критиковал отдельные положения своих оппонентов и доказывал правоту своих взглядов. Его не смущало то, что у некоторых ученых «волосы встают дыбом», когда они узнают, что ионы натрия «плавают» в воде и не взрываются. Аррениусу потребовалось бы значительно больше времени и усилий для утверждения своей теории, если бы он боролся со своими противниками в одиночестве. Но приверженцами и последователями теории электролитической диссоциа-

нии выступили лидеры физической химии: Я. Вант-Гофф, В. Оствальд, В. Нернст и другие ученые.

Успеху теории электролитической диссоциации во многом способствовала работа международной физико-химической школы, созданной В. Оствальдом.

Главным штабом сторонников новых взглядов на природу растворов стал «Журнал физической химии» («Zeitschrift für physikalische Chemie»), основанный в 1887 г. В. Оствальдом и Я. Вант-Гоффом.

В Германии теория электролитической диссоциации Аррениуса активно пропагандировалась не только в журнале Оствальда, но и в отдельных монографиях и учебниках. Особенно большую роль в популяризации и распространении теории электролитической диссоциации Аррениуса в Германии сыграли учебники В. Оствальда и В. Нернста [36, 37].

В Италии одним из первых сторонников теории электролитической диссоциации был Г. Чамичан. В 1909 г. он вспоминал: «Среди первых теорий, какие я ввел в преподавание, можно назвать теорию электролитической диссоциации; это случилось в 1888 году, когда мне была доверена кафедра общей химии в Университете Падуи. Годом раньше, 1887, появился достопамятный первый том этого журнала («Zeitschrift für physikalische Chemie». — Ю. С.), который включал основополагающие статьи Вант-Гоффа и Аррениуса, сделав их общедоступными. Эти теории, однако, как известно сейчас (1909 г. — Ю. С.), не нашли должного признания среди химиков и физиков; наоборот, они наталкивались многократно на сильное сопротивление, и борьба, возникшая вокруг этих теорий, еще жива в памяти многих современников. Я себя тоже причисляю к сторонникам новых учений, принимающим участие в споре, хотя круг моей деятельности очень скромный. Глубоко убежденный в подлинности и важности тех воззрений, я старался то же самое донести в убедительной манере моим ученикам и, что было гораздо труднее, устранить сомнения коллег в том же самом» [38, с. 99].

Отношение русских ученых к теории электролитической диссоциации

Сильное сопротивление теория электролитической диссоциации встретила в России.

28 сентября 1889 г., после возвращения из Лейпцига, И. А. Каблуков на заседании физико-химической комиссии

Московского общества любителей естествознания и антропологии сделал сообщение «Об электропроводности водных растворов органических кислот». Впервые перед русскими химиками были изложены основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Тогда же возникла первая дискуссия. Присутствующий на этом заседании видный русский физико-химик Н. Н. Бекетов выступил со следующими замечаниями: «Я удивляюсь, что так легко, ради удобства объяснения, была принята гипотеза саморазложения таких притом прочных соединений, каковы галоидные соли щелочей; при этом для правдоподобности гипотезы прибегнули к новой гипотезе, а именно предположено, что самое разложение произошло в роде электролиза и что элементы находятся в виде ионов, то есть противоположно наэлектризованных атомов (не сложных частиц), но при этом не указывается на то, откуда является ток и вообще определенное биполярное электрическое напряжение, не указывается вообще на источник энергии, потребной для разложения. Вообще говоря, мы в этом случае имеем ряд гипотез, не имеющих никакой фактической подкладки» [39, с. 176]. Последнее замечание уже тогда нельзя было признать справедливым, ибо С. Аррениус и В. Оствальд к 1889 г. получили убедительную «фактическую подкладку», но что касается энергии, необходимой для диссоциации электролита в растворе, то здесь Бекетов был прав и мы увидим далее, что эта проблема вызвала «девятый вал» нападков на теорию Аррениуса.

Полемику начал Д. И. Менделеев. 30 марта 1889 г. он выступил в Русском химическом обществе с «Замечкой о диссоциации растворенных веществ». В этом же году «Заметка» появилась в печати [40]. В ней Менделеев выражал сомнение в справедливости гипотезы Аррениуса.

«Немало интереса возбудило... то, — отмечал Д. И. Менделеев, — что в гальванопроводности слабых растворов... нашлось, благодаря трудам профессоров Аррениуса и Оствальда, новое средство определения... величины i » [40, с. 198]. Но когда Аррениус, Планк и Оствальд стали объяснять для электролитов отличие i от 1 (например, для KCl , $NaCl$, для Na_2CO_3 i близко к 2) тем, что в растворах эти вещества диссоциированы на ионы, тогда, как пишет Д. И. Менделеев, «во мне, как, вероятно, и во многих других химиках, явился ряд

сомнений, касающихся справедливости этой последней гипотезы» [40, с. 199].

Согласно представлениям Д. И. Менделеева, при акте растворения доминируют процессы *ассоциации*, образование новых сложнейших, но непрочных и легко распадающихся соединений.

Согласно представлениям С. Аррениуса, при акте растворения происходит *диссоциация*, распад взятого вещества на ионы. Принять такую точку зрения Д. И. Менделеев не мог, ибо это подрывало основные исходные положения химической теории растворов, развитию и обоснованию которой он посвятил многие годы своей жизни. Поэтому в довольно резкой форме Менделеев писал, что «можно оставить в стороне гипотезу *об особом виде диссоциации — на ионы*, совершающейся с электролитами при образовании слабых растворов» [40, с. 202].

С. Аррениус немедленно ответил Д. И. Менделееву. Свою статью «Электролитическая диссоциация против гидратации» он начал такими словами: «Выдающийся русский химик Менделеев недавно в „Журнале Русского физико-химического общества“ в противоречивой манере рассмотрел теорию электролитической диссоциации. В этой статье он выражает мнение, что его утверждение о существовании гидратов в растворах может быть использовано для объяснения всех фактов, которые до сих пор служили основанием теории электролитической диссоциации. Поскольку многие английские химики (Армстронг, Кромтон, Пикеринг) в своих недавних публикациях приняли и защищали взгляды Менделеева, я использую эту возможность, чтобы высказать в английском научном журнале некоторые соображения по поводу статьи Менделеева» [41, с. 30].

Останавливаясь на доводах Д. И. Менделеева, С. Аррениус писал, что тот пренебрегает основными положениями и выводами теории электролитической диссоциации, с помощью которой были объяснены многие, ранее не решенные проблемы физической химии¹⁴.

¹⁴ Полемика не мешала С. Аррениусу высоко ценить научные заслуги Д. И. Менделеева. Он выдвигал кандидатуру русского ученого для избрания его почетным членом Шведской Академии наук. «Сейчас, — писал С. Аррениус Г. Тамману 16 января 1892 г., — опять имеется свободная вакансия, но, вероятно, выберут Вант-Гоффа. Я, конечно, ничего против этого не имею, но в следующий раз нужно бы, пожалуй, отдать должное Менделееву, если только удастся побороть интриги против него» [42]. Д. И. Менделеев был избран почетным членом Шведской Академии наук в 1902 г.

С. Аррениус обратил внимание на то, что «теория гидратов не в силах объяснить явления диффузии в растворах. . . Теория электролитической диссоциации, напротив, далека от противоречий с явлениями диффузии; константы диффузии могут быть выведены из нее (*Nernst. Z. phys. Chem.* 1888. [Bd. 2.] S. 627)». Так что у Аррениуса были все основания утверждать, что различные явления, наблюдаемые в растворах, объясняются его теорией и «могут быть прибавлены к обширным владениям, управляемым гипотезой электролитической диссоциации» [41, с. 31].

С. Аррениус отмечал, что коэффициент i из формулы Вант-Гоффа $PV=iRT$ правильно объясняется только теорией электролитической диссоциации. На вопрос о том, может ли предположение о существовании гидратов в растворах сослужить такую «услугу», Аррениус ответил отрицательно. Действительно, химическая теория не могла объяснить природу материальных носителей тока в электролитных системах и все следствия, вытекающие из учения об ионах. Аррениус придерживался мнения, что ионы солей и сами соли существуют в растворах без гидратов. «Теория диссоциации в противовес менделеевскому утверждению, — писал Аррениус, — является поэтому решительной противницей утверждения существования гидратов в разбавленных растворах с большим количеством воды» [Там же].

При этом, однако, С. Аррениус считал нужным сказать, что, «несмотря на то что сторонники теории диссоциации не могут согласиться с манерой выражения своих взглядов великим русским химиком, у каждого из них есть основания желать ему наилучших успехов в усилиях объяснить упомянутые выше явления» [41, с. 31].

Доводы С. Аррениуса в пользу теории электролитической диссоциации не убедили Д. И. Менделеева. В чем же кроются причины его критического отношения к теории электролитической диссоциации?

Чтобы ответить на этот вопрос, нужно проанализировать тот период развития химии, который совпал с формированием и развитием Д. И. Менделеева как ученого. В 40—50-е годы XIX в. произошло крушение дуалистической электрохимической теории Берцелиуса, на смену которой пришла унитарная теория Лорана—Жерара. С самого начала своей научной деятельности Менделеев был горячим сторонником унитарного учения.

Д. И. Менделеев хорошо знал, что идея отождествле-

ния химических и электрических сил, развиваемая многими учеными в первой половине XIX в., не устояла при опытной проверке, особенно в области органической химии. По мнению Менделеева, весь ход развития химии подтверждал унитарное учение, которое отрицало «предсуществование противоположных составных частей». Не случайно поэтому Менделеев писал, что теория Аррениуса «насилует обычные и общепринятые химические понятия».

Противопоставляя унитарное учение гипотезе электролитической диссоциации, Д. И. Менделеев не увидел в теории Аррениуса того нового, что было в ней по сравнению с электрохимической теорией Берцелиуса. Критическое отношение Менделеева к теории Аррениуса углублялось и обострялось еще и тем обстоятельством, что воззрения В. Оствальда — основного поборника теории электролитической диссоциации — были глубоко противоречивы. С одной стороны, своими экспериментальными работами он подтверждал и развивал теорию Аррениуса: в 1880—1890-е годы он горячо защищал идеи существования ионов в растворе. Но одновременно с этим начиная с 1890-х годов он повел настойчивую борьбу против атомистической теории.

Д. И. Менделеев, наоборот, видел и упорно искал проявление атомизма в растворах. Он не выделял растворы в область, «чуждую атомистических представлений». «Подводя растворы под дальтоновы понятия атомизма, — писал Менделеев в 1906 г., — я надеюсь, что мы достигнем не только до общего стройного химического учения, но и до того, что в вопросе о растворах являются новые поводы и исследования и наблюдения» [43, с. 423].

Можно только сожалеть, что автор химической теории растворов не увидел в лице С. Аррениуса единомышленника в решении глобальной проблемы: подчинить растворы атомистическим представлениям. Между тем именно теория электролитической диссоциации вела к выяснению природы растворов в свете «великого учения Дальтона об атомарном строении вещества».

Открытое С. Аррениусом ионное состояние материи обогащало атомное учение и во многом содействовало построению новой научной картины мира на рубеже XIX—XX вв.

Дальнейший успех развития теории растворов заключался в синтезе двух противоборствующих точек зрения на природу растворов. В период накаленной борьбы

между сторонниками химической и физической теорий растворов, когда многим казалось, что эти теории непримиримы и исключают друг друга, Д. И. Менделеев выступал за согласование двух «сторон дела».

В 1880—1890-е годы многие ученые придерживались мнения, что существует два, как бы противоречащие друг другу, как бы исключаящие течения при изучении растворов: одни видели в них лишь акт созидания, ассоциацию, другие же — одну диссоциацию, распад. По мнению Д. И. Менделеева, истина, очевидно, в середине, т. е. в подвижном равновесии то соединяющихся, то распадающихся частиц. Согласование двух «сторон дела» казалось ему тем более возможным, что «физическая сторона ограничивается лишь одними слабыми растворами, а химическая занимается преимущественно крепкими растворами. . . . Две указанные стороны растворения и гипотезы. . . без всякого сомнения, со временем. . . приведут к общей теории растворов» [44, с. 424].

И по отношению к теории электролитической диссоциации Д. И. Менделеев проявил мудрость ученого, стремившегося прежде всего выяснить истину.

«Я думаю, — писал Д. И. Менделеев, — что современное представление об электролитической диссоциации, с одной стороны, тормозит теорию растворения, хотя, с другой стороны, полезно потому, что дает повод к накоплению опытного материала, который должна охватить будущая теория растворов» [44, с. 544].

Д. И. Менделеев объективно отмечал, что «развитию этой гипотезы электролитической диссоциации в конце XIX в. посвящен целый ряд примечательнейших научных трудов (умножающих сведения о химии растворов)». Однако до конца жизни Менделеев относился к ней отрицательно. В последнем при его жизни (восьмом) издании «Основ химии» (1906) мы находим следующую оценку этой теории: «Мне кажется, что в истории нашей науки эта гипотеза займет со временем такую же роль, какая принадлежит давно уже флогистону. И у него было немало ярых защитников, внесших много нового в науку, хотя и защищавших неверную гипотезу»¹⁵ [Там же].

¹⁵ Заслуживает внимания тот факт, что редколлегия девятого издания «Основ химии» (1927 г.) сочла нужным поместить в разделе «Обзор новых течений в построении основ химии» статью И. А. Каблукова «Разведенные растворы. Теория электролитической диссоциации» (том 1, с. 445—461).

Когда Д. И. Менделеев писал эти слова, уже многим ученым, даже сторонникам химической теории растворов, было ясно, что теория электролитической диссоциации не тормозит развитие теории растворов, что она дала богатейший материал о состоянии электролита в растворе.

«Битва с ионистами» в Лидсе

В 1890 г. английские химики и физики устроили в Лидсе специальное собрание Британской ассоциации содействия прогрессу науки, посвященное обсуждению новых теорий растворов¹⁶. На это собрание были приглашены Я. Вант-Гофф, С. Аррениус¹⁷ и В. Оствальд — главные представители новых теорий. Конференция была рассчитана на полный разгром теории электролитической диссоциации.

«Аррениус, Вант-Гофф и я, — вспоминал В. Оствальд, — были приглашены участвовать в предстоящем диспуте. Я думаю, что не обижу наших гостеприимных хозяев, если скажу, что это приглашение последовало с намерением доказать нам, что мы находимся на тернистом пути. . . В первые дни говорили исключительно наши противники, а потому казалось, что мы в научном отношении являемся мертвецами. Однако после наших переговоров, а затем после выступления представителей современных воззрений, настроение быстро изменилось. Мы мирно и не без триумфа оставили гостеприимное собрание. Ценным секундантом был В. Рамзай» [47, с. 419].

Но сомнения были и в то время. Член редакционной комиссии по переизданию «Основ химии» А. И. Горбов 13 февраля 1924 г. писал И. А. Каблукову: «Собравшись вчера и обсуждая характер порученных нам статей, мы (Д. П. Коновалов, Н. С. Курнаков и я) пришли к заключению, что нам необходимо войти в соглашение по поводу их содержания. Со своей стороны мы предполагаем, что Ваша статья „Разведенные растворы, теория электролитической диссоциации“ будет главным образом посвящена теории Вант-Гоффа и Аррениуса, и просим, если это Вас не особенно затруднит, сообщить перечень затронутых в ней вопросов. Как Вы будете считаться со словами Дм. Ив.: „Считая вообще рассматриваемую гипотезу не отвечающей действительности, я воздерживаюсь от ее подробного изложения“ и т. д. (стр. 437, [т.] II)?» [45].

¹⁶ Обзор дискуссии дал В. Оствальд [46, 47].

¹⁷ С. Аррениус был занят работой и приехать в Лидс не смог.

Дискуссия началась большим докладом английского химика С. Пикеринга «Настоящее положение гидратной теории растворов»¹⁸ [48]. По поводу теории Аррениуса Пикеринг заявил, что «теория диссоциации солей на ионы не понятна большинству химиков. Она кажется несовместимой с нашими понятиями об относительном постоянстве различных тел и с принципом сохранения энергии» [49, с. 158—159]. Он не мог себе представить, чтобы прочные соединения, образование которых сопровождается значительным выделением тепла, были почти полностью диссоциированы в воде. «Как можем мы допустить, — спрашивал он, — что чем прочнее тело, тем оно более склонно быть диссоциированным?» [49, с. 159].

Первоначально натиск на теорию электролитической диссоциации со стороны ее противников был очень сильным. «Этот натиск, — писал впоследствии В. Оствальд, — благодаря своей силе и высокому научному положению противников не мог не произвести большого впечатления... Борьба взглядов происходила главным образом путем частных обсуждений, которые велись несколько дней с большой горячностью» [47, с. 419].

Одно из наиболее ярких воспоминаний, живо характеризующих атмосферу вокруг теории электролитической диссоциации, оставил английский ученый А. Смитхеллс: «Рамзай и Оствальд были гостями в моем доме, очень скоро ставшим центром циклона полемического шторма, продолжавшегося целую неделю. Дискуссии продолжались непрерывно. Припоминаю, что в субботу я организовал для гостей прогулку, надеясь паразитить их красо-

¹⁸ Русский перевод этого доклада был опубликован в «Журнале Русского физико-химического общества» в 1890 г. [49].

Переводчик считал нужным снабдить эту статью примечанием следующего содержания, составленным по реферату В. Оствальда (*Z. phys. Chem.* 1890. Bd. 6. S. 367—368): «В суждениях о теории Вант-Гоффа и Аррениуса преобладает замечательное явление, до некоторой степени единственное в истории науки. Между тем, как вообще, если основания какой-либо теории признаются ложными, то и к выводам из них относятся с недоверием, все же противники вышеупомянутой теории стараются уверить, что они вполне согласны с ее выводами, но основания, из которых эти выводы сделаны, они принуждены считать ложными. К таким противникам принадлежит автор речи. По-видимому, возражать против такого положения дела не имеет практического значения, до тех пор пока противники не заменят основных положений теории Вант-Гоффа и Аррениуса другими, более вероятными и которые бы дали такие же или большие результаты, чем прежние» [49, с. 163].

тами местной природы. Однако и здесь ученые непрерывно обсуждали проблемы ионной теории, так что о красотах природы не могло быть и речи. Наибольшего накала споры достигли в воскресенье, когда Фитцджеральд за ужином поднял вопрос о целостности молекулы соли в супе и в пику Оствальду и Вант-Гоффу демонстрировал собравшимся диаграмму молекулы. После ужина к дискуссии присоединились Лодж, Армстронг, Пикеринг и другие ученые. Порою споры теряли характер истинной научной дискуссии и переходили в самую настоящую перепалку. Особенно ярко вспоминается разгоряченный Фитцджеральд, непрерывно восклицающий: „Я просто не вижу, откуда может появиться энергия!“ (цит. по [50, с. 50]).

Речь шла о том, что теория Аррениуса не объясняла, откуда берется энергия, необходимая для процесса распада молекул электролита на ионы. Это был самый уязвимый пункт новой теории.

Среди английских ученых наиболее упорным противником теории электролитической диссоциации был Г. Армстронг. Независимость его мышления отчетливо проявилась в длительной оппозиции новым теориям растворов. Он много размышлял о процессах химического изменения и пришел к выводу, что химические превращения всегда обусловлены *ассоциацией* взаимодействующих веществ. Эта менделеевская идея стала его химической философией. Поэтому теория Аррениуса, трактующая о самопроизвольной диссоциации молекул электролита на ионы, глубоко противоречила его химической вере.

Г. Армстронг, возражая С. Аррениусу, говорил: «Неужели только воде природа предоставила возможность играть единственную роль среды „для пляски ионов“, или же роль экрана, разделяющего их?»

«Первые дни, — отмечал В. Оствальд, — говорили исключительно наши противники, так что до известной степени можно было бы думать, что мы уже убиты научно. Когда же после продолжительных и оживленных личных споров представители новых идей получили, наконец, слово даже на публичных заседаниях, картина сразу изменилась» [47, с. 416]. И далее: «Я много лет тщетно искал точное выражение закона зависимости молекулярной проводимости от концентрации, пока применение к упомянутому явлению понятия электролитической диссоциации не дало мне сразу ключа к нему» [47, с. 420].

На одном из заключительных заседаний выступил Я. Вант-Гофф. Его выступление было коротким, но весомым. Он высказал убеждение, что «надо признать разделение электролитов на ионы, которые благодаря огромным электрическим зарядам сильно отличаются по своим свойствам от свободных атомов. Именно это мешает тому, чтобы „Теория электролитической диссоциации“ Аррениуса тотчас была бы принята самым благоприятным образом» [47, с. 412—413].

В своем послесловии В. Оствальд писал: «Я не хотел бы закончить эту длинную полемику с моим уважаемым противником (Дж. Фитцджеральдом. — Ю. С.), не выразив пожелания, чтобы он отнесся к моим возражениям с такими же чувствами, с какими я отнесся к нему. Если из формы и содержания нападения и защиты вытекают преданность истине и отступление от побуждений, лежащих вне науки, как в данном случае, то столкновение умов приносит удовлетворение, и наука, о которой ведь идет речь в первую очередь, от этого выигрывает» [47, с. 424].

На критику Дж. Фитцджеральда, утверждавшего, что учение о ионах «введено для того, чтобы неправомерным образом представить простым то, что, как известно, сложно», С. Аррениус резонно заметил, что «гипотезы или теории для того и вводятся, „чтобы сделать простым то, что, как известно, сложно“, и гипотеза тем удовлетворительнее, чем больше сложности в старых воззрениях просто объясняются новыми теориями» [51, с. 2261].

Что же касается влияния растворителя на растворенное вещество, то В. Оствальд резонно отметил, что «никто из представителей новых теорий не утверждал, что растворитель *не* имеет влияния на растворенное вещество и *только* представляет ему пространство для раздробления. . . Как мало обоснован этот упрек, следует из многочисленных опытов, опубликованных в „Zeitschrift für physikalische Chemie“ и проведенных по нашему почину с целью выяснить разнообразие этих влияний» [47, с. 421].

Действительно, это было так. Но правда и в том, что исследования, проводимые в этом направлении лейпцигской физико-химической школой, не были *освещены идеей взаимодействия* растворителя и растворенного вещества.

Дискуссия в Лидсе утвердила позиции сторонников теории электролитической диссоциации. Выступления сторонников теории Аррениуса привели к тому, что «акции

континентальных теорий, — по словам В. Оствальда, — стоявшие вначале очень низко, явно стали подниматься» [47, с. 418].

Продолжение дискуссий

Наступление вождей ионистов на английских ученых в конечном итоге увенчалось успехом. Начиная с 1891 г. в английских научных журналах стали появляться статьи, в которых указывалось на значение теорий Аррениуса и Вант-Гоффа, приводились различные данные, подтверждающие эти теории¹⁹. К числу таких статей относится статья английского физико-химика Д. Вокера «Новые теории растворов», опубликованная в 1891 г. [53]. Основные положения теории электролитической диссоциации Вокер изложил в своем учебнике «Введение в физическую химию», выдержавшем в Англии несколько изданий.

Сильного союзника С. Аррениус нашел в лице В. Рамзая, своего ровесника, который уже тогда был известен серьезными исследованиями, а более поздними работами по инертным газам приобрел всемирную славу.

С. Аррениус имел все основания говорить, что «дикое войско ионистов» крепко сидит в седле (из письма С. Аррениуса к Г. Тамману от 20 апреля 1890 г.).

Баталии вокруг теории электролитической диссоциации, однако, продолжались.

В 1901 г. в Петербурге состоялся XI Съезд русских естествоиспытателей и врачей. На объединенном заседании секции физики и химии был заслушан доклад В. А. Кистяковского «Разбор возражений против теории электролитической диссоциации» [54].

Свой доклад В. А. Кистяковский начал словами: «Возражения разбирать в данном случае я могу, только их опровергая, так как принадлежу к сторонникам этой сравнительно новой теории и думаю, и убежден, что она имеет громадное значение не только сама по себе, но и как передовой гонец тех новых идей, того нового направления в химии, которым мы обязаны Вант-Гоффу, Нернсту, Оствальду, Аррениусу и другим деятелям юной теоретической химии» [54, с. 19]. Далее Кистяковский

¹⁹ Более подробно см. статью английского историка химии Р. Долби «Дискуссия о теории растворов: Исследования расхождений во взглядах в области физической химии в англоязычных странах в конце девятнадцатого—начале двадцатого столетия» [52].

отметил, что теория электролитической диссоциации представляет шаг вперед по пути введения количественных методов в химию. По его мнению, гипотеза свободных ионов не только не противоречит, как об этом говорят ее противники, существующим основным принципам физики, но, наоборот, является непосредственным следствием принципа сохранения вещества и энергии и закона Фарадея. Он показал, что теория электролитической диссоциации все больше и больше подтверждается новыми фактами. Данные этой теории в свете учения о диэлектрической постоянной и ассоциации молекул связаны с химизмом. Поэтому и химизм может служить для качественного объяснения свойств растворов. Удастся ли полностью связать между собой эти зависимости, т. е. химическое усложнение частиц привести в связь с теорией электролитической диссоциации, — это вопрос будущего. Поэтому, по мнению Кистяковского, теоретическая химия должна оставаться на „почве“ теории электролитической диссоциации, как на тропинке, выводящей химию на широкий путь теоретических знаний.

Свою речь В. А. Кистяковский закончил знаменательными словами: «химизм и электролитическая диссоциация также связаны, и ясно, что *качественно можно объяснить свойства растворов также и химизмом*. Но для нас важна количественная сторона дела! И как ни дороги нам наши традиции, мы должны стать в ряды сторонников теории электролитической диссоциации, надеясь, конечно, что в будущем удастся замкнуть этот круг зависимостей, найдя непосредственную связь химизма и электролитической диссоциации»²⁰ [54, с. 31].

В дискуссии по докладу В. А. Кистяковского выступили А. П. Соколов, Д. П. Коновалов, А. А. Яковкин,

²⁰ «Наше поколение, — вспоминал В. А. Кистяковский, — пережило блестящий период развития учения о разбавленных растворах. Идеи Ван-дер-Ваальса, Вант-Гоффа, Аррениуса и Нернста, экспериментальные исследования Рауля, Кольрауша, Бекмана и др. дали блестящие обобщения и простые законы для крайне разбавленных растворов. В то же время раздавался голос Д. И. Менделеева в пользу того, что в растворах, подобных водным, образуются химические соединения. . . Можно с уверенностью сказать, что методы классической теории растворов для решения проблемы концентрированных растворов не достаточны. . . Я берусь утверждать, что в ближайшем будущем при изучении растворов достижения Д. И. Менделеева будут и здесь общепризнаны» [55].

Н. Н. Бекетов, И. А. Каблуков. Яковкин в своем выступлении подчеркнул важную мысль, которую развили Каблуков и Кистяковский, о том, что «диссоциация на ионы есть результат гидратации. При таком допущении противоречие между двумя теориями исчезает. Можно надеяться, что в недалеком будущем обе теории соединятся в одно стройное учение о растворах» [54, с. 32].

И. А. Каблуков указал на следующие заслуги теории электролитической диссоциации: «она позволила применить к изучению многих явлений в растворах такое могучее орудие, каким является математический анализ, она указала точную количественную зависимость между такими величинами, как коэффициенты диффузии и электропроводность, между последней и „жадностью“ кислот и т. д. Теория электролитической диссоциации удовлетворяет всем требованиям, какие можно предъявить научной теории: она связала в одно целое массу явлений и дала возможность предугадать много новых фактов» [54, с. 33].

Н. Н. Бекетов, который не мог мириться с утверждением, что разложение молекул электролита на ионы происходит не под влиянием тока, выступил против теории электролитической диссоциации. В своих возражениях против теории Аррениуса он спрашивал: какие причины вызывают этот распад и откуда взялась для этого необходимая внешняя энергия? Бекетов говорил: «Существенное видоизменение по отношению к прежней теории ионов заключается в том, что прежние химики, к которым и я считаю себя принадлежащим, предполагали, что соли распадаются на ионы под влиянием тока или при взаимном обмене, а Аррениус предполагает, что они уже заранее (до приложения внешней энергии тока) уже находятся в свободном состоянии. Это-то представление и кажется многим химикам недоказанной гипотезой, как бы действием без причины. Происходит распадение многих прочных соединений, как, напр[имер], ClK , ClNa и т. д., без видимой затраты энергии» [Там же].

Вопрос об источнике энергии, вызывающей диссоциацию электролитов в растворе, активно обсуждался в июне 1907 г. на специальном заседании Фарадеевского общества²¹. Основная тема заседания: «General Discussion on Hydrates in Solution» («Общая дискуссия о гидратах

²¹ Фарадеевское общество основано в Лондоне в 1903 г. Первым его президентом был В. Томсон (лорд Кельвин).

в растворах») была посвящена согласованию «гидратной теории» с теорией электролитической диссоциации.

Дискуссия началась большим докладом В. Р. Бусфилда и Т. М. Лори «Термохимия электролитов в связи с гидратной теорией ионизации» [56]. Доклад был посвящен обсуждению следующих вопросов: Изменение энергии, сопровождающее ионизацию соли; Соединение с водой как источник энергии при ионизации; Энергия электрификации ионов; Теплоты образования ионов; Теплоты образования солей в разбавленном растворе независимо от теплот образования ионов; Теплоты образования ионов в связи с гидратной теорией ионизации.

Мы видим, что английские ученые задались целью не только доказать справедливость гидратной теории, но и с ее помощью обогатить теорию электролитической диссоциации представлениями об источнике энергии, вызывающей диссоциацию электролитов в растворе.

Эта дискуссия отличалась тем, что теория Аррениуса уже не отвергалась как ошибочная. Доводы в ее пользу были неопровержимы. Устоять против половодья фактов, подтверждающих теорию Аррениуса, уже никто не мог. Даже убежденные сторонники химической теории растворов должны были признать, что теория электролитической диссоциации и ее следствия подтверждаются численными отношениями. Следствия эти допускают опытную проверку, и опытные данные оказываются в большинстве случаев в пользу теории.

Теперь, когда мы знаем, как проходила борьба мнений вокруг теории электролитической диссоциации, возникает вопрос: несла ли в себе научная дискуссия только положительный заряд? Ведь любой спор отнимает время и душевные силы и часто усиливает конфронтацию между спорящими сторонами (даже если исходные мотивы выявить истину были самыми благожелательными). В процессе дискуссии порой происходило так, что противоположные заряды диполя еще дальше отодвигались друг от друга, а не соединялись, чтобы нейтрализоваться. Доводы противной стороны часто не убеждали, а раздражали, потому что не представлялось возможным совместить две точки зрения или их модифицировать. Большинство физико-химиков нового направления вообще не считалось с теорией растворов Д. И. Менделеева ²².

²² Вспомним суждение В. Нернста о гидратной теории растворов как о «научной замарашке». В 1892 г. Нернст в общей части спра-

Она была отдана в «архив» отживших химических теорий.

Разделенные взаимонепониманием ученые не слышали разумных доводов, и их не убеждали безупречные аргументы. В самом деле, если бы сторонники физической теории растворов (Аррениус, Вант-Гофф, Оствальд, Нернст и др.) смогли бы объективно оценить основное положение химической теории о взаимодействии растворителя и растворенного вещества, то они могли бы в своей школе поддержать исследования, которые бы еще больше утвердили основное звено химической теории. Если бы, в свою очередь, сторонники химической теории растворов (Менделеев, Коновалов, Бекетов, Армстронг и др.) увидели бы в теории электролитической диссоциации не возврат к электрохимическому дуализму Берцелиуса, а новый шаг в понимании природы растворов электролитов, то тогда и они могли бы более активно поддержать исследования, связанные с изучением поведения ионов в растворе. Но этого не случилось, ибо каждая школа имела свои традиции, своих лидеров (со сложным, порой крутым, характером), свой взгляд на изучаемый объект, который казался *единственно правильным*.

Нежелание поддержать исследования из «чужой» области — основной недостаток научной дискуссии, которая часто прокладывает *межу* там, где должно быть *единое поле*. «Новые учения всегда создают фанатиков, — писал П. И. Вальден. — Еще недавно казалось, что оба направления находились в непримиримом противоречии,

вочника по неорганической химии О. Даммера, после изложения основ теории электролитической диссоциации, в разделе «Так называемая гидратная теория» высказал критические замечания по теории растворов Менделеева, которая «вообще должна сперва доказать свое право на существование. . . Менделеев полагал, что он нашел, что будто бы производная от плотности водных растворов серной кислоты и винного спирта изменяется прямолинейно, но зависимость ее от концентрации выражается не одной, но несколькими прямыми. Скачки должны отвечать определенным гидратам. . . Более спорными, чем экспериментальная основа, которая здесь кажется несколько сомнительной, являются положения, приведшие к поискам подобных «скачков» и их теоретическому истолкованию. Если бы действительно гидраты присутствовали в растворе, то их распад не мог бы выразиться в виде скачкообразно появляющихся разрывов, но здесь происходило бы, как и везде, постепенное и совершенно непрерывное изменение состояния равновесия с концентрацией. . . На подобном некритическом использовании экспериментального материала нельзя построить никакой теории растворов» [57, с. 228—229].

и между собой, и каждое нетерпимо требовало от другого: „Не вмешивайся в мою область“» [58, с. 186].

К концу первого десятилетия XX в. многие вопросы при совместном обсуждении были выяснены, крайние воззрения освободились от своей односторонней ограниченности. В результате дискуссии были получены новые знания, которые помогли С. Аррениусу признать, что его теория применима только для разбавленных растворов и что природу концентрированных растворов не представляется возможным объяснить, не учитывая взаимодействия растворенного вещества и растворителя. Сближение теории электролитической диссоциации и химической теории Менделеева произошло по мере дальнейшего изучения химических свойств растворов, процессов сольватации, ассоциации и комплексообразования [59]. Утверждалось мнение, что химическое взаимодействие растворителя и растворенного вещества — главный процесс, определяющий образование раствора.

Длительные споры не образовали на «лице» теории электролитической диссоциации «старческие морщины». Более того, в борьбе мнений она окрепла, обогатилась новыми представлениями. Были все основания говорить о триумфе теории электролитической диссоциации.

Триумф теории

Жизненная сила теории электролитической диссоциации проявилась в ее плодотворном применении в различных областях науки, испытавших на себе мощное воздействие этой теории. Она породила новые программы научных исследований. С ее помощью были объяснены многие непонятные факты и явления. При этом речь шла не о каких-то деталях, а о фундаментальных проблемах, от решения которых зависело развитие науки на магистральных направлениях.

Мы обратимся прежде всего к электрохимии, в области которой теория электролитической диссоциации нашла широкое применение.

У В. Оствальда были все основания сказать, что с момента создания теории электролитической диссоциации «начался новый период электрохимии».

Разработка теоретической электрохимии

В 1888 г. В. Нернст опубликовал статью, в которой установил связь между подвижностью ионов и коэффициентом диффузии электролита [1]. На основе теории Вант-Гоффа, согласно которой диффузия происходит под действием различного осмотического давления ионов в растворах разной концентрации, Нернст вычислил коэффициент диффузии (D) ряда ионов. Значение D для различных солей при большом разбавлении Нернст определил по формуле

$$D = [2UV/(U + V)]RT,$$

где U и V — абсолютные скорости движения катионов и анионов; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура раствора.

Работа В. Нернста по диффузии ионов имела важное значение для утверждения теории электролитической диссоциации. Ее противники считали, что если в растворе существуют свободные ионы, то их можно разделить при помощи диффузии. Это мнение основывалось на том, что ионы, движущиеся с неодинаковой скоростью, должны проходить через диффузионную перегородку в различном количестве. Но в действительности этого не наблюдалось, и, следовательно, на основе явлений диффузии нельзя было доказать существование свободных ионов.

Невозможность разделения диффузией ионов, движущихся с различными скоростями, Нернст объяснил следующим образом. Если ионы одного знака в силу большей скорости проникли из раствора электролита в среду растворителя, то образуется слой, заряженный противоположно раствору, так как в растворе остался избыток ионов другого знака. В результате возникает электрическое притяжение, которое и задерживает дальнейшее движение быстрых ионов в растворитель до тех пор, пока медленные ионы не проникнут в тот же слой. Таким образом, разность скоростей движения ионов препятствует диффузионному разделению их.

Теория Нернста впервые позволила количественно связать такие величины, как скорость диффузии растворенных веществ, электропроводность и осмотическое давление. «Одно из наиболее важных применений теории электролитической диссоциации, — писал впоследствии С. Аррениус, — сделано Нернстом, а именно вычисление скорости диффузии» [2, с. 159].

Теория диффузии, развитая В. Нернстом, послужила ему основой для создания в 1889 г. теории электродных потенциалов [3]. Причину и механизм возникновения электродвижущих сил Нернст объяснил исходя из предположения, что каждый металл стремится посылать свои ионы в раствор, т. е. обладает характерной именно для этого металла электролитической упругостью растворения (p_1). Но в самом растворе электролита существует осмотическое давление ионов (p_2). При соприкосновении металла с раствором его соли оба давления действуют противоположно и отношение величин p_1 и p_2 определяет, растворяется ли металл в электролите или, наоборот, его ионы осаждаются из электролита на металл. Если электролитическая упругость растворения металла пре-

вышает осмотическое давление, то ионы металла переходят в раствор и последний получает положительный заряд, а на металле остается отрицательный; при постоянной убыли ионов в растворе возникает ток.

Зависимость потенциала электрода (E) от концентрации ионов в растворе (c) В. Нернст выразил формулой

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c.$$

В 1890 г. М. Планк на основе термодинамических законов обосновал теорию электродных потенциалов, развитую В. Нернстом. «... я обратил внимание, — писал Планк, — на весьма плодотворную теорию, предложенную В. Нернстом в Геттингене, согласно которой электрические напряжения, появляющиеся в растворах электролитов с неоднородной концентрацией, образуются от взаимодействия электрической силы, вызываемой зарядами, с осмотическим давлением. На основании этой теории мне удалось вычислить разность потенциалов двух электролитических растворов. Моя формула, как мне письменно сообщил Нернст, была подтверждена его измерениями» [4, с. 654].

Речь идет о формуле

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\nu}{\alpha z} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

«Содержание последнего уравнения, — отмечал М. Планк, — полностью совпадает с содержанием формулы, полученной Нернстом для разности потенциалов неполяризуемого электрода, ибо, вместо появившегося здесь отношения концентрации c_2 ионов металла в растворе и постоянной c_1 , зависящей только от природы металла и растворителя, там имеется отношение осмотического давления ионов металла в растворе, пропорциональное их концентрации, к постоянной, названной Нернстом „напряжением растворения“ металла» [5, с. 89].

Много лет спустя (в 1946 г.) М. Планк вспоминал: «Свой первый доклад (в Берлинском физическом обществе. — Ю. С.) о разности потенциалов двух электролитов я прочитал весной 1890 г. Тогда Нернст выдвинул свою основополагающую теорию о возбуждении электричества в электролитах, и я вывел из этой теории для разности потенциалов формулу, которая хорошо передавала имею-

щиеся измерения. А после того как коллега Нернст в дружеском письме из Геттингена сообщил мне результаты новых измерений и оказалось, что они тоже хорошо укладываются в мою формулу, я уверовал в свое дело и надеялся этим докладом произвести в обществе хорошее впечатление. Но на самом деле произошло другое. В тот вечер председательствовал Дюбуа-Реймон. После того как я, исписав доску, закончил доклад, никто не изъявил желания выступить в дискуссии. Тогда председатель сам сделал несколько замечаний, которые фактически означали довольно острую критику. Совпадение измеренных и вычисленных значений вполне может быть случайным, ибо основания всей этой теории казались ему очень сомнительными. Представление о том, что, например, в растворе поваренной соли свободно перемещаются атомы натрия, особенно неприемлемо для любого мало-мальски понимающего в химии <...> Это был холодный душ на мое горячее воодушевление. Домой я возвращался немного расстроенным, но вскоре утешился мыслью, что хорошая теория пробьет себе дорогу и без умелой пропаганды» [5а, с. 566].

Так и произошло. Теория электродных потенциалов, основанная на теории электролитической диссоциации и осмотической теории растворов, вошла во все учебники по физической химии и сыграла важную роль в развитии электрохимии. С. Аррениус изложил эту теорию в своем «Учебнике по электрохимии» и тем самым содействовал ее популяризации среди ученых¹.

24 мая 1897 г. В. Нернст на заседании Немецкого химического общества сделал доклад «Электролитическое разложение водных растворов»² [7], в котором высказал ряд замечательных идей, послуживших основанием для развития электронных представлений в химии и электронной трактовки теории электролитической диссоциации.

«Мы, — говорил В. Нернст, — заставляем ионы отдаваться на электродах, но каким образом они отдают свой

¹ В 1900 г. С. Аррениус издал «Учебник по электрохимии», в котором подробно осветил роль теории электролитической диссоциации в развитии электрохимии. Характеризуя этот труд, В. Оствальд писал: «С живейшим интересом возьмет в руки этот том каждый изучающий нашу науку. В этом томе основатель новой ионной теории излагает электрохимию в свете этой теории. По отношению к такому автору критика и подробное описание произведения автора являются излишними, так как и без этого никто не откажется от личного знакомства с этой книгой» [6].

² Этот доклад в 1897 г. был переведен на русский язык [8].

заряд? <...> Есть ли у нас теперь средство... определить количество свободных электрических зарядов...? <...> Какой бы ответ ни получал этот вопрос, придется или нет допускать заряды средств, свободных от материи, подобно свободным ионам, все равно: природа указывает нам здесь великие цели. Я хотел бы закончить указанием, что разработка этих задач приводит нас к физической задаче о металлической проводимости, физико-химическому вопросу о природе электрических зарядов средства...» [8, с. 182].



Вальтер Нернст

Чтобы понять все значение сказанного, надо обратиться к истории этой проблемы.

Долгое время учение об электричестве развивалось совершенно независимо от химии, но постепенно в химии накапливались факты и наблюдения, которые приводили ее во все более тесный контакт с проблемой электричества.

Стремление истолковать природу электричества в рамках существовавших представлений о природе и структуре материи требовало выяснить, каким образом электрические явления связаны с атомами химических элементов. Решение этой проблемы привело к познанию сил, которые заставляют атомы элементов соединяться при образовании веществ. Электрохимические исследования впервые позволили глубоко изучить вопрос, как связывается и отделяется при электролизе «электрический флюид» от своего носителя. Представление о том, что атом элемента может нести на себе электрический заряд и свойства такого атома (иона) принципиально отличаются от свойств нейтрального атома, обогатило и химию, и физику новым фундаментальным положением. Но глубокое противоречие между дискретностью химического и непрерывностью электрического взаимодействия долгое время не позволяло установить рабочие контакты между химическими исследованиями и учением об электричестве.

LEHRBUCH
DER
ELEKTROCHEMIE

VON
SVANTE ARRHENIUS
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT STOCKHOLM

VOM VERFASSEN
DURCHGESEHENE UND VERMEHRTE DEUTSCHE AUSGABE

AUS DEM SCHWEDISCHEN ÜBERSETZT

VON
HANS EULER
DOCENT AN DER UNIVERSITÄT STOCKHOLM



LEIPZIG
VERLAG VON QUANDT & HÄNDEL
1901.

Титульный лист книги С. Аррениуса «Учебник по электрохимии» (1901)

«После того как пала электрохимическая теория Берцелиуса. . ., — писал В. Оствальд в своем учебном руководстве „Основные начала теоретической химии“ (2-е изд., переведенное в 1891 г. на русский язык), — тесная зависимость, несомненно существующая между химическими и электрическими явлениями, была оставлена без всякого внимания. В настоящее время она снова признана основанием для разрешения весьма важной научной задачи — вопроса о законах химического сродства» [9, с. 383].

Действительно, в 70—80-х годах XIX в. ситуация резко меняется в пользу электрохимических представле-

ний о природе химического сродства. То было время, когда для объяснения результатов фарадеевских опытов по электролизу физиками (В. Вебером, Г. Гельмгольцем, Г. Стони) выдвигается идея, согласно которой электричество, подобно веществу, атомистично по своей природе.

Такое представление позволяло объяснить проводимость электричества разреженными газами как *электролитический* феномен. Здесь аналогия с проводимостью электролитов в растворе сыграла роль руководящей идеи. Иными словами, *путь к открытию электрона лежал через ион*, который в 1880—1890-х годах занял основное место в теориях, призванных объяснить причину существования дискретных зарядов электричества³ и выяснить физическую сущность химической связи. Не случайно поэтому сразу же после открытия электрона в 1897 г. и физиками, и химиками было признано существование отрицательно заряженной элементарной частицы, играющей роль «основной единицы для строения атомов» [10, с. 31].

Открытие электрона послужило для физико-химиков основой для разработки теории электросродства и электронной трактовки электролитической диссоциации.

В 1899 г. была опубликована статья Р. Абега и Г. Бодлендера «Электросродство, новый принцип химической систематики»⁴ [11], в которой впервые понятие об электроне применяется для объяснения появления электрического заряда на ионах при диссоциации нейтральных молекул. Согласно Абеггу и Бодлендеру, ионы могут быть рассматриваемы как насыщенные химические соединения, одну из составных частей которых образует их (положительный или отрицательный) заряд или электрон» [12, с. 119—120].

В 1903 г. немецкий физик И. Штарк имел все основания сказать, что «мы получили. . . единый, широкий принцип для систематического объяснения электролитической диссоциации и проводимости» [13].

³ Следует отметить, что хотя сам С. Аррениус не пользовался идеей о существовании «квантов» электричества и не мог объяснить происхождение зарядов ионов, образующихся при диссоциации нейтральных молекул, но созданная им теория электролитической диссоциации, уже независимо от ее автора, укрепила представления о существовании дискретных зарядов электричества и подготовила физико-химиков к решению важнейшего вопроса о природе электрических зарядов атомов.

⁴ В 1900 г. эта статья была переведена на русский язык [12].

Мы видим, что широкая программа исследований, порожденная теорией электролитической диссоциации, раскрыла перед нами новый удивительный мир ионного и электронного состояния материи.

Обогащенная теорией электролитической диссоциации, электрохимия становится наукой, изучающей физико-химические свойства ионных систем, процессов и явлений на границе фаз с участием ионов и электронов.

Реформа аналитической химии

Еще в 1889 г., рассматривая результаты анализов минеральных вод, В. Оствальд обратил внимание на несоответствие этих данных и положений теории электролитической диссоциации. В многочисленных работах по аналитической химии обычно сообщалось, что в растворе содержится столько-то процентов NaCl , K_2SO_4 , Na_2CO_3 , NH_4NO_3 , CaSO_4 и т. п. Но все эти соли — электролиты, следовательно, они диссоциированы на ионы. Это дало повод В. Оствальду радикально пересмотреть весь старый материал по аналитической химии и высказать новое фундаментальное положение: аналитические реакции — это реакции между ионами.

В 1890 г. В. Оствальд утверждал, что «к. . . реакциям вообще способны только те соединения, в которых иско-мые тела находятся в виде ионов» [9, с. 292]. «. . . раствор серебра, — пояснил Оствальд, — служит реагентом не для хлористых соединений вообще, а только для ионов хлора» [Там же].

Под девизом: «Ничто не реагирует, кроме ионов» В. Оствальд написал книгу «Научные основания аналитической химии»⁵ [14], которая открыла новую страницу в большой истории аналитической химии.

Теория электролитической диссоциации и закон дей-

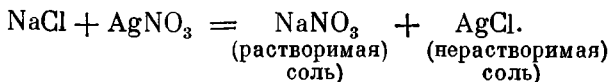
⁵ Эта книга выдержала несколько изданий и была переведена в восьми странах. В 1896 г. вышел ее русский перевод [15].

В своем предисловии к русскому изданию «Научных оснований. . .» П. И. Вальден писал, что аналитическая химия превратилась «из ряда искусств — как сборник практических испробованных рецептов для определения и отделения тел — в область науки о ионах. Нельзя не радоваться этому процессу, потому что, действительно, пора, чтобы и аналитическая химия, столь важная и полезная часть прикладной химии, приспособилась к современному развитию чистой химии, а не продолжала игнорировать всякий прогресс в наших химических воззрениях, нередко изображая музей химических древностей» [15, с. VI].

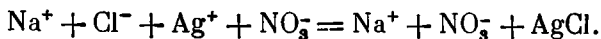
ствия масс послужили для В. Оствальда основой для теоретического объяснения аналитических реакций, которые он трактовал как ионные реакции.

Методика аналитических операций, отмечал В. Оствальд в предисловии к своей книге, достаточно отработана, но теорией химика-аналитика чаще всего пренебрегают. Поэтому он и решил восполнить этот пробел.

По старым представлениям, взаимодействие, например, солей NaCl и AgNO_3 в водном растворе приводит к образованию системы



По новым представлениям, образование нерастворимой соли AgCl происходит в результате взаимодействия ионов Ag^+ и Cl^- :



Таким образом, реакции осаждения, имеющие в аналитической химии особенно важное значение, в свете учения о ионах получили новую трактовку.

В 1889 г. В. Нернст ввел понятие «произведение растворимости» и показал, что осаждение наступает тогда, когда произведение концентраций ионов больше произведения растворимости, и наоборот: осадок растворяется, когда произведение концентраций ионов становится меньше произведения растворимости [16]. Уравнение для произведения растворимости электролита A_pB_q Нернст выразил так:

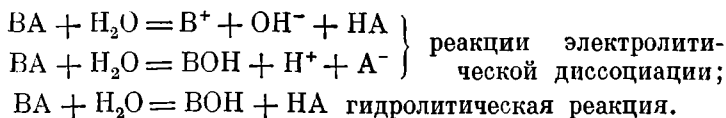
$$(a_{\text{A}^+})^p (b_{\text{B}^-})^q = K_L,$$

где a_{A^+} и b_{B^-} — концентрации (активности) ионов.

«В этих простых положениях, — писал В. Оствальд, — заключается вся теория осаждения, и все явления, как уменьшения, так и ненормального увеличения растворимости, находят свое объяснение и наперед могут быть предсказаны в каждом отдельном случае» [17, с. 98—99].

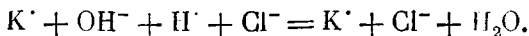
Теория электролитической диссоциации позволила по-новому объяснить и гидролиз солей.

В свете теории Аррениуса гидролиз солей описывается так:

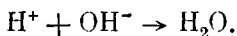


Степень гидролиза α определяется по формуле $\alpha = c_r/c$, где c_r — концентрация гидролизованной части; c — равновесная концентрация гидролизующегося соединения.

Теория электролитической диссоциации позволила объяснить, почему теплота нейтрализации одного и того же основания сильными кислотами почти одинакова, равна теплоте образования воды из ее ионов (13,8 кал).



На основании теории электролитической диссоциации была развита новая теория кислот и оснований. Согласно С. Аррениусу и В. Оствальду, носителем кислотных свойств является катион водорода, а носителем основных свойств — анион гидроксила. Нейтрализация состоит в соединении этих ионов:



Таким образом, концентрация водородных ионов — количественная мера кислотности; щелочность среды определяется концентрацией ионов гидроксила.

Исходя из теории электролитической диссоциации В. Оствальд развил теорию индикаторов [18]. Индикаторы, по Оствальду, — слабые кислоты или слабые основания, окраска которых в кислом или щелочном растворе имеет различный цвет (метилоранжевый, например, в кислом растворе имеет красный, а в щелочном — желтый цвет). Интервал перехода окраски индикатора зависит от изменения рН среды.

Уже в конце XIX—начале XX в. учение о кислотно-щелочных индикаторах нашло широкое применение в руководствах по ацидиметрии и алкалиметрии [19], а также в общих руководствах по аналитической химии [20, 21]. С. Аррениус высоко оценил роль В. Оствальда как реформатора аналитической химии. Объяснение аналитических реакций как реакций ионов, по словам Аррениуса, «внесло порядок в аналитическую химию, дало ей научное обоснование и доставило всеобщее признание теории электролитической диссоциации» [22, с. 153].

Выяснение причин диссоциации электролита в растворе

С. Аррениус в своих работах, посвященных теории электролитической диссоциации, не дал ответа на вопрос, какие причины вызывают диссоциацию электролита в растворе. Мы уже знаем, что именно вокруг этого вопроса разгорелась горячая дискуссия, о чем уже говорилось в третьей главе данной книги.

В. Нернст был одним из первых, кто попытался выяснить, с какими физическими или химическими свойствами растворителей связана их диссоциирующая сила. В 1893 г. Нернст предположил, что способность растворителя расщеплять растворенное вещество на ионы связана с диэлектрической проницаемостью растворителя [23].

Эти соображения он изложил в своем известном руководстве «Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики»: «Очевидно, что электростатические притягательные силы противоположно заряженных ионов электролита играют решающую роль в электролитической диссоциации вообще. Эти силы, очевидно, стремятся вызвать образование электрически нейтральных молекул; следовательно, нужно принять, что существует какая-то иная причина, природа которой нам пока еще не известна. . . действующая в сторону разделения, и что диссоциационное равновесие есть следствие этих двух противоположных действий. Поэтому если электростатические силы ослабить, то электролитическая диссоциация должна возрасти. Но электростатика учит, что две противоположно заряженные точки притягиваются тем слабее, чем больше диэлектрическая постоянная среды, в которой они находятся, откуда следует, что и электролитическая диссоциация должна быть тем сильнее, чем больше диэлектрическая постоянная среды, в которой растворены ионы» [24, с. 320].

В обоснование этой точки зрения В. Нернст привел результаты, полученные И. А. Каблуковым при исследовании электропроводности растворов хлористого водорода в органических растворителях [25].

И. А. Каблуков «установил, — писал В. Нернст, — сильно выраженный параллелизм между электропроводностью и диэлектрической постоянной» [24, с. 534].

Ив. Каблуковъ,
Приватъ-доцентъ Московскаго Университета,
Преподаватель Реального училища Воскресенскаго.

СОВРЕМЕННЫЯ ТЕОРИИ

РАСТВОРОВЪ

(Вантъ-Гоффа и Аррениуса)

ВЪ СВЯЗИ СЪ УЧЕНИЯМИ

ХИМИЧЕСКОМЪ РАВНОВѢСИИ.



МОСКВА.

Типографія М. П. Щенкина, Арбатъ, домъ Каринской.
1891.

Титульный лист книги И. А. Каблукова «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии» (1891)

«Особая способность воды электролитически расщеплять растворенные вещества, — по мнению В. Нернста, — может быть сведена к тому, что растворимость ионов в воде очень велика по сравнению с растворимостью в других растворителях. При этом кажется, что большая диэлектрическая постоянная воды играет существенную роль»⁶ [23, с. 531].

⁶ Современными исследованиями установлено, что константа дис-

Но в то же время В. Нернст признавал, что, «наряду с несомненным влиянием диэлектрической постоянной, существуют также и другие специфические влияния; вероятно, на первом месте здесь нужно поставить ассоциацию ионов с молекулами растворителя» [24, с. 321].

Теория гидратации ионов

Идеи о взаимодействии растворенного вещества и растворителя, о гидратации ионов как основной причине диссоциации вещества в растворе исходили от тех ученых, которые, находясь под влиянием учения Менделеева о растворах, пришли к выводу, что растворитель не есть просто объем для распада молекул на ионы, как это трактовалось в первых работах С. Аррениуса, а является активным компонентом системы.

Одними из первых, кто высказали и обстоятельно развили учение о гидратации ионов, были русские физико-химики И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский.

В 1891 г. И. А. Каблуков опубликовал в виде монографии свою докторскую диссертацию «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии», которая вошла в историю учения о растворах как работа, положившая начало теории гидратации ионов. Она навела мосты между теорией электролитической диссоциации Аррениуса и химической теорией растворов Менделеева⁷.

социации электролита в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью может изменяться в несколько сот тысяч раз.

⁷ До сих пор остается неясным отношение Д. И. Менделеева к идее гидратации ионов, высказанной в докторской диссертации И. А. Каблукова. Свою монографию Каблуков с дарственной надписью послал в 1891 г. Менделееву, но, видимо, не получил ответа. В ином случае Каблуков обязательно упомянул бы об этом в своих работах по истории учения о растворах. Как нами установлено, на книге Каблукова, хранящейся в библиотеке Менделеева, нет его помет.

По воспоминаниям видного русского химика Н. Я. Демьянова, «эта книга познакомила русских химиков с новыми учениями о растворах и собственными исследованиями И. А. Каблукова в этой области. Новые идеи встретили далеко не дружелюбное отношение со стороны светил русской химии того времени — особенно Д. И. Менделеева и его талантливого ученика и последователя профессора Д. П. Коновалова и др. Для проведения новых воззрений И. А. Каблуковым проявлено много мужества» [27].

Двухстороннее движение идей по этому мосту обеспечило успех теории растворов.

«. . . на раствор одного тела в другом, — писал И. А. Каблуков, — следует смотреть как на такую среду, в которой находится смесь различного рода продуктов химического взаимодействия между растворителем и растворенным телом.

Растворитель, действуя на растворенное тело, изменяет его физические и химические свойства, и от величины взаимодействия между растворенным телом и растворителем зависят все свойства раствора» [26, с. 215].

Различие между теорией Аррениуса и представлениями, вытекающими из теории гидратации ионов, таким образом, заключалось в следующем. «По нашему мнению, — отмечал И. А. Каблуков, — вода, разлагая молекулы растворенного тела, входит с ионами в непрочные соединения, находящиеся в состоянии диссоциации; по мнению же Аррениуса, ионы свободно двигаются, подобно тем отдельным атомам, которые происходят при диссоциации молекул галоидов (Cl, Br, J) при высокой температуре» [26, с. 86].

«. . . я помню, — вспоминал И. А. Каблуков, — что с самого начала меня, ученика Менделеева, знавшего его взгляды на растворы как на химическое соединение, находившееся в разложении, такой взгляд (Аррениуса. —

В. Оствальд, получив от И. А. Каблукова указанную монографию, откликнулся рефератом в «Zeitschrift für physikalische Chemie» следующего содержания: «Цель данного очерка состоит в том, чтобы облегчить русским коллегам ознакомление с дальнейшим развитием теории растворов, которая была изложена в томах этого журнала. В двух главах изложены теории Вант-Гоффа и Аррениуса, а затем собственные исследования автора о проводимости кислот в водно-спиртовых растворах; к этому примыкают изложение теории Гульдберга и Вааге и собственные работы автора о проводимости смесей. Автор старался, наряду с изложением известного, дать и что-то свое, особенно сосредоточившись на обсуждении закона разбавления для электропроводности, в котором он находит недостатки. Однако поскольку он сам ждет разъяснения своих затруднений от других, от тех, кто свободнее ориентируется в математических вопросах (кого в действительности нетрудно найти), то не будем на этом подробнее останавливаться. При всех обстоятельствах следует приветствовать этот очерк как благоприятный признак растущего интереса наших славянских соседей к обсуждаемым в нем темам» [28].

Ю. С.) не удовлетворял, и я потом в своей диссертации высказал. . . мысль, что при растворении в воде распадение на ионы происходит вследствие того, что между ионами и растворителями, в данном случае водой, происходит химическое соединение» [29, с. 17].

Единомышленником И. А. Каблукова был В. А. Кистяковский, который летом 1889 г. приехал к В. Оствальду в лейпцигскую лабораторию, где «в контакте с самим Сванте Аррениусом» выполнил исследование в русле теории электролитической диссоциации.

«Я встретил Сванте Аррениуса, — вспоминал В. А. Кистяковский, — в 1889 г. в лаборатории проф. Вильгельма Оствальда, куда приехал научно работать после окончания Петербургского университета с затаенной мыслью примирить теорию гидратов Менделеева с теорией электролитической диссоциации Сванте Аррениуса. Я не был противником теории электролитической диссоциации, однако неоднократно спорил как с самим Аррениусом, так и с Оствальдом о некоторых положениях этой теории. Помню, это было летом 1889 г., после разговора о свободных ионах (негидратированных) с Св. Аррениусом, я сказал, что трудно понять существование в воде свободных ионов; присутствующий при споре Оствальд сатирически заметил: „Согласитесь, если это трудно понять, то как это было трудно открыть“. Вскоре я целиком был увлечен новой теорией Св. Аррениуса, и в своей статье в 1890 г. в «*Zeitschrift für physikalische Chemie*» в конце я упоминаю о взаимодействии ионов с водой и даже даю чертеж, напоминающий современную теорию ионных оболочек⁸. Сейчас меня радует мысль о том, что я стоял на правильном пути, так как сейчас, можно сказать, имеется всеобщее признание не свободных ионов, а именно гидратов ионов, вместе с тем меня печалит мысль, что, будучи личным другом Сванте Аррениуса, я не сумел доказать ему основную правильность гидратной теории Менделеева» (цит. по [30, с. 303—304]).

Г. Чамичан в 1890 г. для объяснения причин диссоциации электролита в растворе выдвинул перспективную

⁸ Речь идет о работе В. А. Кистяковского «*Die wässrige Lösungen von Doppelsalzen*» (*Ztschr. phys. Chem.* 1890. Bd. 6, H. 2. S. 97—121).

Впервые идею о гидратации ионов В. А. Кистяковский высказал в своей кандидатской диссертации (1888), публикуемой с некоторыми сокращениями в Приложении III. — Ю. С.

идею об электростатическом ион-дипольном взаимодействии. Согласно Чамичану, «при встречах частичек соли с большим числом частичек воды кислородные и водородные атомы последних будут оказывать притяжение на катион, равным образом на анион молекулы соли, которое, наконец, вызовет разделение ионов. При этом молекулы воды не разлагаются, а окружают со всех сторон как таковые свободные ионы как бы в поляризованном состоянии так, что они поворачиваются кислородной стороной к катиону, а водородной — к аниону. . . То, что справедливо для солей, можно, естественно, перенести на кислоты и основания» [31].

Один из наиболее ярких представителей голландской школы физико-химиков И. Д. Ван-дер-Ваальс, опираясь на данные, полученные при изучении давления пара растворов, пришел к выводу, что «. . .наблюдения не согласуются с гипотезой электролитической диссоциации, если не принять одновременно, что растворитель оказывает сильное воздействие на растворенное вещество и, обратно, растворенное вещество — на растворитель» (цит. по [32, с. 130—131]). Поэтому, как считал Ван-дер-Ваальс, неправильно отрицать действие растворителя на растворенное вещество, как это «часто делают в последнее время» (цит. по [32, с. 130]). Эти слова были написаны в 1891 г., т. е. тогда, когда спор между «ионистами» и «гидратистами» достиг апогея.

В таком же духе высказался А. Горстман в 1892 г.: «Что же касается электролитического распада кислот и солей в водных растворах, то его механизм, без сомнения, останется для нас темным, пока мы не узнаем больше нынешнего о различии между электрическим и химическим притяжением. Во всяком случае, вероятно, и здесь известную роль играет *соединение воды или ее элементов с растворенным веществом* (курсив мой. — Ю. С.)» [33, с. 20].

Представления о гидратации ионов получили экспериментальное обоснование в работах американского физико-химика Г. Джонса. Первоначально «я рассматривал ионы, — писал он, — существующие в растворе как не зависящие не только друг от друга, но также и от молекул растворителя. Одним словом, в то время я был твердо убежден, что гидратная теория не является необходимой для объяснения известных фактов. По-видимому, такого взгляда держалось большинство тех ученых, которые являлись основателями новой школы химии» (цит. по [34, с. 57—58]).

В 1892 г. Г. Джонс работал у В. Оствальда в Лейпциге. Он хорошо знал, что «когда Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, вопрос о состоянии ионов в растворе даже не был поднят. Утверждалось, что они ведут себя так, как если бы они существовали независимо друг от друга в растворе. . . Теория электролитической диссоциации не поднимала вопроса о соотношении между ионом и растворителем» (цит. по [34, с. 58]).

В 1893 г. Г. Джонс поехал к С. Аррениусу в Стокгольм. «Аррениус в этот период, — по словам Джонса, — интересовался старой менделеевской теорией гидратов, и мы работали над проверкой этой теории» [35, с. 308].

Все свои последующие работы Г. Джонс посвятил обоснованию гидратной теории растворов, доказательства в пользу которой «настолько убедительны, что едва ли остается какое-нибудь разумное основание сомневаться в общей правильности этой теории» [36, с. 247].

Г. Джонс, как и многие русские физико-химики, пришел к выводу, что теорию электролитической диссоциации необходимо дополнить теорией гидратации ионов.

Теория электролитической диссоциации и координационная теория Вернера

В 1893 г. швейцарский химик Альфред Вернер опубликовал статью «О строении неорганических соединений», в которой изложил основы созданной им координационной теории строения комплексных соединений [37].

Великий талант А. Вернера при создании координационной теории проявился в том, что идеи и факты, взятые из теории электролитической диссоциации и стереохимии, он соединил в стройное учение о центральном атоме, координационном числе, о внутренней и внешней сферах комплексного соединения.

Первым экспериментальным обоснованием координационной теории послужили исследования А. Вернера и А. Миолати молекулярной электропроводности растворов комплексных соединений [38].

Исследования молекулярной электропроводности сыграли первостепенную роль в установлении координационных формул комплексных соединений. Найденные экспериментальными измерениями величины молекулярной электропроводности позволяли определять число ионов, на которые распадается в растворе комплексное соединение. Была установлена прямая зависимость молекулярной

электропроводности членов переходного ряда комплексных соединений Pt(IV) и Co(III) от числа ионов, на которые распадаются молекулы при электролитической диссоциации. Каждое комплексное соединение характеризуется именно такой электропроводностью, которая точно соответствует числу ионов, образующихся в результате диссоциации.

В 1913 г. в своей Нобелевской речи в Шведской Академии наук А. Вернер по этому поводу говорил:

«Разнообразные функции кислотных остатков в комплексных соединениях могли бы (в соответствии с теорией электролитической диссоциации, выдвинутой вашим знаменитым ученым, профессором Аррениусом) быть объяснены постулированием, что кислотные остатки в прямой связи с металлическим атомом (т. е. находящиеся во внутренней сфере — *Ю. С.*) не отщепляются в растворе, тогда как кислотные остатки, не прямо связанные с металлическим атомом (т. е. находящиеся во внешней сфере. — *Ю. С.*), должны отщепляться. Поэтому должна была быть вероятность обеспечить экспериментальное физико-химическое доказательство для сделанного вывода посредством определения электролитической проводимости. Результат этого исследования, которое я провел совместно с моим другом А. Миолати, целиком подтвердил наши выводы, так как мы открыли, что соединения, которые, как предполагалось, содержали все кислотные остатки в прямой связи с атомом металла, оказались столь мало диссоциированными электролитически, что они вели себя практически как непроходники. . . Таким образом мы обеспечили экспериментальную основу, в соответствии с которой могла быть обоснована новая теория строения комплексных соединений» [39, с. 258—259].

Обязательным условием диссоциации электролита на ионы, по А. Вернеру, является взаимодействие катиона металла и молекул воды с образованием комплексного иона (аквакомплекса. — *Ю. С.*). В одной из своих статей А. Вернер писал, что его представления должны примирить «гидратистов» и «ионистов». О роли координационной теории, связавшей теорию электролитической диссоциации с химической теорией растворов, Л. А. Чугаев в свое время отмечал, что она «является как раз одним из тех мостков, которые соединяют между собой эти два течения химической мысли в учении о растворах и ведут нас через пропасть, еще недавно казавшуюся непроходимой» [40, с. 317].

Другой мост, соединяющий две теории, был наведен в результате исследований неводных растворов, в области которых было создано учение о сольватации.

Исследования неводных растворов

Сильно разбавленные водные растворы электролитов послужили основным объектом, изучение которых привело к созданию теории электролитической диссоциации. Последующие сотни работ, посвященных изучению водных растворов солей, кислот и оснований, убедительно подтвердили справедливость теории Аррениуса.

С. Аррениус мог в 1890 г. уверенно утверждать, что «водные растворы — единственные растворы, обладающие заметной электролитической активностью» [41, с. 22]. Эта точка зрения разделялась многими физико-химиками того времени. Но была ли она справедливой? Ведь опубликованные работы Т. Фитцпатрика (1887), И. А. Каблукова (1889) говорили об обратном. Экспериментально было установлено, что неводные растворы проводят ток, но в них наблюдаются аномалии. Одна из этих аномалий, найденная Каблуковым, привлекла к себе особое внимание физико-химиков. Среди множества работ, подтверждающих справедливость закона разбавления Оствальда, вдруг появилось неожиданное сообщение Каблукова о том, что молекулярная электропроводность растворов HCl в эфире уменьшается с разведением [42].

Еще будучи в химической лаборатории Рижского политехникума, весной 1886 г., С. Аррениус начал изучать проводимость растворов, содержащих как электролит, так и неэлектролит. Уже тогда перед ним встал вопрос, как и почему меняется электропроводность раствора в зависимости от содержания в растворе неэлектролита. На этот вопрос он попытался ответить в 1892 г., когда провел исследование электропроводности водных растворов, содержащих небольшое количество неэлектролита [43]. Он пришел к выводу, что уменьшение электропроводности в водно-спиртовых растворах зависит главным образом от уменьшения скорости ионов в смешанном растворителе, а не от понижения степени диссоциации. Оказалось, что если учитывать изменение скорости ионов в различных средах, то молекулярная электропроводность не может служить мерой степени диссоциации. Такое заключение требовало дополнительной экспериментальной проверки.

В 1892 г. в Галле молодой немецкий физико-химик Д. Фольмер опубликовал свою диссертацию «Молекулярная электропроводность некоторых спиртовых растворов», посвященную изучению электропроводности солей LiCl , KJ , NaJ , NaCl , AgNO_3 , CaCl_2 , CH_3COOK и т. д. в этиловом и метиловом спиртах. Полученные экспериментальные данные позволили автору сравнить степени диссоциации солей в спиртовых растворах, найденные на основе измерения электропроводности, с данными Ф. Рауля, полученными при изучении изменения давления пара спиртовых растворов. Оказалось, что между числовыми значениями этих величин нет совпадения.

В 1898 г. ученик Я. Вант-Гоффа Э. Коэн опубликовал статью «Опытное исследование диссоциации тел, растворенных в смесях спирта с водой» [44], в которой рассматривался один из коренных вопросов «о всеобщей применимости закона разбавления» к различным (водным и неводным) растворам. Автор пришел к выводу, что в водно-спиртовых растворах электропроводность не может служить точной мерой степени диссоциации растворенного вещества на ионы.

Это было смелое заключение, которое шло вразрез с общепринятыми представлениями о том, что если неводная электролитическая система обладает незначительной электропроводностью, то и степень диссоциации электролита в ней должна быть также незначительной. И, наоборот, большим числовым значениям электропроводности должна соответствовать высокая степень диссоциации. Предстояло тем самым выяснить, может ли электропроводность служить мерой степени диссоциации электролита в неводном растворе.

Так на повестку дня встал вопрос: возможно ли распространить законы и положения теории электролитической диссоциации на новую огромную область неводных растворов? Поэтому не случайно на рубеже XIX и XX столетий ряд крупных ученых, независимо друг от друга, приступили к изучению природы неводных растворов. В России П. И. Вальден и В. А. Плотников, в Италии Г. Каррара создали научные центры по изучению неводных растворов.

В 1896 г. Г. Каррара в Падуе приступил к систематическим исследованиям природы неводных растворов. В большой серии работ о применении теории электролитической диссоциации к неводным растворителям итальянский ученый изучил электролитическую диссоциацию

и электропроводность различных солей в метиловом спирте, ацетоне и др.⁹ [45]. Им было найдено, что молекулярная электропроводность некоторых солей (KJ, NaJ, NH₄J, N(CH₃)₄J) в ацетоне выше, чем в воде, хотя степень диссоциации электролита в ацетоне меньше, чем в воде.

В 1908 г. Г. Каррара опубликовал большую статью «Электрохимия неводных растворов» [47], в которой обобщил свои многочисленные исследования различных неводных растворителей как ионизирующих сред. Автор привел числа переноса ионов в неводных растворителях и обсудил другие вопросы, связанные с изучением природы неводных растворов. Почти одновременно с Каррарой исследованием неводных растворов занялся П. И. Вальден¹⁰ в Риге.

9 сентября 1899 г. на заседании Отделения химии Русского физико-химического общества П. И. Вальден впервые сообщил о начале своих исследований в области не-

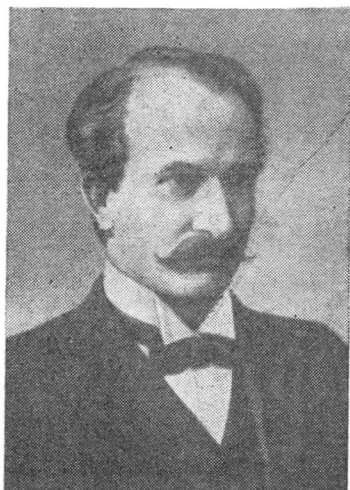
⁹ Интересно, что в том же 1896 г. в Московском университете Н. Д. Зелинский и С. Крапивин исследовали электропроводность солеобразных органических соединений и неорганических солей, растворенных в метиловом спирте. «Еще в 1892 г., — писали авторы, — одним из нас (Зелинским) было сделано наблюдение, что иодистый триметилсульфин (CH₃)₃SJ и иодистый метилэтилпропилсульфин, легко растворяясь в спирте, в то же время хорошо проводят ток. Это и послужило импульсом для исследования электропроводности спиртовых растворов» [46, с. 580].

¹⁰ Павел Иванович В а л ь д е н (1863—1957), окончил Рижский политехнический институт (1889). С 1894 по 1919 г. — профессор Рижского политехнического института. С 1919 г. жил в Германии (ФРГ). В 1910 г. избран действительным членом Петербургской Академии наук, в 1927 г. — почетным членом Академии наук СССР.

В письме к И. А. Каблукову от 13 мая 1910 г. П. И. Вальден писал: «Позвольте мне принести Вам искреннейшую мою благодарность за Ваше письмо от 6 мая с. г. и Ваши столь теплые благопожелания по поводу моего избрания в члены Императорской Академии Наук в Петербурге. Конечно, избрание это не только имеет значение *ad personam*, т. е. является для меня великой честью и возлагает на меня новые обязанности, но и *ad rem*, т. е. представляет официальное признание той физической химии, которую и я, и Вы словом и делом двигаем и преподаем. Поэтому я испытываю двоякую радость. От всей души желаю, чтобы те надежды, которые связаны с моим избранием и также Вами формулируются, были осуществлены, чтобы у меня хватило сил для оправдания возложенной на меня научной миссии и мы все могли и впредь достойным и успешным образом трудиться на ниве нашей науки, в честь нашего Отечества.

Сердечно жму Вам руку и остаюсь с благодарностью. Уважающий Вас П. Вальден» [47а].

О жизни и деятельности П. И. Вальдена см. [48].



Павел Иванович (Пауль)
Вальден

водных растворов. В предварительном сообщении о новом ионизирующем растворителе — жидком сернистом ангидриде — он отметил, что жидкий SO_2 — активный растворитель, в котором с большой скоростью протекают различные химические реакции [49].

Для своих исследований П. И. Вальден выбрал особую группу веществ, так называемые «аномальные электролиты», которые в индивидуальном состоянии по своему составу, строению и свойствам не принадлежали к типичным («нормальным») электролитам, т. е. к типу бинарных неорганических соединений (например, NaCl). В качестве электролитов Вальден использовал соли $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{J}$, $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]\text{INO}_3$, $[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]\text{J}$, которые, как установил ученый, растворяются в неводных растворителях намного лучше, чем соли металлов, и образуют неводные растворы с достаточно высокой электропроводностью. При определении степени электролитической диссоциации изучаемых солей Вальден отметил сильную аномалию: отклонение полученных данных от тех значений, которые должны были быть исходя из теории электролитической диссоциации [50]. Аномалии заключались в том, что в неводных растворах числовые значения величин $i_{\text{элект}}$ и $i_{\text{осм}}$, вычисленные по электропроводности и осмотическим методом, не совпадали между собой. Мы знаем, что это совпадение для водных растворов электролитов послужило для С. Аррениуса основным аргументом в пользу идеи о диссоциации растворенных в воде веществ (см. Приложение I).

Аномалии в неводных растворах заключались и в том, что если в водных растворах электролитов одинакового типа наблюдается высокая степень диссоциации, найденная по числовым значениям молекулярной электропроводности, то в неводных растворах числовые значения электропроводности часто соответствуют высокой степени диссоциации и, наоборот, невысокие степени диссоциации

часто соответствуют высоким числовым значениям электропроводности (например, в жидком аммиаке и сернистом ангидриде).

Для объяснения аномалий электропроводности в неводных растворах выдвигались различные гипотезы. Одна из первых принадлежит П. И. Вальдену. Определяя молекулярный вес бинарных солей в растворе SO_2 , ученый исходил из того, что полимерия электролитов в растворах является общеизвестным фактом; отсюда ему стало ясно, что ничего нет невероятного в том, что в жидком сернистом ангидриде молекулы соли находятся в виде полимеров. Именно то, что полимерия электролитов встречается столь часто в разнообразнейших растворах, подсказывает предположение, что существование полимерных молекул электролитов — не исключительный случай, а нормальное явление, что в неводных растворах все электролиты существуют лишь как полимерные молекулы, причем в зависимости от природы электролита и химического типа растворителя деполимеризация может начаться при различных концентрациях.

На основании изучения причин изменения окраски при растворении солей в SO_2 П. И. Вальден и М. Г. Центнершвер делают заключение, что «ассоциация имеется налицо и при содействии растворителя, причем несколько молекул соли соединяются с одной или несколькими молекулами растворителя в одну комплексную молекулу, которая опять-таки способна отщеплять ионы» [51, с. 145].

Способность электролитов к полимеризации и комплексообразованию, по данным П. И. Вальдена, проявляется в самых разнообразных неводных растворителях.

Когда П. И. Вальден для свободного радикала трифенилметила $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\cdot$ в жидком сернистом ангидриде обнаружил в 1903 г. значительную электропроводность, он предположил, что образование ионов возможно лишь тогда, когда мы допускаем предварительное образование соли, т. е. сольватацию углеводорода. Общим во всех этих процессах является то, что сольватация ионов дает энергию процессу, который связан с отделением ионов друг от друга при электролитической диссоциации.

П. И. Вальден и М. Г. Центнершвер впервые ввели в практику ныне общепризнанный и известный каждому химику термин «сольватация», употребив его в одной из своих статей 1905 г. [52].

В 1906 г. П. И. Вальден опубликовал подробное исследование, в котором привел богатый экспериментальный

материал относительно зависимости электропроводности от внутреннего трения (вязкости), изучив эту зависимость для растворов тетраалкиламмониевых солей (например, $N(C_2H_5)_4J$) больше чем в 40 растворителях [53].

На основании полученного большого экспериментального материала П. И. Вальден вывел правило: $\lambda_{\infty} \eta = \text{const}$, согласно которому произведение электропроводности раствора на его вязкость не зависит от температуры.

Опираясь на свои исследования по электрохимии неводных растворов, П. И. Вальден пришел к выводу, что процесс растворения есть результат обоюдного влияния растворенного вещества и растворителя. «Если до сих пор, — писал Вальден в 1912 г., — важным фактором для степени электролитической диссоциации бинарной растворенной соли обыкновенно считали *лишь роль* растворителя, или величину диэлектрической постоянной (Томсон — Нернст), то мне не менее существенной представляется *роль*, которую играет при процессе диссоциации *растворенный электролит* в силу своей *собственной* диэлектрической постоянной».

Здесь имеются *две причины*, действующие в одинаковом смысле. Рассматриваемый эффект — степень электролитической диссоциации — зависит от *сочетания* обеих действующих причин» [54, с. 1079].

Исследования П. И. Вальдена, посвященные изучению природы неводных растворов, позволили, таким образом, значительно углубить научные представления о процессах растворения и электролиза и распространить их на широкую область неводных растворов. Эти исследования обогатили представления о том, как влияют на поведение растворенного вещества физические и химические свойства растворителя. На основании изучения только водных растворов раскрыть эти закономерности было невозможно. С. Аррениус с большим интересом следил за исследованиями Вальдена. В одном из своих писем (от 18 февраля 1912 г.) он писал Вальдену: «Могу от души поздравить Вас с Вашей совершенно не ослабевающей продуктивностью. Ваша статья о формамиде¹¹ — одна из самых интересных, какие я прочел за последнее время. Тема о связи между

¹¹ Речь идет о статье П. Вальдена «Formamid als Lösungs- und Ionisierungsmittel» («Формамид как растворяющая и ионизирующая среда») (Изв. АН. Сер. 6. 1911. Т. 5, № 15. С. 1055—1082). Формамид — амид муравьиной кислоты $HCONH_2$. — Ю. С.

внутренним трением и проводимостью интересовала меня уже с 80-х годов» [55].

«Я надеюсь, — писал С. Аррениус П. И. Вальдену 19 августа 1912 г., — что изучение неводных растворов приведет Вас к простым законам природы, как это в свое время было с Раулем. С напряженным интересом я ожидаю дальнейших работ в этой области. Поздравляю Вас также с Вашей изумительной продуктивностью, которую Вы сохранили в полной мере, несмотря на столь многие отвлекающие обстоятельства. Я очень рад также, что Вы занимаетесь старой классической физической химией, из которой, вероятно, можно будет извлечь еще очень много хорошего» [55].



Владимир Александрович
Плотников

Прогноз ученого полностью оправдался. В последующих работах П. И. Вальдена [56, 57] и других ученых, изучавших неводные растворы, действительно было получено «очень много хорошего».

К 1902 г. относится начало плодотворных работ В. А. Плотникова¹² в области неводных растворов. 16 июля 1902 г. Плотников писал И. А. Каблукову: «Получивши хоть некоторую возможность ориентироваться в области электрохимии, я решил перенести в эту область

¹² Владимир Александрович Плотников (1873—1947), советский физико-химик. Окончил Московский университет (1895). В 1899 г. занял должность лаборанта Киевского политехнического института. В 1904 г. в Московском университете защитил магистерскую диссертацию «О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия», а в 1909 г. докторскую: «Исследования по электрохимии неводных растворов» (одним из оппонентов магистерской и докторской диссертаций Плотникова был И. А. Каблуков). С 1909 г. — экстраординарный, а с 1911 г. — ординарный профессор, заведующий кафедрой физической химии Киевского политехнического института. С 1920 г. — действительный член АН Украинской ССР, с 1932 г. — член-корреспондент АН СССР. В 1931—1941 гг. — директор Института химии АН УССР.

и свою работу, и самой подходящей темой для исследования оказываются комплексные ионы в связи с учением об электросродстве и неводных растворах» [58].

В 1902 г. в Киеве он опубликовал работу «О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия» [59], в которой высказал интересные идеи о существовании комплексных ионов¹³. Данные, полученные при измерении электропроводности растворов бромистого алюминия в бромистом этиле, привели Плотникова к выводу, что «крепкие растворы содержат значительное количество свободных ионов и обнаруживают значительную электропроводность. При разбавлении комплексные ионы распадаются; образовавшиеся простые ионы алюминия соединяются с ионами брома в нейтральные частицы бромистого алюминия, что соответствует *minimum*'у электропроводности; при дальнейшем разведении. . . происходит электролитическая диссоциация по законам, установленным для разведенных водных растворов. В зависимости от концентрации преобладает то или другое явление» [59, с. 38—39].

Эти оригинальные идеи, объясняющие причины аномальной электропроводности в неводных растворах, вызвали острую критику. В адрес В. А. Плотникова высказывались суждения, близкие к оскорблению. Плотников в 1903 г. написал письмо к одному из своих учителей — И. А. Каблукову, в котором откровенно поведал о той атмосфере, которая сложилась вокруг его магистерской диссертации «О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия».

«Я решил напечатать эту работу, — писал В. А. Плотников И. А. Каблукову, — отчасти по побуждениям внутренним, так как я хотел изложить те принципы, которые, по моему мнению, должны лежать в основе исследования комплексных соединений $AlBr_3$, отчасти по чисто внешним причинам, так как проф. Барзиловский постоянно советовал мне представить „магистерские рассуждения“, проф. Реформатский¹⁴ также хорошо отзывался о моих работах,

¹³ В истории науки мы знаем немало примеров, когда изучение определенного объекта исследования приводит различных ученых к близким по своим основам теоретическим представлениям. Так было и в случае изучения неводных растворов. П. И. Вальден и В. А. Плотников одновременно и независимо друг от друга высказали идею об образовании комплексов в неводных растворах.

¹⁴ Сергей Николаевич Реформатский (1860—1934), русский химик-органик. Заведующий кафедрой органической химии Киевского университета (1891—1934). — Ю. С.

пока был напечатан только фактический материал. Но как только появилась теоретическая часть, обстоятельства совершенно изменились: мне пришлось услышать целый ряд обвинений. По мнению Реформатского, я уничтожил старое, давно установленное (теорию строения), и взамен даю что-то мало потребное; когда я возразил, что не только не отрицаю теорию строения, но, напротив, излагаю гипотезы, которые служат дальнейшему расширению этой теории, и пользуюсь всюду структурными формулами. . . По словам Реформатского, изложенные мною гипотезы „мало говорят для чувств — с ионами еще возможно помириться, но комплексные ионы — это уже совсем что-то странное“. Проф. Барзиловский также изменил мнение о моей работе: „Я могу еще поверить в Иону, который был во чреве кита, — заявил проф. Барзиловский, — но в ионы — не верю. . .“. Поэтому я, несмотря на неблагоприятные отзывы, решил обратиться к главному виновнику всех бедствий — опыту, который и натолкнул меня на эти гипотезы. Измерения электропроводности бромных растворов показали, что $AlBr_3$ не электролит, комплексные же соединения — довольно хорошие электролиты; между тем возрастание электропроводности в два или три раза уже считается несомненным доказательством существования настоящего комплексного соединения. . . С одной стороны, моя работа встречает весьма суровый отзыв; принятые мною для руководства гипотезы признаются непонятными и малоизвестными; мне советуют отказаться от моих взглядов. . . с другой стороны — достаточно взять любую современную книгу по физической химии, в том числе и Ваши труды, чтобы убедиться, насколько распространены и как плодотворны электрохимические гипотезы; исходя из этих гипотез я предпринял опыты, которые увенчались полным успехом; сделанные работы, естественно, поощряют к дальнейшим попыткам в том же направлении» [58].

Как благотворно для науки оказалось решение молодого ученого не склонить голову перед авторитетами и не только не отказаться от своих идей, но и продолжить исследования, которые убедительно подтвердили гипотезу о том, что в неводном растворе существуют комплексные ионы, которые при разбавлении распадаются, образуя простые ионы.

В 1908 г. В. А. Плотников опубликовал монографию «Исследования по электрохимии неводных растворов» [60], которая несла в себе конструктивные идеи, под-

твержденные дальнейшими исследованиями самого Плотникова и его многочисленных учеников [61].

Стержневыми в теории неводных растворов, по мнению В. А. Плотникова, являются вопросы строения электролита, сольватации и образования комплексных соединений растворенного вещества и растворителя¹⁵.

Если подвести общий итог работ по электрохимии неводных растворов, то можно сказать, что теория электролитической диссоциации и здесь торжествовала свою победу. Она была дополнена представлениями о сольватации ионов, об образовании комплексов в неводных растворах, но ее основные положения о диссоциации растворенных веществ на ионы остались незыблемыми.

В докладе «Двадцатипятилетие теории электролитической диссоциации и неводные растворы»¹⁶ П. И. Вальден проанализировал истоки теории Аррениуса, рассмотрел ее основные положения и показал, какое огромное влияние имела эта теория на развитие химии и физики.

«Каждая теория, — писал П. И. Вальден, — по существу есть большой вопрос, обращенный к природе. На каждый вопрос следует ряд ответов, и та теория принесет нам наибольшую пользу, которая возбудит наибольшее число опытов и ответов, потому что среди последних окажутся *новые* вопросы, *новые* проблемы, побуждающие нас к дальнейшему труду. Теория электролитической диссоциации оказалась в течение 25 лет чрезвычайно полезной теорией. Она объединила разрозненные факты и привела их в весьма правдоподобную систему; она поставила ряд новых вопросов, относящихся ко *всем* растворам и *всем* растворителям; она возбудила научный интерес к физико-химическим исследованиям, — началась небывалая по интенсивности химическая работа, произведенная свежими силами» [64, с. 177].

¹⁵ В последующие годы теория токопроводящих комплексов была развита А. Н. Сахановым [62] и Н. А. Измайловым [63].

¹⁶ Свою речь П. И. Вальден произнес 3 января 1910 г. в новой большой аудитории Политехнического музея в Москве на объединенном заседании XII Съезда русских естествоиспытателей и врачей и Московского общества испытателей природы. Профессор Н. А. Умов в письме к Н. А. Морозову от 14 декабря 1909 г. сообщал: «Программа заседания следующая:

1) П. И. Вальден „25-летие теории электролитической диссоциации и неводные растворы“.

2) А. Н. Северцов. „Эволюция и эмбриология“.

3) Н. А. Морозов. „Эволюция веществ на небесных светилах“» [63а].

В результате П. И. Вальден пришел к выводу, что «гидратная теория», или сольватация растворенного тела, может быть комбинирована с теорией электролитической диссоциации, первая оказывается полезной и необходимой для устранения аномалий последней.

Для позиции П. И. Вальдена как ученого характерна именно идея *синтеза*, а не простое сосуществование физической и химической теорий растворов.

«. . . последняя стадия развития теории растворов, — писал П. И. Вальден в 1910 г., — указывает на изменение направления изучения их: вновь в значительной степени обращается внимание на химическую сторону явления растворения, а также на концентрированные растворы. . . Благодаря этому произошло сближение новых теорий растворов и старой гидратной теории, их взаимное дополнение и преобразование» [65, с. 186].

В 1917 г. П. И. Вальден уже уверенно заявил, что «ныне произошла научная амальгамация химической и физической теорий растворов: одна без другой не исчерпывает всех явлений многосторонней деятельности, одна является дополнением другой» [66, с. 75].

Проблема сильных электролитов

В 1888 г. во втором томе «Zeitschrift für physikalische Chemie» была опубликована статья В. Оствальда «К теории растворов» [67], в которой был сформулирован закон разведения. Исходя из теории Аррениуса, Оствальд показал, что молекулярная электропроводность μ увеличивается с разведением и приближается асимптотически к некоторому максимуму. Математически эта зависимость выражалась формулой

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = C,$$

где C не зависит от v , а зависит только от природы электролита и где $m = \mu_v / \mu_\infty$, m — степень диссоциации.

Закон разведения Оствальда позволял *количественно* выражать влияние степени разведения на молекулярную электропроводность раствора электролита.

В том же 1888 г. Я. Вант-Гофф и его ассистент Л. Рейхер провели тщательное исследование, которое убедительно подтвердило закон разведения Оствальда. Их статья заканчивалась такими словами: «Вероятно, нет особой необходимости указывать на убедительное подтверждение

в этом случае закона разбавления Оствальда; еще ни один случай обычной диссоциации никогда не проверялся в столь широких пределах» [68, рус. пер., с. 241].

Закон разбавления Оствальда в дальнейшем подвергался неоднократной проверке¹⁷. При этом оказалось, что он действителен только для слабых электролитов, а для сильных — неприемлем.

Противоречия между теорией электролитической диссоциации и экспериментальными данными, полученными при определении значения степени диссоциации сильных электролитов, заключались в том, что эти данные не совпадали с результатами, полученными расчетным путем по формулам и уравнениям теории Аррениуса. Оказалось, что сильные электролиты в разбавленных растворах диссоциированы практически полностью, поэтому представление о равновесии между ионами и недиссоциированными молекулами лишено смысла. Все попытки изменить форму выражения закона разбавления Оствальда так, чтобы сделать его общим для всех без исключения, как слабых, так и сильных, электролитов, не увенчались успехом.

Справиться с возникшими затруднениями, не посягая на основы классических представлений, оказалось невозможным. Стало очевидным, что для дальнейшего развития теории электролитической диссоциации требовались другие представления, учитывающие какие-то новые факторы, которые теория Аррениуса не принимала в расчет¹⁸.

Объяснение «аномалий сильных электролитов» пошло по двум направлениям: формально-термодинамическому и молекулярно-статистическому. Начало первому направлению было положено работами Г. Льюиса, заложившему в 1907 г. основы термодинамики реальных систем, к которым относятся и электролиты, второго — работами Я. Ван-Лаара, высказавшему еще в 1894 г. гипотезу о пол-

¹⁷ П. И. Вальден отметил, что В. Оствальд «на 243 типах кислот продемонстрировал требуемое постоянство „константы сродства“ (мои собственные измерения на 176 кислотах подтверждают этот закон)» [64, с. 165].

¹⁸ С. Аррениус, как это ни странно, в своей теории не учитывал электростатического взаимодействия ионов. Возможно, это было связано с тем, что он изучал главным образом сильно разбавленные растворы электролитов, в которых можно пренебречь этим взаимодействием, так как оно в данном случае сведено до минимума. Предстояло, следовательно, выяснить влияние электростатического взаимодействия между ионами и диполями молекул растворителя. Многочисленные попытки решить эту проблему подготовили почву для создания теории сильных электролитов.

ной диссоциации сильных электролитов, а также исследованиями В. Сезерленда, опубликованными в 1902—1907 гг., который дал первую математическую формулировку этой гипотезы. Многочисленные экспериментальные работы школы Г. Льюиса, термодинамические исследования Н. Бьеррума и теоретическая работа П. Дебая и Э. Хюккеля положили основания современной теории сильных электролитов.

В 1923—1925 гг. появилась серия работ П. Дебая и Э. Хюккеля, в которых было обоснованно доказано, что свойства растворов сильных электролитов зависят от соотношения двух главных факторов — электростатических сил ионных полей, обусловленных их зарядами, и свойств среды, выраженных диэлектрической проницаемостью растворителя. Область применения теории Дебая—Хюккеля оказалась, однако, весьма узкой, она оставляла открытым вопрос о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. Основное явление — *растворимость* — выпадало из круга вопросов, объясняемых этой теорией. Последующими работами советских ученых (А. И. Бродский, В. А. Плесков, В. К. Семенченко, Б. И. Финкельштейн и В. С. Финкельштейн и др.) была разработана теория растворов, учитывающая взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества [69—73].

Исследования природы сильных электролитов привели в 1920—1930-х годах к созданию новых представлений, развитых В. К. Семенченко (СССР), Н. Бьеррумом (Дания), Р. М. Фуоссом (США) и др., согласно которым в растворах сильных электролитов при средних и высоких концентрациях образуются ионные пары и более сложные ионные агрегаты. Современные спектроскопические данные показывают, что ионная пара состоит из двух ионов противоположного знака. Ионные пары электрически нейтральны и не принимают участия в переносе электричества. В разбавленных растворах сильных электролитов равновесие между отдельными сольватированными ионами и ионными парами может быть приближенно охарактеризовано константой диссоциации, т. е. так же, как в теории электролитической диссоциации Аррениуса.

Такой подход позволяет использовать уравнение

$$K_D = \frac{\alpha^2 c f \pm}{1 - x},$$

где K_D — константа диссоциации; α — степень диссоциации; c — концентрация электролита; f^\pm — средний коэффициент активности электролита.

Мы видим, что «непослушный ребенок», поведение которого долгое время портило настроение С. Аррениуса, оказался уже не таким несносным, как это представлялось первоначально.

Изучение физиологического действия ионов

«Возникновение рациональной физической теории нервного и мышечного возбуждения, — писал известный советский биофизик П. П. Лазарев, — сделалось возможным, когда физики и физико-химики достаточно изучили растворы кристаллоидов и растворы коллоидальных веществ и построили их физическую теорию. Имена Вант-Гоффа, Аррениуса, Нернста, Оствальда будут навсегда связаны с учением о растворах и войдут во все будущие трактаты по физиологии возбуждения» [74, с. 266].

Первым, кто высказал идею о роли ионов в процессах физиологического возбуждения, был русский физиолог В. Ю. Чаговец¹⁹. В 1896 г. он опубликовал статью «О применении теории диссоциации Аррениуса к электромоторным явлениям на живых тканях» [75], в которой писал: «Так как после работ Аррениуса наука сразу обогатилась многими новыми данными о причинах, обуславливающих появление гальванического тока, то можно ожидать, что применение новой электрохимической теории к электрофизиологии позволит уяснить весьма много вопросов, которые до сих пор разрабатывались только на чисто эмпирической почве, часто даже без всякой попытки привести в систему полученные результаты.

В настоящей работе я пытался применить теорию диссоциации Аррениуса к объяснению главнейших явлений мышечного и нервного тока. Полученные совпадения предвычисленных результатов с данными непосредственного измерения можно считать удовлетворительными, тем более, что до сих пор никто из физиологов даже не пытался применять математические формулы к исследованию этих явлений» [70, с. 658—659].

¹⁹ Василий Юрьевич Чаговец (1873—1941), советский физиолог, академик АН УССР (1939). Предложил первую ионную теорию биоэлектрических явлений.

В. Ю. Чаговец, пользуясь теорией возникновения электродвижущих сил Нернста при объяснении изменения разностей концентраций, впервые дал количественный подсчет электродвижущих сил в мускулах.

Основы учения о ионном раздражении нервов и мышц изложил в 1899 г. В. Нернст. В 1908 г. он по этому поводу писал: «По нашим современным электрохимическим воззрениям гальванический ток может вызывать в организованной ткани, т. е. в проводнике, имеющем характер электролита, только смещение ионов и, следовательно, изменение концентрации; мы заключаем из этого, что эти последние и должны быть причиной физиологического эффекта. При переменном токе изменения концентраций следуют изменениям направления тока. Если изменения концентрации достигают известного предела, то наступает физиологическое действие, т. е. достигается порог раздражения» (цит. по [74, с. 266]).

Пороговое, или рубежное, раздражение наступает тогда, когда концентрация соли у перепонки достигает определенного предела.

В 1906 г. Ж. Леб впервые обратил внимание на то, что определенные сорта ионов в своем воздействии на ткань проявляют взаимный антагонизм [76]. Он показал, что ионы могут оказывать на ткань противоположное действие. Так, ионами-возбудителями являются ионы натрия и калия. Другие ионы (ионы магния и кальция) действуют депрессивно: они погашают возбуждение.

Опираясь на исследования Ж. Леба, П. П. Лазарев вывел закон раздражения любой ткани и для любого числа действующих веществ. Для двух ионов с концентрациями c_1 и c_2 , где c_1 — концентрация раздражающих ткань ионов калия, c_2 — концентрация угнетающих ионов (ионов кальция), общий закон раздражения выражается так:

$$c_1/(c_2+x)=K,$$

где x и K — постоянные.

Ж. Леб, П. П. Лазарев и другие ученые, изучающие физиологическое действие ионов, нашли в теории электролитической диссоциации путеводную нить, позволившую им ориентироваться в сложных биологических процессах.

В 1920-е годы выдающийся советский биолог Н. К. Кольцов (1872—1940), развивая учение о молекулярной природе наследственности, обратил внимание на необходимость сотрудничества «чистых» биологов с «физико-химическими» биологами. Он любил повторять: «Ион-

щики (т. е. те, кто изучал биологическое действие ионов. — Ю. С.) должны понимать генщиков (тех, кто изучает гены. — Ю. С.) и наоборот».

Успех решения новых научных проблем, стоящих на границе давно существующих наук, во многом зависит от того, по словам С. Аррениуса, что «чрезвычайно выгодные обстоятельства, допускают всестороннее изучение явлений» [41, с. 60].

В апреле 1900 г. Париж стал центром крупнейшего научного события. На Международный конгресс по физике съехались известные ученые из различных стран мира. Оргкомитет конгресса пригласил С. Аррениуса выступить на этом представительном форуме ученых с докладом, посвященном теории электролитической диссоциации. Аррениус охотно согласился сделать такой доклад. Он понимал, что ему впервые предоставляется прекрасная возможность изложить перед учеными разных стран основные положения своей теории.

С. Аррениус выступил с большим докладом, в котором суммировал исследования, посвященные развитию теории электролитической диссоциации, а также указал на новые результаты, достигнутые на основе применения его теории. У Аррениуса были все основания сказать, что теория электролитической диссоциации «доставила триумф чрезвычайно важной теории растворов Вант-Гоффа, устранив многочисленные „исключения“, противоречившие ей; она дала объяснение особым аддитивным свойствам, которые повсюду встречаются; она создала научные основы для химического анализа; она позволила объяснить явления нейтрализации и гидролиза; наконец, она дала механическое представление процесса возникновения электровозбудительных сил, т. е. решила вопрос, который был предметом споров со времен Вольта и Гальвани. Так как растворы играют преобладающую роль в органической и неорганической природе, то она дала важные объяснения относительно трудных вопросов физиологии, гидрографии и геологии, и всё показывает, что применение ее в этих отраслях знания приведет еще к бесчисленным успехам!» [77, с. 365].

В этих словах нет никакого преувеличения. С. Аррениус оказался прав. Применение теории электролитической диссоциации в различных областях естествознания привело, действительно, к «бесчисленным успехам». Уче-

ный не мог не радоваться расширению «владений», которыми управляла его теория. Она открыла новые, еще неизведанные, области исследования на границе химии и учения об электричестве, где на рубеже XIX и XX столетий были достигнуты выдающиеся научные результаты.

С. Аррениус не без гордости сознавал, что его теория даже на фоне великих открытий в физике не потеряла своего значения. Более того, она во многом обусловила эти открытия. Шведский ученый хорошо сознавал, что физико-химии заметно ускорили движение «курьерского поезда» атомной физики на электронном участке. Теория электролитической диссоциации сыграла заметную роль в подготовке сцены для главного «актера» химии — электрона.

Создание фундамента химической кинетики

Весной 1886 г. в рижской лаборатории В. Оствальда С. Аррениус начал изучать реакцию гидролиза сахарозы, которая послужила для него *моделью* для дальнейших кинетических исследований.

В 1889 г. в четвертом томе «*Zeitschrift für physikalische Chemie*» была опубликована статья С. Аррениуса под скромным названием «О скорости реакции инверсии тростникового сахара под действием кислот» [1]. Чем же замечательна эта статья? Почему она вошла в историю химической кинетики как классическая? Чтобы ответить на эти вопросы, нужно вникнуть в суть тех проблем, которые возникли в то время в процессе развития представлений о скоростях и механизме химических реакций.

Выяснение физического смысла зависимости константы скорости реакции от температуры

Настольной книгой С. Аррениуса была книга Я. Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике», опубликованная в 1884 г. Одним из первых рецензентов ее был Аррениус. В шведском журнале «*Nordisk Revy*» за 1885 г. появилась рецензия на «*Etudes. . .*» Вант-Гоффа, подписанная инициалами *S. A.* Текст этой рецензии показывает, как глубоко разобрался молодой шведский ученый в содержании книги и как верно оценил ее достоинства:

«. . . автор большими контурами разъяснил математические законы химических превращений < . . . > Хотя автор уже ранее достиг славы благодаря своей способности раскрывать тайны природы (речь идет о создании Вант-Гоффом стереохимии. — *Ю. С.*), но его предыдущие работы все же совершенно затмеваются этой.

Какая громадная разница между современными поборниками термохимии и автором! Первые боязливо стараются избежать физических явлений, о которых говорят,

что они мешают химическим реакциям, и впадают в противоречия. Совершенно иное дело — автор: следуя за Горстманом, он срывает с природы маску Януса, которую термохимики упрямо хотели на нее надеть < . . . >

Целью рецензента было указать на грандиозные перспективы, которые работа автора открывает для будущего исследования. Несмотря на это, до сих пор лишь немногие работают в этом расцветающем поле науки, но и в этом направлении можно, вероятно, предсказать улучшение. После того как Гельмгольц, задающий тон в кругах физиков, посвящает ему свое внимание в последнее время, вряд ли придется долго гадать, пока большое число прилежных исследователей начнет разрабатывать эту область» (цит. по [2, с. 22—24]).

Спустя некоторое время поле начал «обрабатывать» и сам С. Аррениус. Его исследования в этом направлении начались еще в Риге у В. Оствальда и в обобщенном виде были опубликованы в 1889 г. Аррениус, разумеется, знал, что специальный раздел своей книги Я. Вант-Гофф посвятил обсуждению вопроса о влиянии температуры на химические превращения — кардинальной проблеме учения о химических реакциях. Вант-Гофф установил, что в большинстве случаев при повышении температуры на 10° скорость гомогенной реакции увеличивается в 2—4 раза. Изохора Вант-Гоффа $d \ln K/dT = q/RT^2$ (где K — константа равновесия; q — тепловой эффект реакции при абсолютной температуре T ; R — газовая постоянная) позволяла установить общий вид зависимости константы скорости реакции от температуры. Но Аррениус знал также, что физический смысл этой зависимости Вант-Гофф не выяснил.

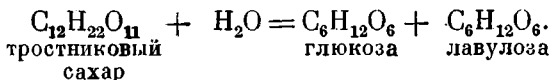
Порожденная великой научной интуицией изохора еще ждала своего исследователя, который раскрыл бы кинетический смысл температурной зависимости скорости химической реакции. Требовалось прежде всего выяснить, связана ли она с природой реагирующих веществ. От решения этих вопросов во многом зависело дальнейшее развитие химической кинетики — только еще зарождающейся тогда науки о скоростях и механизме химических реакций¹.

«Нельзя дальше идти в этой области, — писал С. Аррениус в 1889 г., — не введя новую гипотезу, которая

¹ «Химические теории, — писал Л. Мейер в 1893 г., — принимают все более и более кинетический характер» [3, с. 252] (см. также [4]).

должна объяснить найденные факты» [1, с. 230—231]. Чтобы прийти к такой гипотезе, которая впоследствии должна всюду применяться, ученый предложил воспользоваться следующим рассуждением.

Но прежде чем обсудить это рассуждение С. Аррениуса, рассмотрим, на каком объекте исследования оно родилось. Объектом послужила давно изученная (Л. Вильгельми, 1850) реакция гидролиза (инверсия) тростникового сахара под влиянием разведенных минеральных кислот (катализатор — ион водорода):



Эта реакция привлекла внимание многих ученых, поскольку с помощью поляриметра можно было удобно, просто и весьма точно следить за изменением направления вращения плоскости поляризованного луча света раствором сахара. Тростниковый сахар ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) вращает вправо, а инвертный сахар (смесь D-фруктозы и D-глюкозы) поворачивает плоскость поляризованного луча влево. Знак вращения раствора сахара, таким образом, меняется. Поэтому если раствор сахара поместить в трубку поляриметра и измерять угол вращения, то можно совершенно точно установить, как в течение определенного времени меняется состав раствора (до полного превращения тростникового сахара в инвертный).

Итак, вернемся к рассуждению С. Аррениуса. К 1889 г. было накоплено немало экспериментальных данных, связанных с изучением этой реакции [5, 6]. С. Аррениус, воспользовавшись данными Ф. Уреха (1883), И. Шпора (1888) и других ученых, а также своими наблюдениями, установил, что скорость инверсии тростникового сахара в присутствии уксусной кислоты в случае прибавления 0,1 моля NaCl увеличивается на 30 %. Основное внимание Аррениус обратил на тот факт, что даже незначительное повышение температуры резко изменяет скорость реакции (на 10—15 % при повышении температуры на 1° C)². Это странное явление нуждалось в объяснении. Основная цель работы 1889 г. и заключалась в том,

² Зависимость константы скорости реакции от температуры (при повышении температуры на 1° C скорость реакции возрастает на 10—15 %) была экспериментально установлена Дж. Худом в 1885 г.



Сванте Аррениус
(1910-е годы)

чтобы решить вопрос, представляющий, по словам Аррениуса, «значительный теоретический интерес».

Новым фактам надо было найти объяснение и теоретическое обоснование. Предстояло выбрать гипотезу, которая лучше всего согласовывалась бы с тем, что было найдено в лаборатории. Прежде всего напрашивалась аналогия с поведением газов в зависимости от изменения температуры. Из кинетической теории газов следовал вывод: увеличение скорости реакции с повышением температуры обусловлено повышением скорости движения молекул. Но, по данным кинетической теории, повышение температуры на 1°C увеличивает скорость газовых молекул только на $\frac{1}{6}\%$, тогда как в случае химической реакции повышение температуры на 1°C увеличивает скорость реакции на 10—15%. Кинетическая теория газов оказалась, таким образом, непригодной для объяснения зависимости скорости реакции от температуры.

С. Аррениус питал надежду, что он сможет полученные кинетические данные объяснить с помощью теории электролитической диссоциации, установив зависимость между числом действующих ионов и скоростью реакции [1, с. 226].

Но электрокинетические представления («активация» молекул в результате их диссоциации) не оправдали надежды ученого, так как в том же 1889 г. он нашел, что «число проводящих (диссоциированных. — Ю. С.) молекул с повышением температуры уменьшается» [7].

Открытый С. Аррениусом «солевой эффект» еще более убеждал, что кинетическую проблему надо решать не в ключе теории электролитической диссоциации^{2а}.

Экспериментально было установлено, что прибавление нейтральных солей увеличивает скорость реакции, хотя число действующих ионов уменьшается.

С. Аррениус, вычисляя теплоты диссоциации различных слабых кислот, нашел, что электролитическая диссоциация — по преимуществу процесс экзотермический, сопровождающийся выделением определенного количества тепла. Это было неожиданным выводом, так как считалось, что с повышением температуры должно происходить увеличение степени диссоциации электролита.

«. . . существуют электролиты, — указывал С. Аррениус, — для которых коэффициент изменения проводимости с температурой отрицателен — что противоречит прежним теориям» [8, с. 54].

Диссоциация электролита сопровождается в растворе *физическими* изменениями нейтральной молекулы — она распадается на атомы, несущие электрический заряд, т. е. на ионы. В этом процессе температура не играет существенной роли, т. е. степень диссоциации с температурой меняется мало. «В кислотах и солях, — отмечал С. Аррениус, — действие ионов на самом деле не зависит от температуры» [1, с. 245]. В результате Аррениус приходит к выводу, что увеличение скорости реакции с температурой не может быть объяснено с помощью теории электролитической диссоциации.

^{2а} Эффект нейтральных солей открыл И. Шпор — приват-доцент Рижского политехникума, сотрудник В. Оствальда. В 1886 г. он работал в рижской лаборатории вместе с С. Аррениусом. Видимо, они подружались, ибо впоследствии переписывались.

Существовавшие в то время представления не давали возможности объяснить данные по зависимости скорости реакции от температуры. Требовалась принципиально новая гипотеза, которую С. Аррениус и выдвинул в 1889 г. Она заключалась в том, что при повышении температуры образуются *активные* реагирующие молекулы, обладающие избыточной энергией.

«С наблюдающимися экспериментальными данными, — отмечал С. Аррениус, — хорошо согласуется предположение о росте числа столкновений реагирующих молекул как причине роста скорости реакции» [1, с. 232]. При этом он высказал предположение, что при инверсии тростникового сахара, катализируемой минеральными кислотами, под действием температуры из неинвертной части (M_i) образуется «активный тростниковый сахар» (M_a).

Новая идея, таким образом, утверждала, что в реакции принимают участие только те молекулы, которые обладают определенным, повышенным, запасом энергии.

«Мы уверены, — писал С. Аррениус, — что представление об активном тростниковом сахаре, к которому мы пришли при изучении влияния температуры; оказывается полезным и для объяснения экспериментальных данных, относящихся не только к инверсии тростникового сахара» [1, с. 248]. Так, в весьма уверенной форме, было высказано предположение, основанное на изучении только одной реакции, которое было впоследствии подтверждено многими исследованиями при изучении различных процессов. При этом было твердо установлено, что с повышением температуры увеличивается количество «активной формы» и скорость реакции резко возрастает. Аррениус показал, что при определенной температуре между концентрацией «активной формы» (M_a) и «неактивной формы» (M_i) устанавливается равновесие:

$$M_a = kM_i^3.$$

«Вид этого уравнения, — отмечал С. Аррениус, — показывает, что молекула „активного тростникового сахара“ возникает из молекулы неактивного либо за счет перераспределения атомов, либо за счет вхождения в молекулу неактивного сахара воды»³ [1, с. 239].

³ Представления о том, что активными молекулами являются гидраты неактивных молекул, С. Аррениус высказал еще в своей докторской диссертации (1884). Но они оказались ошибочными.

Опираясь на свою гипотезу, С. Аррениус подошел к решению основного вопроса: к установлению температурной зависимости константы равновесия между различными формами тростникового сахара. С этой целью он применил изохору Вант-Гоффа $d \ln K/dT = q/RT^2$, где q — теплота перехода неактивной формы в активную, а « K — то же самое, что M_a/M_1 » [1, с. 233].

Учтя, что скорость реакции пропорциональна количеству действующих реагентов (при постоянной концентрации кислоты), С. Аррениус вывел следующее уравнение для скорости реакции:

$$\rho_{t_1} = \rho_{t_0} \exp [A (T_1 - T_0)/T_0 T_1],$$

где ρ_{t_1} и ρ_{t_0} — скорости реакции при двух температурах t_1 и t_0 ; A — константа, а T_0 и T_1 — абсолютные температуры⁴.

В статье С. Аррениуса 1889 г. мы не найдем широко известного уравнения

$$k = A e^{-E/RT} \quad (\text{см.}^5),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, мало зависящий от температуры; E — энергия активации. Тем

⁴ Последующими исследованиями было показано, что температурная зависимость скорости именно этой реакции (т. е. гидролиза сахарозы) при более точных измерениях нельзя описать данным законом. В настоящее время известно множество реакций, скорость которых резко падает с повышением температуры. По меткому выражению автора одного из обзоров по кинетике химических реакций, «уточнение экспериментальных данных и развитие теории может привести уже не к вопросу о причинах отклонений от закона Аррениуса, а к прямо противоположному вопросу — почему многие экспериментальные данные этому закону все же удовлетворяют» [9].

⁵ Это уравнение появилось в работах по химической кинетике значительно позже. Даже в третьем издании знаменитого учебника В. Нернста «Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики», изданном в 1900 г. [10], это уравнение отсутствует.

В 1915 г. С. Аррениус пользовался следующей формулой, выражающей зависимость скорости химической реакции от температуры:

$$k_1 = k_0 \exp \left(\frac{\mu}{2} \frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1} \right),$$

где T_0 и T_1 — температуры; k_0 и k_1 — скорости реакций соответственно при температурах T_0 и T_1 ; μ — константа (чем больше μ , тем быстрее возрастает скорость реакции при повышении температуры).

не менее она вошла в историю химической кинетики как классическая потому, что ее автор впервые сформулировал основные положения (зависимость константы скорости реакции от числа активных молекул), которые легли в фундамент учения об энергии активации как мере реакционной способности вещества. Установленная Аррениусом экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры открывала широкий путь для детального изучения скорости и механизма элементарного акта химического превращения — одной из центральных проблем современной химической кинетики.

Кинетический смысл закона Аррениуса заключался в том, что для химической реакции необходимо, чтобы исходная молекула, обладающая относительной устойчивостью, приобрела энергию, превышающую некоторую величину E .

И до С. Аррениуса, особенно после работ Д. Максвелла, высказывались идеи о неодинаковом состоянии реагирующих молекул как причине их реакционной способности. Но только после работы Аррениуса 1889 г. четко определились представления о том, что в реакцию вступает не всякая, но лишь «активная молекула», обладающая определенной избыточной энергией E . Согласно закону Максвелла—Больцмана, число активных молекул, обладающих энергией, больше E , будет составлять долю $e^{-E/RT}$ всех молекул. Отсюда следует, что скорость w реакции должна расти с температурой по закону $w = Ae^{-E/RT}$. Величина E , различная для разных реакций, была названа *энергией активации*. «Она является самой существенной динамической константой реагирующих веществ» [11, с. 16].

Представления С. Аррениуса, высказанные им в 1889 г., не получили быстрого признания. Гипотетическая часть его рассуждений о существовании активной и неактивной форм вещества нуждалась в экспериментальной проверке. Именно поэтому многие физико-химики посвятили свои исследования выяснению вопроса о том, какова природа этих таинственных промежуточных модификаций — «активных» молекул С. Аррениуса.

Предстояло выяснить, как осуществляется переход исходных молекул в «активные» и как «активные» молекулы превращаются в конечные продукты реакции.

Изучение природы «активных» молекул было в центре внимания ученых, работавших в области химической кинетики в первые десятилетия XX в. Это была большая программа исследований, порожденная работами Сванте Аррениуса. Не случайно Н. Н. Семенов⁶ в развитии химической кинетики выделил два периода: начало первого связано с именами Я. Вант-Гоффа и С. Аррениуса, а его завершение — с работами С. Н. Хиншелвуда по изучению механизмов мономолекулярных реакций (20-е годы XX в.); начало второго периода связано с созданием теории цепных разветвленных химических реакций [12].

Заметный поворот в направлении исследований в области химической кинетики произошел в конце XIX в., когда центр тяжести стал перемещаться от сложных жидкофазных органических реакций к более простым газофазным неорганическим. С научной стороны это было вызвано тем, что к реакциям в газовой фазе можно было применить блестяще развитый к тому времени аппарат кинетической теории газов. С практической стороны это объяснялось запросами развивающейся промышленности (широкое внедрение газовых реакций в химические производства и т. п.).

В 1899 г. М. Боденштейн⁷ опубликовал серию статей

⁶ Николай Николаевич Семенов (1896—1986), советский физик и физико-химик. Окончил Петроградский университет (1917 г.). Фундаментальные исследования по химической кинетике выполнил в Петроградском (Ленинградском) физико-техническом институте, где работал в 1920—1931 гг. С 1931 г. — директор Института химической физики (Ленинград). В 1932 г. избран академиком АН СССР. В 1957—1971 гг. — академик-секретарь Отделения химических наук АН СССР, в 1963—1971 гг. — вице-президент АН СССР. Создал большую школу советских ученых — авторов оригинальных исследований в области химической кинетики. Дважды Герой Социалистического Труда. Лауреат Ленинской и Государственной премий СССР. Лауреат Нобелевской премии (совместно с С. Н. Хиншелвудом).

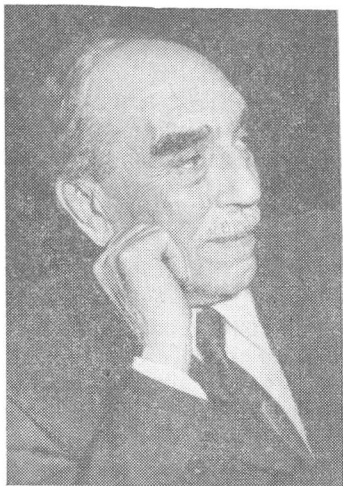
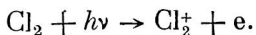
⁷ Макс Боденштейн (1871—1942), немецкий физико-химик. Окончил Гейдельбергский университет, ученик В. Мейера. Первые свои работы по химической кинетике выполнил в Гейдельбергском университете, а затем в лаборатории В. Оствальда в Лейпциге и в Высшей технической школе в Ганновере. Исследования Боденштейна были высоко оценены Н. Н. Семеновым. Сохранилась переписка между учеными.

под общим заглавием «Газовые реакции в химической кинетике» [13]. Он всестороннее исследовал реакции образования и разложения HJ , H_2S , H_2Se и H_2O при разных температурах, показав, что они протекают согласно теории Вант-Гоффа — Аррениуса.

В случае элементарных реакций представления Я. Вант-Гоффа и С. Аррениуса оказались вполне справедливыми. Однако большинство реально протекающих реакций, как выяснилось впоследствии, обусловлено последовательностью взаимно связанных элементарных реакций.

И эта сложная суммарная реакция уже не укладывалась в простые законы для моно- и биомолекулярных процессов. Поэтому предстояло выяснить причины таких отклонений, причем при этом напрашивался вопрос, не являются ли они отражением каких-то новых кинетических закономерностей, не известных ни Вант-Гоффу, ни Аррениусу. Новый путь в этом направлении проложили экспериментальные исследования реакции фотохимического галогенирования.

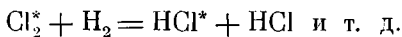
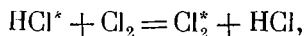
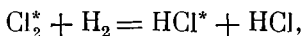
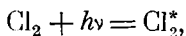
В 1913 г. М. Боденштейн на примере фотохимической реакции соединения хлора с водородом показал [14], что в этом случае фотохимический закон Эйнштейна (число прореагировавших молекул равно числу поглощенных квантов света) не выполняется даже приближенно: поглощение 1 кванта света вызывало реакцию большого числа молекул. «Формальная» химическая кинетика также оказалась бессильной растолковать причины необычайно высокого квантового выхода: число реагирующих молекул достигало величины, равной 10^6 на 1 поглощенный квант света. Этот факт не поддавался объяснению только на основании существующих в то время кинетических представлений. М. Боденштейн высказывает предположение, что при облучении молекулы хлора светом образуются электрон и положительно заряженная частица:



Николай Николаевич Семенов

Электрон, взаимодействуя с нейтральной молекулой хлора, образует *активную* молекулу, которая реагирует с нейтральной молекулой водорода и образует хлористый водород. При этом электрон регенерируется и вновь вступает в реакцию. Но от такого ионизационного механизма реакции пришлось вскоре отказаться, так как при освещении хлора свободные электроны обнаружены не были. В связи с этим Боденштейн в 1916 г. предложил иную схему образования активной частицы в реакции фотохимического хлорирования водорода [15], предположив, что поглощение молекулой хлора кванта света приводит не к освобождению электрона, а к непосредственному возникновению активной молекулы хлора. Последняя обладает энергией, достаточной для реакции с молекулой водорода, причем образуются две молекулы HCl, одна из которых богата энергией. При столкновении с другой молекулой хлора такая молекула передает ей свою энергию и тем самым образуется новая активная молекула, взаимодействующая с молекулой водорода. Эта «энергетическая цепь» будет продолжаться до тех пор, пока молекулы HCl или хлора, являющиеся носительницами энергии, не растеряют ее в результате каких-либо дополнительных обстоятельств, например при столкновении со стенкой сосуда.

Механизм цепного энергетического процесса, по М. Боденштейну, можно представить следующим образом (активная молекула отмечена звездочкой):

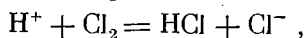
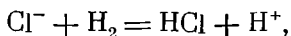


Хотя прямых экспериментальных методов выделения и изучения активных короткоживущих частиц тогда не существовало, тем не менее основное представление о неразветвленном цепном процессе утвердилось в науке⁸, чему способствовала работа В. Нернста 1918 г. [17]. Механизм реакции фотохимического хлорирования водорода им

⁸ Термин «цепь реакций» ввел датский физико-химик И. Христиансен в своей докторской диссертации: «Изучение кинетики реакций» (1921), а затем — в своей работе 1923 г., опубликованной совместно с Х. Крамерсом [16].

интерпретировался таким образом. При поглощении молекулой хлора кванта света образуются два свободных атома хлора: $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}^\cdot$. Затем атом хлора, соединяясь с молекулой водорода, образует хлористый водород; при этом выделяется атом водорода, который, в свою очередь соединяясь с молекулой хлора, образует хлористый водород, и т. д.

Изучение подобных реакций с особой наглядностью показало, что химический процесс — это далеко не «одноактная драма», в течение которой взаимодействие реагирующих молекул прямо приводит к образованию конечных продуктов реакции. В действительности же в процессе химической реакции образуются активные промежуточные продукты (атомы, радикалы), которые взаимодействуют с молекулами исходных веществ. Наряду с образованием конечного продукта может происходить регенерация активной частицы. В этом случае реакция будет протекать по цепному механизму. Например:



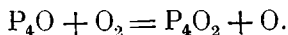
До 1925 г. попытки ряда ученых распространить представления В. Нернста об атомах или активных частицах на различные реакции носили единичный характер и концепция Нернста оставалась как бы отдельным исключением среди всех реакций химии, которые по-прежнему продолжали объяснять с точки зрения старых представлений о непосредственных моно- и бимолекулярных процессах [18, с. 522].

В 1925—1929 гг., почти одновременно, появилось два цикла работ в области химической кинетики. Это, во-первых, работы по изучению окисления фосфора (количественные исследования верхнего и нижнего пределов при окислении фосфора), выполненные Н. Н. Семеновым и его сотрудниками (Ю. Б. Харитонов, З. Ф. Вальта, А. Ковальским и др.) в лаборатории электронной химии Государственного физико-технического рентгенологического института в Ленинграде; во-вторых, работы С. Хиншелвуда⁹, выполненные в Англии в Оксфорде, по изучению реакции соединения $\text{H}_2 + \text{O}_2$ вблизи температуры взрыва.

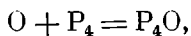
⁹ Сирил Норман Хиншелвуд (1897—1967), английский физико-химик. Окончил Оксфордский университет (1920), где работал и преподавал многие годы. Член Лондонского королевского

Механизм окисления фосфора Н. Н. Семенов объяснил с помощью представлений о разветвленных цепных реакциях, протекающих при участии свободных радикалов в роли активных центров.

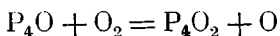
Исходное положение теории разветвленных цепных реакций заключалось в том, что в процессе окисления P_4O_2 до P_4O_{10} возникают электронно-возбужденные частицы, способные при соударении с молекулой кислорода вызвать ее диссоциацию на два атома, которые, реагируя с фосфором, образуют активную молекулу P_4O , взаимодействующую с молекулой кислорода с высвобождением активного атома кислорода:



Затем повторяется первая реакция



за ней вторая



и т. д.

Каждая элементарная реакция таким образом порождает следующую реакцию, вызывая тем самым цепь реакций. Эти представления легли в основу теории разветвленных цепных реакций, разработанной Н. Н. Семеновым¹⁰. Так мы подошли к тому периоду развития химической кинетики, когда изучение природы активных частиц, о которых говорил еще Сванте Аррениус, привлекло к себе пристальное внимание ученых. Центральную часть программы исследований по химической кинетике Семенов видел в детальном изучении «элементарных актов передачи энергии и природы молекул и атомов, возникающих при этом в качестве промежуточных продуктов» [12, 1-е изд., с. 427].

Установленная прямая связь между энергией активации в химических реакциях и их механизмом позволяла на основе определения опытным путем величин энергии

общества, Президент Лондонского химического общества (1946—1948). Иностраный член АН СССР (с 1958 г.). Автор фундаментальных исследований в области химической кинетики, сыгравших важную роль в развитии и обосновании теории цепных реакций. Лауреат Нобелевской премии (совместно с Н. Н. Семеновым).

¹⁰ За создание основ теории цепных разветвленных реакций Н. Н. Семенову и С. Хиншелвуду в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия по химии.

активации делать заключение о природе активных центров в цепном процессе. «До недавнего времени, — писал В. Н. Кондратьев¹¹ в 1944 г., — развитие химической кинетики шло по линии установления макроскопических закономерностей и построения формальных кинетических схем реакции без должного химического обоснования. Вопрос о химической природе активных центров реакции либо оставался совершенно открытым, либо же решался на основании более или менее убедительных косвенных соображений, не подкрепленных прямым опытом. Однако развитие современных физико-химических методов исследования в корне изменило положение вещей и положило начало систематическому изучению реакций под углом зрения химического обоснования их внутреннего механизма» [19, с. 6].

Экспериментальное доказательство участия свободных радикалов, осколков молекул с ненасыщенными валентностями в отдельных стадиях химических реакций имело первостепенное значение для дальнейшего развития химической кинетики [20, 21].

Современная химическая кинетика располагает достоверными данными, позволяющими характеризовать свойства короткоживущих частиц, обладающих исключительно высокой химической активностью.

В 1935 г. Г. Эйринг в США, М. Поляни и М. Эванс в Англии, развивая идею С. Аррениуса о неодинаковом состоянии реагирующих активных молекул как причине их реакционной способности, обосновали теорию абсолютных скоростей реакций [22]. Согласно этой теории в реакционной системе образуется «активированный комплекс» (переходное состояние) как особая конфигурация атомов, возникшая в ходе элементарного акта реакции. Эта конфигурация отвечает максимальному значению потенциальной энергии реагирующей системы. Преодолевав потенциальный барьер, активированный комплекс распадается с выделением продуктов реакции. Теория абсолютных скоростей реакций не без успеха использовалась в по-

¹¹ Виктор Николаевич Кондратьев (1902—1979), советский физико-химик. Окончил Ленинградский политехнический институт (1924). В 1924—1930 гг. работал в Физико-техническом институте (1924) (Ленинград), с 1931 г. — в Институте химической физики (Ленинград). В 1953 г. избран академиком АН СССР. Автор многочисленных работ, посвященных изучению свободных атомов и радикалов, принимающих участие в цепных реакциях. Лауреат Государственной премии СССР.

следующие годы для определения констант скоростей реакций.

Новая страница в развитии кинетического закона Аррениуса была заполнена в 1975—1977 гг., когда ученик Н. Н. Семенова В. И. Гольданский¹² показал, что закон Аррениуса, согласно которому скорость химической реакции уменьшается при снижении температуры, не всегда соблюдается.

Расчеты, сделанные по уравнению Аррениуса, показывают, что при понижении температуры от 477 до 77 К эффективная константа скорости должна была бы уменьшиться в 10^{40} раз. В действительности же при охлаждении и переводе системы в структурированное состояние процесс разгоняется до взрывных скоростей. В твердых смесях этилена и других олефинов с бромистым водородом при 77 К осуществлены инициированные светом цепные реакции, также протекающие со взрывными скоростями.

Радиационная полимеризация ряда мономеров (тетрафторэтилен, акрилонитрил, гексаметилциклотрисилоксан, формальдегид) происходит с заметными скоростями даже при температуре жидкого гелия (4 °С) [23]. Константа скорости роста цепей по мере приближения к абсолютному нулю не становится исчезающе малой, а имеет вполне измеримое значение, которое перестает зависеть от температуры. Таким образом, открыто явление низкотемпературного предела скорости химической реакции, коренным образом меняющее ранее общепринятые представления о полной химической инертности вещества при температурах, близких к абсолютному нулю.

Исследования в этом направлении имеют значение не только в области химии. Установление фактов протекания химических реакций при очень низких температурах открывает принципиально новые пути для толкования всей картины предбиологической эволюции, так как оно демонстрирует возможность достаточно «быстрого» в соответствующем масштабе времен образования термодинамически выгодных молекул высокой степени сложности даже в условиях глубокого космического холода. На ран-

¹² Виталий Иосифович Г о л ь д а н с к и й (род. в 1923 г.), советский физико-химик. Окончил Московский университет (1944). В 1981 г. избран академиком АН СССР. С 1988 г. — директор Института химической физики им. Н. Н. Семенова АН СССР. Автор многочисленных исследований по химической физике и ядерной химии. Лауреат Ленинской премии.

них стадиях эволюции холод мог в известном смысле даже стимулировать возникновение жизни на Земле.

В своем выступлении 21 октября 1959 г. на заседании общества Советский Союз—Швеция, посвященном 100-летию со дня рождения С. Аррениуса, Н. Н. Семенов говорил: «Конечно, современная химическая кинетика очень сильно отличается от той, которой пользовался Аррениус. Многие реакции оказались сложными, многоступенчатыми, в частности цепными. Энергия активации оказалась для этих реакций сложной величиной и т. п. Но все же каждый элементарный акт реакции того или иного промежуточного продукта, скажем, свободного атома или радикала, идет как простая моно- или бимолекулярная реакция, связанная со своим элементарным значением энергии активации < . >

Таким образом, все значение учения Аррениуса о простых моно- и бимолекулярных реакциях и специфичных для них энергий активации и по сей день является основой химической кинетики» [24, с. 394].

От мира ионов — в мир планет

Первооткрыватели «Новых Земель» физической химии, как путешественники, недолго здесь задерживались. Они не стали «культивировать» открытые ими новые области науки. В 1896 г. С. Аррениус писал Г. Тамману, что в физической химии «все уже более или менее исчерпано, и ни одна душа уже не сомневается в ионах» [1]. Хотя не все коллеги С. Аррениуса разделяли такую точку зрения, ибо программа исследований природы растворов была далеко не исчерпана, тем не менее Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, В. Оствальд свои научные интересы направили в совершенно новые области исследований. Их привлекли к себе глобальные проблемы, связанные с сущностью жизни, устройством мироздания, таинственным миром катализа.

Якоб Вант-Гофф, творец стереохимии, физической теории растворов, химической кинетики, на склоне лет заинтересовался ферментами (ферментами) — химическими «орудиями» организма. Вильгельм Оствальд с юношеским азартом буквально вторгся в царство катализа и позвал в это царство многих химиков; Сванте Аррениус от мира ионов пришел в мир планет, к неразгаданным проблемам космической химии и проблемам передачи жизни в мировом пространстве.

Почему у С. Аррениуса возникло желание заниматься изучением проблем, казалось бы далеких от его основной области исследования? На этот вопрос в свое время точно ответил В. Нернст: «. . . именно физико-химик вправе считать себя подготовленным (для решения космогонических проблем. — Ю. С.). . . ибо дело касается космологических вопросов, затрагивающих как область физики, так и химии» [2, с. 5].

Глубокие базовые физико-химические знания позволили С. Аррениусу не только смело вторгнуться в новую для него область науки, но и высказать здесь ряд оригинальных

нальых идей, наметивших новые перспективные направления космогонических исследований.

Развитие учения об электромагнетизме, строении атома, достижения астрофизики, доказавшей единство материального мира, новые открытия в области астрономии, — все это позволяло на новом уровне решать проблемы космогонии, к которым С. Аррениус проявил большой интерес.

Еще в ранние годы С. Аррениус, наряду с изучением электропроводности водных растворов, занимался исследованием влияния света на электропроводность хлористого серебра; в то же время он изучал электропроводность фосфоресцирующего и освещенного воздуха, а позднее — бунзеновского пламени с примесью паров соли. Поводом для этих исследований служили вопросы, связанные с изучением процессов диссоциации. Но, как это часто бывает, более углубленное исследование привело к постановке совершенно новых проблем. Поэтому вполне закономерен был переход от этих работ к изучению вопроса о влиянии лучей Солнца на электрическое состояние атмосферы.

Первая работа С. Аррениуса в области астрофизики относится к 1895 г., когда он совместно с Н. Экгольмом опубликовал исследование, посвященное изучению зависимости количества атмосферного электричества от положения Луны [3]. Авторы рассчитали, как влияет Луна на заряд Земли и на число северных сияний в году.

В 1896 г. С. Аррениус опубликовал новую статью в области астрофизики: «О влиянии содержания атмосферной углекислоты на температуру земной поверхности» [4]. В ней ученый высказал гипотезу об изменениях содержания количества углекислоты в атмосфере в зависимости от вулканической деятельности. Так как углекислота задерживает инфракрасные тепловые излучения с поверхности Земли, то Аррениус предположил существование двух периодов: периода повышенной температуры на Земле и периода пониженной температуры в связи с различной интенсивностью деятельности вулканов. По расчетам С. Аррениуса, температура арктических областей может подняться на 8—9 °С, если содержание углекислоты в атмосфере возрастет в $2\frac{1}{2}$ —3 раза; для достижения температуры ледникового периода между 40-й и 50-й параллелями достаточно, чтобы это количество упало до 0,62—0,5 его настоящей величины¹.

¹ В настоящее время проблема, связанная с изучением зависимости температуры поверхности Земли от количества атмосферной

В последующих своих работах, опубликованных в 1908 г., С. Аррениус обосновал физические основы угольно-кислотной теории изменений климата. В настоящее время пионерские работы ученого, посвященные изучению влияния содержания углекислоты в атмосфере на температуру поверхности Земли, приобрели большую актуальность^{1а}.

Созданная Аррениусом угольно-кислотная теория изменений климата войдет в историю науки как замечательный акт научного творения ученого.

В 1898 г. появилась следующая большая статья С. Аррениуса: «Влияние космических условий на физиологические отправления» [5] (рус. пер. [6]), в которой автор писал так: «После того как обширными работами Dr Ekholm'a и моими было доказано, что атмосферное электричество и другие явления того же рода имеют резко выраженную периодичность. . . мне казалось не бесплодным исследовать, насколько справедливо мнение, существовавшее в прежние времена и доселе еще живущее среди народа, что положение Луны производит влияние на физиологические отправления. < . . . > Физиологическое влияние атмосферного электричества, наблюдавшееся уже давно в жизни растений, должно быть явлением, которое обнимает собою всю органическую природу < . . . > Весьма вероятно, что атмосферное электричество производит заметное влияние на . . . нервные заболевания»² [6, с. 296—298].

углекислоты, приобрела большую актуальность. Огромные промышленные выбросы в атмосферу углекислого газа создают так называемый «парниковый эффект», влияние которого на повышение температуры воздуха у поверхности Земли будет тем больше возрастать, чем больше будет поступать в атмосферу углекислого газа.

По прогнозам ученых, если не будут приняты самые суровые меры к предприятиям, загрязняющим окружающую среду, к началу XXI в. «парниковый эффект» может усилиться вдвое. Выбросы заводов и электростанций, увеличивая содержание углекислого газа в атмосфере, грозят повысить среднюю температуру на Земле, что может привести к таянию полярных льдов.

^{1а} Ответственный редактор данной книги Я. П. Страдынь высказал мнение, что «эта часть научного наследия С. Аррениуса в настоящее время приобретает глобальное значение, отнюдь не меньшее, возможно, чем теория ионов».

² Данные современных исследований подтверждают влияние атмосферного электричества на самочувствие человека. Магнитные бури, изменяющие состояние атмосферного электричества, сейчас ежемесячно прогнозируются.

С. Аррениус не знал, какова природа атмосферного электричества. И удивительно, конечно, то, что он, автор теории электролитической диссоциации, не смог распространить свое учение о ионах на область атмосферных явлений. А между тем оказалось, что основными носителями электрических зарядов в атмосфере являются ионы газов, составляющих воздух, так называемые — аэроионы.

17 мая 1898 г. С. Аррениус писал Р. Абеггу: «Мне удалось доказать, что Луна или, вернее, атмосферное электричество, на которое Луна действует, весьма сильно влияет на человеческий организм» [1]. Аррениус проявил большую проницательность, когда указал на электромагнитную природу этого влияния, сила которого меняется в зависимости от процессов в космосе, например от солнечной активности. Исследования в этом направлении советского ученого А. Л. Чижевского полностью подтвердили исходные идеи Аррениуса. В своей книге «Земное эхо солнечных бурь» Чижевский писал, что «. . . наружный лик Земли и жизнь, наполняющая его, являются результатом творческого воздействия космических сил. А потому и строение земной оболочки, ее физико-химия и биосфера являются проявлением строения и механики Вселенной, а не случайной игрой местных сил» [7, с. 26].

Проблемы космической физики

В 1903 г. С. Аррениус издал два тома «Учебника космической физики» [8], в котором высказал ряд новых идей об образовании и самом существовании планет. Первая часть этого учебника, посвященная физике неба, Земли и атмосферы, была переведена в 1905 г. на русский язык [9]. В предисловии к русскому изданию А. Р. Орбинский писал: «. . . вряд ли можно найти в настоящее время другого человека, который внес в эту науку (космическую физику. — Ю. С.) — „приложение физики и химии к небесным объектам“ — столько, сколько внес проф. Аррениус» [9, с. IV].

На страницах «*Zeitschrift für physikalische Chemie*» В. Оствальд так охарактеризовал фундаментальный труд своего шведского друга:

«С живейшим интересом возьмет каждый в руки новый труд известного исследователя, в котором он свою способность, уже многократно доказанную на деле в других областях, соединять воедино далекие, несоединимые вещи и открывать новые точки зрения самого неожиданного

свойства применил к особенно привлекательной и грандиозной проблеме. С отдельными опытами его исследований в этих областях специалисты смогли ознакомиться уже в последние годы по его статьям. Однако в то время речь шла только о специальных задачах; поэтому оба представленных тома следует приветствовать с особой благодарностью. В этих томах исследователю предоставляется возможность высказаться о самых разнообразных вопросах и дать связную картину того, как владеющий современнейшими средствами мышления и необычайно оригинальный в использовании этих средств исследователь подходит к этим старым проблемам.

Первая часть посвящена физике неба (неподвижные звезды, солнечная система, Солнце, планеты) и физике Земли (форма, масса и движение, твердая земная кора и недра Земли, вода на материке, движение волн моря и озер, взаимодействие между сушей и морем).

Во второй части обсуждается физика атмосферы и магнетизм. Здесь имеются следующие главы: составные части воздуха, подача тепла к Земле, потеря тепла Землей, температура поверхности Земли, давление воздуха, вода в атмосфере, облака и атмосферные осадки, ветер, воздушные вихри, теория атмосферной циркуляции, влияние ветра на твердую поверхность Земли, грозы, метеорологическая акустика, метеорологическая оптика, атмосферное электричество, полярное сияние, земной магнетизм.

Для критики пишущий эту рецензию не чувствует себя достаточно компетентным. Поэтому он может лишь говорить о впечатлении самого освежающего возбуждения, которое он получил при просмотре этого труда» [10].

В 1905 г. Шведская Академия наук поручила С. Аррениусу дать отзыв о космогонических, химических и физических сочинениях шведского религиозного мыслителя XVIII в. Эмануэля Сведенборга (1688—1772). 23 декабря 1906 г. в письме к Г. Тамману Аррениус сообщал: «Я занят сейчас изучением Сведенборга по поручению Академии наук. Это довольно интересно; мне нужно для этого просмотреть старинные космогонические умозрения и предания о сотворении Мира. Таким путем составляешь себе представление о различных народных характерах и о том, как складывались первобытные воззрения³. Я уже чувствую себя наполовину филологом» [1].

³ В. Оствальд летом 1907 г. был у С. Аррениуса в Стокгольме и узнал от него, что он занимается историей космогонических пред-

Исследования в этом направлении привели С. Аррениуса к созданию книги «Образование миров», опубликованной на шведском языке в 1906 г. [12].

26 апреля 1908 г. С. Аррениус писал Г. Тамману: «Ты скоро получишь экземпляр книги „Werden der Welten“. Она отняла у меня очень много времени . . . Чтобы судить о работах Сведенборга, мне пришлось изучить его предшественников, современников и последователей. Это было довольно занятно, как вообще история науки, но дело шло очень медленно. После того как я изучил это замечательное время, — а настоящее время мне более или менее известно, — мне осталось ближе ознакомиться со стариной и народными преданиями по космогоническим вопросам, чтобы составить обзор исторического развития космогонических представлений. Это было в высшей степени интересно, так как космогоническая проблема, особенно в древние времена, всегда была ядром натурфилософской теории. Затем я сдал всю эту историю моему издателю, и через 2 месяца пять изданий, по 2200 экз. каждое, были распроданы. Затем был сделан перевод на немецкий язык; он вскоре появится» [1].

Книга С. Аррениуса «Образование миров» получила широкое распространение и известность. Она была переведена на многие языки ⁴, в том числе и на русский [13].

Основная идея книги — вечность мира в тех формах, в каких мы его наблюдаем, и безграничность его в пространстве. Автор последовательно проводит свою мысль о вечном возрождении мира, о круговом процессе, в котором ни материя, ни энергия не рассеиваются и энтропия остается постоянной. И если наши телескопы как бы открывают взору «границу» Вселенной, то это происходит лишь потому, что они слишком слабы, что свет, исходящий от очень далеких солнц, поглощается в пути. Вселенная Аррениуса не только бесконечна, но вечна во времени.

ставлений. Вернувшись в Лейпциг, Оствальд обратился к Аррениусу со следующей просьбой: «Не приплетешь ли ты мне что-нибудь по этой части для моих „Annalen der Naturphilosophie“? Мне было бы исключительно приятно, если бы я мог представить тебя публике в новом качестве» (письмо от 5 октября 1907 г.). Аррениус выполнил просьбу Оствальда: в 1910 г. в этом журнале была опубликована статья Аррениуса «Судьба планет». Эта статья была опубликована отдельной брошюрой в 1911 г. в Лейпциге [11]. — Ю. С.

⁴ В 1907 г. книга была переведена на финский язык, в 1908 г. — на немецкий и английский, в 1910 г. — на французский, в 1921 г. — на итальянский язык.

Вселенная представляется как бы огромной тепловой машиной, действующей между горячим и холодным источниками; горячий источник представлен звездами, а холодный — туманностями.

С. Аррениус подробно останавливается на представлениях И. Канта об условиях жизни на других планетах нашей солнечной системы и дает весьма интересное объяснение словам Г. Лейбница, что наша планета представляет наилучший из миров, считая, на основании современных научных данных, что вряд ли какая-нибудь другая планета из других звезд Вселенной, кроме Земли, пригодна для жизни. Впрочем, Аррениус верил, что, когда, возможно, жизнь на Земле возвратится к простейшим формам или совсем угаснет, на планете Венера появятся растительные и животные формы, радующие наш взор на Земле. И будет Венера «небесной царицей», как называли ее вавилоняне, не только благодаря своему лучезарному облику, но и как планета в нашей Солнечной системе, на которой находятся живые существа.

В рецензии на книгу «Образование миров» русский физик В. К. Лебединский писал, что ее автор дал блестящий образец умелой популяризации научных знаний. «... Туманность, по Сванте Аррениусу, — это та часть мирового механизма, чрез которую происходит накопление энергии <...> Туманности стягиваются в новые яркие солнца с их планетными системами. Таким образом в общем круге явлений не произошло рассеяния энергии и материи и не произошло повышения энтропии <...>

Свои взгляды Аррениус основывает на столь многообразных доводах, столь тщательно обставляет их численными подтверждениями, складывает их в такую цельную картину, что космогонические принципы начинают казаться реальностью...» [14, с. 337—338].

При решении вопроса о происхождении планетной системы и всей Вселенной важно было установить взаимную связь явлений, которые раньше с трудом поддавались объяснению. Рассматривая эти вопросы, С. Аррениус выступал как убежденный материалист и стихийный диалектик. Осуждая современных ему теологов, С. Аррениус писал: «В новейшее время мы дальше продвинулись по пути, на который вступили пифагорейцы с Аристархом, Коперником и Галилеем, и сильно его усовершенствовали. Развитие астрономии и близко к ней стоящих наук совершается с огромной быстротой... По временам поднимаются предостерегающие голоса, чтобы заставить нас

более уважать ту философию, которая является прямым отпрыском платоновско-аристотелевской. Всякий, кто сколько-нибудь знает историю естествознания, хорошо нас поймет, если мы скажем: „сыты по горло“ [15, с. 16].

С. Аррениус выступал против использования в науке «мифических сил» и «принципа целесообразности», который, по его словам, «привел к смешным выводам иных выдающихся людей науки». Чтобы понимать явления природы, писал Аррениус, «нет нужды прибегать. . . к еще неизвестным силам природы, как бы это ни одобрялось мистиками. Если мы хотим познать природу, то должны основываться только на тех ее силах, с которыми хорошо знакомы» [15, с. 100].

В космогонических теориях, высказанных различными учеными до С. Аррениуса, было немало противоречий и неясных вопросов. Это побудило шведского ученого рассмотреть представления о Вселенной в историческом развитии различных взглядов на мироздание.

Историю космогонических идей С. Аррениус изложил в популярной форме в книге, вышедшей в Стокгольме в 1908 г. На русском языке книга выходила дважды: в 1911 г. под названием «Представление о мироздании на протяжении веков» [16] и в 1914 г. — «Представление о строении Вселенной в различные времена» [17].

В книге в увлекательной форме рассказано об историческом развитии различных взглядов на мироздание, начиная с мифов и сказок первобытных народов до идей Ньютона, Канта—Лапласа и современных воззрений. Аррениус привел интересные данные из истории астрономии и показал, что мистика и суеверия постоянно рассеивались светом науки. Он не случайно занялся изучением исторического развития космогонических идей и представлений о миропонимании в различные эпохи. «Это изучение, — писал Аррениус, — представляло для меня весьма большой интерес, и, мне кажется, для публики также будет интересно получить понятие о том, как идея мироздания из детских бессвязных представлений первобытных народов развилась в величественное умозрительное построение наших дней < . . > изучение воззрений минувших эпох весьма важно для понимания современных нам взглядов.

Крайне интересно наблюдать, что зачатки наших современных взглядов существовали уже в самых древних и примитивных мировоззрениях. Интересно проследить их судьбу в условиях окружающей среды и видеть, как эти понятия борются с другими взглядами, как они от-

стают в своем росте, чтобы потом снова двинуться быстро вперед, оставив в тени соперников, и в конце лишь они одни проявляют жизненную силу. Таким сравнительным историческим изучением мы приобретаем наиболее ясное представление о правильности и надежности наших современных понятий» [17, с. 3—4].

Книга содержит следующие главы: 1. Сказания первобытных народов о возникновении мира. 2. Легенда о сотворении мира у культурных народов древности. 3. Наиболее красивые и содержательные легенды о сотворении мира. 4. Представление о Вселенной у древних ученых. 5. Начало новых веков. Идея о множестве обитаемых миров. 6. От Ньютона до Лапласа. Механика и космогония солнечной системы. Новые важные открытия в астрономии. Звездный мир. Введение в космогонию понятия об энергии. Понятия о бесконечности в космогонии.

Автор большое внимание уделил обсуждению одной из центральных космогонических проблем — проблемы, связанной с изучением сил, действующих во Вселенной. Долгое время принималось, что только одна сила ньютоновского притяжения управляет движением и развитием небесных тел. Однако если принять действие только этой силы, то небесные тела должны были бы постоянно стремиться к соединению в большие массы, чего никогда не наблюдалось. Чтобы выйти из этого затруднения, С. Арениус на основе новейших открытий физики и химии выдвигает теорию о действии лучевого давления. В предисловии к книге «Образование миров» он писал: «Когда я, около шести лет тому назад (т. е. в 1903 г. — Ю. С.), был занят обработкой своего „Учебника космической физики“, я не мог не чувствовать, как трудно с точки зрения господствующих теперь взглядов объяснить многие явления, особенно те, которые находятся в связи с вопросами космогоническими. Но я понял, что давление световых лучей, которое до сих пор оставалось незамеченным, может быть с успехом применено для уяснения значительной части тех явлений, которые раньше с трудом поддавались объяснению. Поэтому я применил эту ранее пренебрегавшуюся силу природы в своем учебнике в широком масштабе для объяснения названных явлений. . . мои попытки объяснения < . . > были встречены научным миром с необычайным интересом и весьма благосклонно» [13, с. I].

В книге «Образование миров» С. Аррениус в увлекательной форме изложил историю возникновения и развития идеи о роли лучевого давления в космогонии.

«Знаменитый Эйлер, — отмечал С. Аррениус, — высказал в 1746 г. предположение, что световые волны оказывают давление на тела, на которые они падают⁵. Взгляд этот не мог, однако, завоевать себе признания ввиду критики, особенно сильной со стороны Демэрана (De-Mairan). Тем не менее Эйлер был прав, что и было доказано знаменитым теоретическим исследованием Максвелла природы электричества в 1873 г. Максвелл показал, что тепловые лучи — то же относится и к лучеиспусканию всякого рода, как в 1876 г. разъяснил Бартоли (Bartoli)⁶, — оказывают давление, которое равняется количеству энергии, содержащейся, соответственно лучеиспусканию, в единице объема. Максвелл вычислил величину этого давления и нашел его настолько незначительным, что его едва можно было измерить теми средствами, какими тогда располагали⁷. Позднее, однако, такое измерение было сделано в пространстве с разреженным воздухом русским ученым Лебедевым⁸ и американцами Никольсом (Nichols) и Гуллом (Hull) в 1900, 1901 гг.⁹ Они нашли, что это давление — так называемое давление

⁵ Любопытно, что М. В. Ломоносов в своем «Рассуждении о свете. . .» обратил внимание на следующее: если бы корпускулярная теория Ньютона была верна, лучи давно вытолкнули бы из Солнечной системы всю материю. — Ю. С.

⁶ Адольфо Бартоли (1851—1906), итальянский физик, основоположник термодинамики излучений. — Ю. С.

⁷ Только в конце XIX в., когда в руках экспериментаторов оказались мощные источники света в виде электрических дуговых ламп и новые ртутные насосы, позволяющие разрезать воздух до одной миллионной доли атмосферы, стало возможным экспериментальное исследование светового давления на твердые тела, а затем и на газы. — Ю. С.

⁸ Имеется в виду работа П. Н. Лебедева «Об отталкивающей силе лучеиспускающих тел», доложенная 30 июля 1891 г. на заседании физического коллоквиума профессора Ф. Кольрауша в Страсбурге. Лебедев показал, что «пылинки, радиус которых не превышает одной тысячной миллиметра, будут отталкиваться при 0 °С в мировом пространстве с силою, порядок которой в миллион раз превышает порядок сил их ньютоновского притяжения» [18, с. 35]. — Ю. С.

⁹ См.: Nichols E., Hull H. // Ann. d. Phys. 1903. Bd. 12. S. 225. — Ю. С.

световых лучей — достигает как раз той величины, какую указывал Максвелл» [13, с. 81—82].

В августе 1900 г. на Международном конгрессе физиков в Париже, в работе которого принимал участие С. Аррениус, П. Н. Лебедев выступил с докладом «Максвелло-Бартолиевы силы давления лучистой энергии». «Результаты измерений, мною сделанных, — говорил Лебедев, — можно сформулировать таким образом: опыты показывают, что пучок света, падая на отражающие или поглощающие плоские поверхности, производит на них давление, которое, в пределах погрешности наблюдений, равно световому давлению по Maxwell'у—Bartoli» [19, с. 181—182].

Так была решена проблема, имеющая большое значение для понимания космических явлений. Но астрономы не обратили внимания на эти открытия.

С. Аррениус был первым, кто старался доказать важное значение закона Максвелла, экспериментально доказанного П. Н. Лебедевым [20], для объяснения «многих небесных явлений».

27 декабря 1907 г. на заседании отдела физики Первого Менделеевского съезда, в работе которого принимал участие С. Аррениус, П. Н. Лебедев в своем сообщении «О давлении света на газы» говорил: «Около трехсот лет тому назад Кеплер впервые высказал мысль, что отталкивание кометных хвостов Солнцем вызывается давлением световых лучей на молекулы газов, составляющих кометные хвосты.

Опытные исследования, проведенные за последние годы над давлением света на твердые тела, сделали предположение Кеплера настолько вероятным, что в настоящее время оно принято в астрофизике как не подлежащее сомнению, и в замечательных работах Arrhenius'a открывается большое значение этого давления для космической физики» [21, с. 280].

Учение о световом давлении С. Аррениус применил для объяснения странного для астрономов явления: кометы во время движения вокруг Солнца поворачивают свой хвост в противоположную от Солнца сторону, вместо того, чтобы, повинувшись притяжению Солнца, поворачивать хвост к нему.

С. Аррениус вычислил размеры капли (удельного веса воды), для которой давление лучей вблизи Солнца могло уравновешивать силу солнечного притяжения. Оказа-

лось, что это возможно, если диаметр капли равен 0,0015 мм. Если же диаметр капли меньше, то сила давления лучей превосходит силу притяжения и такая капля будет отталкиваться от Солнца. Отталкивательное действие лучевого давления является, таким образом, противодействием силе тяготения¹⁰.

С. Аррениус считал, что электрически заряженная космическая пыль, движущаяся под влиянием давления световых лучей, является причиной различных космических и атмосферных явлений. По его мнению, солнечная корона обусловлена присутствием мельчайшей пыли на некотором расстоянии от поверхности Солнца. Образование этой пыли объясняется конденсацией раскаленных газов и паров, выбрасываемых солнечными извержениями на большое расстояние. Более тяжелые частички конденсата падают вновь на Солнце, а частички (капли) размером порядка нескольких десятков миллимикрон и меньше могут под давлением света довольно быстро передвигаться и таким образом попадают в земную атмосферу.

Гипотеза переноса космической пыли под влиянием давления световых лучей на электрически заряженные частицы послужила, таким образом, С. Аррениусу для объяснения многих атмосферных явлений. Согласно воззрениям Аррениуса, малые по размерам частицы материи могут под влиянием давления лучей Солнца оставлять его атмосферу и переходить в межпланетное пространство, унося с собой и электрические заряды. Двигаясь по всем направлениям, поток катодных лучей, несущих отрицательный заряд, отклоняется магнитным полем Земли от своего прямолинейного пути и направляется к полюсам Земли. Таким образом, в верхних слоях атмосферы около полюсов создается концентрация отрицательного электричества. При известном напряжении происходит разряд по направлению магнитных силовых линий Земли, что сопровождается флуоресценцией газов

¹⁰ Эти данные смог уточнить выдающийся немецкий астроном, профессор Геттингенского университета, а затем директор обсерватории в Потсдаме Карл Шварцшильд (1873—1916). В 1901 г. он показал, что максимум отталкивания (в 18 раз более сильного, чем притяжение) достигается при диаметре частиц около $\frac{1}{3}$ длины волны (0,18 мкм). При дальнейшем уменьшении размеров частиц давление света опять быстро уменьшается, так что при диаметре частиц, равном 0,12 длины волны, или 0,07, оно опять равно силе притяжения [22].

в верхних слоях. Эти явления флуоресценции и образуют, по Аррениусу, то, что называется полярным сиянием¹¹.

Теория Аррениуса, основанная на применении светового давления для объяснения космических явлений, получила со стороны ученых высокую оценку и признание.

Академик А. Е. Ферсман отмечал: «Силы светового давления были выдвинуты как могучая космическая причина, после того как П. Лебедеву удалось экспериментально доказать отталкивающую силу лучеиспускающих тел. Световое давление ныне, после классических работ Аррениуса и Эддингтона¹², рассматривается как величайшая космическая сила, отталкивающая легкие атомы или противодействующая мировому тяготению» [25, с. 116].

С. Аррениус, проводя последовательно положение о количественной неизменности материи и энергии, пришел к выводу, что Вселенная, пространство и время бесконечны. Во Вселенной ни материя, ни энергия не теряются вследствие лучеиспускания. Горячие, сильно сгущенные звезды излучают энергию и материю, а холодные туманности ровно столько же поглощают. Но в результате этого произошло бы уравнивание температуры, что привело бы к полному прекращению движения, к состоянию покоя. После Р. Клаузиуса, утверждавшего, что «энергия Вселенной постоянна, энтропия Вселенной стремится к максимуму», многие физики разделяли эту точку зрения. Однако данная концепция оказалась несостоятельной: если принять, что Вселенная существует бесконечно долго, то это равновесие должно было бы давно уже наступить. Аррениус отвергал вывод Клаузиуса о том, что мир приближается к тепловой «смерти». Концепция Клаузиуса о «вырождении» энергии, по мнению Аррениуса, не может считаться правильной.

«... если бы Клаузиус был прав, — писал С. Аррениус, — такая „смерть тепла“ должна была бы наступить»

¹¹ Отметим, что впервые мысль об электрическом происхождении полярных сияний и свечения кометных хвостов высказал М. В. Ломоносов в 1753 г. в своем «Слове о явлениях воздушных, от электрической силы происходящих» [23, с. 15—99]. Как пишет сам ученый, «даются вполне приемлемые (если неудобно назвать их несомненными) объяснения внезапных холодов, сил молний, северных сияний, хвостов великолепных комет и т. д.» [24, с. 409].

¹² Артур Стенли Эддингтон (1882—1944), английский астрофизик и физик, член Лондонского королевского общества (1914). Иностраный член-корреспондент Академии наук СССР (с 1923 г.). — Ю. С.

пить уже в течение бесконечно долгих времен существования мира, чего на деле нет, или же мир существует не бесконечно долгое время, но имел свое начало. Это, однако, противоречит первой части положения Клаузиуса, именно, что мировая энергия должна была бы возникнуть в момент творения. Это для нас совершенно непостижимо» [13, с. 164—165].

9 сентября 1911 г. на Первом конгрессе монистов в Гамбурге С. Аррениус произнес возвышенную, поэтическую речь «Вселенная», в которой подчеркивал ошибочность представления о тепловой смерти и конечности Вселенной. Как убежденный материалист Аррениус говорил, что Вселенная будет развиваться бесконечно во времени и пространстве: «Из туманностей рождаются звезды, звезды же, отчасти, снова превращаются в туманности. Развитие, таким образом, не идет в одном направлении < . . . > Мне думается, что физики должны подчиниться этому требованию логики, если они вообще желают удержать учение о вечности материи и энергии» [26, с. 15].

Переход от состояния туманностей к стадии Солнца и обратно происходит равномерно, ритмически в течение необозримых эпох. Согласно гипотезе Аррениуса, угасшее некогда Солнце, после периода покоя, превосходящего по времени в миллионы раз период его излучения, может быть возвращено опять посредством столкновения с другими небесными телами к новому периоду развития сначала в состояние туманности, а затем Солнца. «Если же этот процесс может повторяться произвольное число раз, то наша потребность представлять себе систему мира существующей в неизмеримости времен вечно будет удовлетворена» [9, с. 238].

По поводу космогонической теории С. Аррениуса известный французский ученый А. Пуанкаре писал: «Одна из самых последних и, безусловно, самых оригинальных космогонических теорий — это теория Сванте Аррениуса < . . . >. Мир Аррениуса не только бесконечен в пространстве, но и вечен во времени. В этом именно пункте его концепции, отмеченные печатью гениальности, представляются мне крайне плодотворными, какие бы они ни вызвали возражения. Вселенная представляется здесь как колоссальная термическая машина, функционирующая между нагревателем и охладителем» [27, с. 22, 24].

В 1915 г. С. Аррениус, обработав новые, касающиеся космогонии, вопросы, подготовил к изданию новую книгу

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

КНИГА 10

СВАНТЕ АРРЕНИУС

ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ
ПЛАНЕТ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА-ПЕТРОГРАД

1923

Титульный лист книги С. Аррениуса «Жизненный путь планет» (1923)

«Жизненный путь планет»¹³. Редактор русского перевода В. А. Костицын отмечал: «Книга написана образно, ярко и со знанием дела, и даже там, где читатель не соглашается с автором, он не может остаться равнодушным к оригинальности его мыслей и широте размаха» [15, с. V].

Интерес к космогоническим проблемам к концу второго десятилетия XX в. нарастал crescendo. Многие астрономы, физики и химики активно обсуждали фундаментальную проблему, связанную с выяснением причин бес-

¹³ Эта книга была переведена на английский (1918), немецкий (1919), французский (1921) языки. В 1923 г. в серии «Современные проблемы естествознания» вышел ее русский перевод [15].

С. АРРЕНИУС

ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ И КОСМИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Лекции, читанные в Сорбонне

Перевод В. А. Уиковской

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х.
ЛЕНИНГРАД
1925

**Титульный лист книги С. Аррениуса
«Проблемы физической и космической химии» (1925)**

прерывного излучения Солнцем огромного количества тепла. Они пытались ответить на вопрос, откуда Солнце, как «огромный склад тепла», черпает свою энергию. Большое внимание этому вопросу уделил и С. Аррениус. Еще в 1903 г. он выдвинул гипотезу о существовании в очень сжатых недрах Солнца химических соединений с огромной энергией, превосходящей в тысячи раз энергию соединений, известных на Земле. Но в дальнейшем Аррениус отказался от этой гипотезы, не найдя для нее «основательных точек опоры».

Открытие явления радиоактивности и новейшие успехи ядерной физики позволили выявить главный источник энергии Солнца.

В 1912 г. на Съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Мюнстере В. Нернст выступил с докладом «К новому развитию термодинамики», в котором обратил внимание на радиоактивность как источник энергии, определяющий жизнь мироздания.

«Открытие радиоактивного распада элементов, — говорил В. Нернст, — познакомило нас с источником энергии такого могущества, о котором мы ранее не имели никакого представления. . . внутри атомов всех элементов скоплены запасы энергии, в сравнении с которыми тепловые запасы, т. е. кинетическая энергия атомов и стоящая в связи с нею потенциальная энергия их, равно как и всякая химическая энергия, представляются исчезающе малыми» [2, с. 8].

В 1919—1921 гг. выдвигается идея, согласно которой энергия звезд обусловлена термоядерными реакциями синтеза гелия из водорода. «Эта идея, — писал С. Аррениус, — была развита Perrin'ом в 1919 г. и после него Eddington'ом (1920) и Nernst'ом (1921), независимо друг от друга, для объяснения чудодейственных потерь солнца в течение почти неограниченного времени < . . . »

Если мы теперь положим, что конденсация атомов водорода в более тяжелые атомы есть главный источник огромной энергии звезд, то мы придем к признанию, что неправильные туманности представляют первичную материю, исходя из которой развиваются звезды»¹⁴ [28, с. 77, 84].

Выяснение этой кардинальной проблемы имело первостепенное значение для новой космологии, основанной на атомной физике.

Теперь мы обращаемся к работам С. Аррениуса по космогонии, в которых ученый развивал мысль о вечном и изначальном существовании жизни.

Распространение жизни в мировом пространстве

Первоначально, когда по данным химического анализа метеоритов, а затем с помощью спектрального анализа было доказано, что наша Земля — лишь одна из планет

¹⁴ Последующие исследования Х. А. Бете (Лауреат Нобелевской премии 1967 г.) подтвердили и конкретизировали эту точку зрения на источник энергии солнечного излучения. Открыты циклы термоядерных реакций, являющихся источником энергии звезд и Солнца. Выделяющееся количество энергии поддерживает постоянную солнечную температуру и компенсирует солнечное излучение в течение многих миллиардов лет. — Ю. С.

Солнечной системы и аналогична остальным по химическому и физическому составу, неизбежно возник вопрос о всеобщности органической жизни. Ведь не может быть, чтобы лишь на одной планете развилась органическая и затем и сознательная жизнь, а все остальные планеты оказались не способными к этому. Если это так, то нельзя отвергать предположение, что где-то во Вселенной на какой-либо звезде в результате длительной эволюции могут возникнуть условия для существования и развития органической жизни. Так, видимо, рассуждал С. Аррениус, любясь небом, усеянным мириадами звезд.

В своей книге «Образование миров» он не без вдохновения писал: «Трудно найти более возвышенное зрелище, чем вид небесного свода в безоблачную ночь, когда на небосклоне сверкают тысячи звезд. И в то время, как мысль уносится в безграничную даль, к сияющим огонькам, совершенно невольно является вопрос, нет ли и там, далеко, планет, похожих на нашу, где существовала бы органическая жизнь» [13, с. 33].

С. Аррениус был энергичным поборником идеи так называемой панспермии (греч. *pan* все + *sperma* семя) — учения, согласно которому жизнь не «возникала» в определенный момент на Земле, а уже существовала задолго до того, как Земля могла приютить живые существа.

«До сих пор верили вообще, — писал С. Аррениус, — что жизнь возникла из неорганической материи в силу так называемого процесса „самозарождения“. Но, подобно тому, как мечта о самозарождении энергии — „*perpetuum mobile*« — должна была совершенно отступить перед отрицательными результатами опыта в этом направлении, так же вероятно, что разносторонний опыт по отношению невозможности в действительности наблюдать самозарождение жизни приведет нас к тому взгляду, что подобное самозарождение совершенно невозможно. Чтобы понять возможность возникновения жизни на планетах, приходится прибегнуть к учению о панспермии¹⁵; я придаю этому учению форму, соответствующую современному состоянию науки, скомбинировав его с учением о давлении лучей» [13, с. III—IV].

¹⁵ Учение о панспермии вызвало критику как с научной, так и с методологической стороны. Противники его придерживались мнения, что, отрицая первичное зарождение, возникновение органического вещества из неорганического, можно дойти и до признания чуда. Но чуда С. Аррениус не признавал, ибо считал, что если вечна материя, то вечна и жизнь. — Ю. С.

С. Аррениусу были известны представления немецкого физика Г. Э. Рихтера, в 1865 г. выдвинувшего идею о существовании в бесконечном мировом пространстве органических зародышей, которые с помощью метеоритов могут переноситься на любые расстояния, попадать на небесные тела и в случае благоприятных условий могут начать размножаться. В 1868 г. Ю. Либих поддержал эту идею, а затем в лице выдающихся физиков Г. Гельмгольца и В. Томсона (лорда Кельвина) эта идея нашла убежденных единомышленников. Но химический анализ состава метеоритов в то время не дал положительного ответа на вопрос, заключены ли в метеоритах зародыши жизни (космозии) ¹⁶.

Иную, не метеоритную, гипотезу о механизме переноса зародышей жизни, выдвинул С. Аррениус. Согласно его взглядам, простейшие формы жизни, микроскопические споры и зародыши, могут с обитаемых планет разноситься силой светового давления в мировом пространстве и попадать на достаточно охлажденные и приспособленные для развития организмов, но еще не обитаемые планеты. По мнению ученого, низкая температура мирового пространства может влиять при этом на жизнь очень благотворно, ибо она способствует сохранению зародышей во время их далеких «странствований». При этом он ссылается на опыты со спорами бактерий, проведенные в 1906 г. в Дженнеровском институте в Лондоне. Было доказано, что споры бактерий, которые в течение 20 часов находились при температуре -252°C (в жидком водороде), не потеряли своей способности к размножению ¹⁷. Все эти

¹⁶ В 1986 г. сотрудники Калифорнийского технологического института и Аризонского университета, подвергнув анализу химический состав метеорита, упавшего в 1969 г. на территорию Австралии, обнаружили в его составе аминокислоты, в которых было найдено необычайно высокое содержание дейтерия. Исходя из того, что этот тяжелый изотоп водорода крайне редко встречается на Земле, но был обнаружен в больших количествах в газовых облаках, наблюдаемых астрономами в межзвездном пространстве, ученые пришли к выводу, что аминокислоты или их составляющие были занесены на Землю из-за пределов Солнечной системы.

¹⁷ Современные исследователи (М. Гринберг и П. Вебер, Голландия) экспериментально установили, что выживаемость спор при 10 К оказалась лучшей, чем при комнатной температуре. Ученые заморозили на спорах смесь воды, метана, аммиака и оксида углерода. При этом вокруг спор образовались тонкие оболочки, которые оказались вполне надежной защитой: они поглощали большую долю ультрафиолетового излучения. Чувствительность



Сванте Аррениус в последние годы жизни

данные позволили Аррениусу прийти к заключению, что «жизнь может целую вечность переноситься с одной солнечной системы на другую или с планеты на планету внутри той же самой солнечной системы. . .

. . . все органические существа во всем мире родственны между собою и состоят из клеточек, которые образованы из соединений углерода, водорода, кислорода и азота. Фантазии насчет других миров, населенных живыми существами, в составе которых углерод был заменен, например, кремнием или титаном, относятся к области невероятного. Жизнь на других обитаемых мирах протекает, вероятно, в формах, которые весьма родственны формам жизни на Земле» [13, с. 196]. Ни время, ни холод, ни ультрафиолетовые лучи не могут лишить зародыши их спо-

спор к его поражающему действию снижалась примерно в 10 раз. В итоге голландские исследователи пришли к выводу, что некоторые споры, по-видимому, сохраняют жизнеспособность даже после странствий в космосе от 4,5 до 45 миллионов лет. Такой срок вполне достаточен, чтобы жизнь была перенесена с одной планетной системы на другую.

способности к эволюции, и они являются сестрами жизни во Вселенной.

Современники высоко оценили эту «великую мысль Аррениуса». Так, Ж. Леб писал: «Будущая биология сохранит эту мысль как одну из самых плодотворных идей, которыми она когда-либо обогащалась» [29, с. 25].

Представления С. Аррениуса о вечности жизни во Вселенной разделял и академик В. И. Вернадский. Перед ним, как и перед Аррениусом, рисовалась такая же картина Вселенной, где „носятся“ зародыши микроорганизмов, и, найдя на какой-нибудь планете подходящие условия, они „колонизируют“ ее, и там начинается их эволюция.

В настоящее время все чаще и чаще идеи С. Аррениуса о вечности жизни находят подтверждение в работах современных исследователей [30].

Сторонником гипотезы о том, что жизнь на Земле была занесена из космоса, выступает, например, английский астрофизик Фред Хойл. Данные, которые принесли «из глубин Вселенной» «Вега-1» и «Вега-2» и «Джотто», подтверждают образование в атмосфере кометы Галлея формальдегида и его полимеров. По мнению К. Б. Космовичи, Ф. Хойла и Н. Ч. Викрамасингха, кометы не только могут импортировать на Землю органические вещества, содержащиеся в кометных ядрах, но являются также и „разносчиками“ бактерий (см. [31, с. 119—135]).

Итак, в чем же заключается заслуга С. Аррениуса в развитии космологии? Прежде всего в том, что он один из первых указал на необходимость тесного союза астрономических, физических и химических знаний для познания процессов, происходящих в Космосе. Продемонстрировав плодотворность использования методов и теорий физики и физической химии в решении астрономических проблем, он убедительно показал значение взаимодействия астрономии с физикой и химией, необходимого для прогресса естественнонаучных знаний¹⁸.

В историю космической физики С. Аррениус вошел как ученый, который впервые как бы вырвал космогонию из узкого круга исключительно механических сил, сил

¹⁸ Эти представления нашли яркого сторонника в лице К. Шварцшильда. 26 июня 1913 г. в Берлинской Академии наук он выступил с докладом, в котором особое внимание обратил на полезное сотрудничество астрономии с математикой, физикой и химией.

гравитации, и блестяще развил идею о том, что бесконечная эволюция Вселенной обусловлена физическими (и физико-химическими) процессами, а не только механическими.

Как автор многочисленных увлекательных книг и статей по космологии, С. Аррениус многое сделал для утверждения материалистического мировоззрения в той области знаний, где божественное начало занимало господствующее положение.

С. Аррениус был одним из первых, кто начал успешно строить мост, соединяющий земные процессы с процессами, происходящими в Космосе. Он был пионером и инициатором исследований в тех направлениях, которые в настоящее время привлекают к себе пристальное внимание ученых.

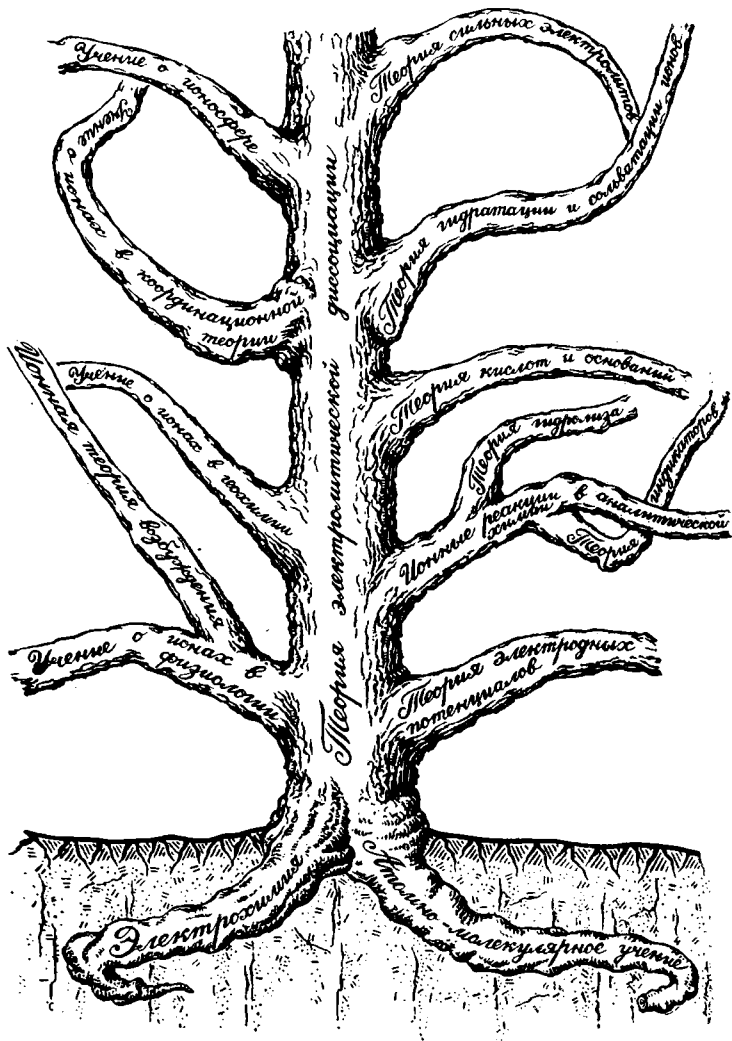
Заключение

В наше стремительное время, наполненное большими и малыми событиями, наука, которой посвятил свою жизнь выдающийся шведский ученый, от своих классических начал продвинулась далеко вперед. Информация об успехах современного научно-технического прогресса постоянно расширяется. Но устремленность вперед, однако, не исключает взгляда в прошлое.

Интерес к прошлому науки обусловлен многими причинами. Одна из них — нравственный урок, исходящий от творцов нового знания. В индивидуальных ярких личностях, создавших новое в науке и утвердивших в борьбе свои научные открытия, заключена огромная притягательная сила для молодого ученого, жаждущего свершить в науке нечто подобное.

Сванте Аррениус принадлежит к тем ученым, научные свершения которых не только остаются «зацементированным» фундаментом классического естествознания, но и продолжают жить в современной науке. Теория электролитической диссоциации Аррениуса, объяснив природу электролитных систем и утвердив представление о ионном состоянии материи, вошла составной частью в современную научную картину мира. Она распространила свое влияние на различные области естествознания и многое здесь объяснила.

На благодатной почве, питаемой «соками» теории электролитической диссоциации, выросло целое «дерево» науки с пышной кроной ветвей, символизирующих новые современные научные направления. Среди них теория электролитных систем во всем их многообразии, химическая физика, вооруженная теорией Аррениуса и его законами, управляющими процессами химических превращений. К «старым» космогоническим идеям ученого вновь обращаются современные исследователи при изучении проблемы происхождения жизни на Земле. Имя Сванте Аррениуса навсегда сохранится в истории космической физики и иммунохимии, у истоков которых он высказал ряд положений, стимулировавших научные исследования в этих направлениях. В наше время линия развития, идущая



«Древо» науки, выросшее на почве теории электролитической диссоциации

щая по цепи Аррениус—Вернадский—Чижевский, приобрела глобальное значение при решении экологических и космических проблем.

Многие работы ученого освещены основной идеей: изучение различных естественнонаучных проблем с помощью теорий и методов физической химии. Физическая химия в руках Аррениуса стала своеобразным прожектором, который мог ярко освещать различные «темные» области естествознания.

Анализ библиографии трудов С. Аррениуса показывает, что перед нами ученый-Естествоиспытатель, с широким диапазоном научных интересов. Перед нами — ученый-Просветитель, книги которого, особенно по космической физике, издавались большими тиражами и переводились на различные языки. По свидетельству многих ученых, книги Аррениуса стали для них настольными. Не все, что сделал ученый, вошло в золотой фонд науки. Но главное достижение Аррениуса — создание теории электролитической диссоциации — остается незыблемым в современной науке.

1. Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус: Жизнь и деятельность. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1980. 319 с. (Науч.-биогр. сер.).
2. Riesenfeld E. H. Svante Arrhenius. Leipzig, 1931. 110 S.
3. Менделеев Д. И. Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1949. Т. 15. 646 с.
4. Arrhenius S. Aus meiner Jugendzeit. Leipzig, 1913. 18 S.
5. Менделеев Д. И. Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1948. Т. 8. 664 с.
6. Вальден П. И. Теории растворов в их исторической последовательности. Пг.: НХТИ, 1921. 197 с.
7. Arrhenius S. Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. Leipzig, 1907. 153 S. (Ostwald's Klassiker; N 160).
8. Яффе Б. Сванте Аррениус и его научные друзья // Химия в шк. 1939. № 1. С. 38—47.
9. Arrhenius S. Ein Beitrag zur Geschichte der Dissoziationstheorie // Ztschr. Elektrochem. 1904. Jg. 10, N 8. S. 109—111.
10. Архив С. Аррениуса. Рукописный отдел библиотеки Шведской Академии наук.
11. Родный Н. И., Соловьев Ю. И. Вильгельм Оствальд, 1853—1932. М.: Наука, 1969. 375 с. (Науч.-биогр. сер.).
12. Aus dem wissenschaftlichen Briefwechsel Wilhelm Ostwald. В.: Akad.-Verl., 1969. Т. 2. XXI+378 S.
13. Arrhenius S. Ueber die Gültigkeit der Clausius—Williamson'schen Hypothese: Beleuchtung einiger von Hrn. Dr. Hans Jahn gemachten Einwürfe // Berichte. 1884. Bd. 17. S. 49—52.
14. Ostwald W. Lebenslinien: Eine Selbstbiographie. В., 1926. Bd. 1. 286 S.
15. Ostwald W. Notiz über das elektrische Leitvermögen der Säuren // J. prakt. Chem. Ser. 2. 1884. Bd. 30. S. 93.
- 15а. Оствальд В. Эволюция основных проблем химии. М., 1909. X+232+VIII с.
16. Соловьев Ю. И. Письма Сванте Аррениуса П. И. Вальдену // Вопр. истории естествознания и техники. 1956. Вып. 6. С. 259—263.
17. Соловьев Ю. И. Из истории физической химии (В. Нернст и его труды) // Тр. Ин-та истории естествознания и техники. 1961. Т. 35. С. 3—38.
18. Полак Л. С. Людвиг Больцман. М.: Наука, 1987. 207 с. (Науч.-биогр. сер.).
19. Cohen E. Jacobus Henricus van't Hoff: Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912. XV+638 S.
20. Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И. Вант-Гофф. М.: Наука, 1977. 270 с. (Науч.-биогр. сер.).

21. *Planck M.* Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie // Wied. Ann. 1887. Bd. 30. S. 562—582; Bd. 31. S. 189—203; Bd. 32. S. 462—503.
22. *Planck M.* Über die molekulare Konstitution verdünnter Lösungen // Ztschr. phys. Chem. 1887. Bd. 1. S. 580—582.
23. *Кляус Е. М., Франкфурт У. И.* Макс Планк. М.: Наука, 1980. 391 с. (Науч.-биогр. сер.).
- 23а. *Капустинский А. Ф.* Макс Планк как термодинамик и физико-химик // Макс Планк, 1858—1958. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 109—125.
- 23б. *Соловьев Ю. И.* Макс Планк как физико-химик // Планк М. Избр. тр. М.: Наука, 1975. С. 745—753. (Классики науки).
24. *Planck M.* Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie // Ztschr. phys. Chem. 1891. Bd. 8. S. 647—656.
- 24а. *Planck M.* Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand // Ibid. 1892. Bd. 9. S. 636—637.
25. *Arrhenius S.* Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das van't Hoff'sche Gesetz // Ibid. S. 330—334.
26. *Кравец Т. П.* От Ньютона до Вавилова. Л.: Наука, 1967. 445 с.
27. *Planck M.* Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen // Wied. Ann. 1888. Bd. 34. S. 139—154.
28. *Ostwald W.* Zur Theorie der Lösungen // Ztschr. phys. Chem. 1888. Bd. 2. S. 36—37.
29. *Ostwald W.* Elektrochemische Studien. Zweite Abhandlung. Das Verdünnungsgesetz // J. prakt. Chem. 1885. Bd. 31. S. 433—462.
30. *Arrhenius S.* Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren // Ztschr. phys. Chem. 1889. Bd. 4. S. 226—248.
31. *Центнершвер М.* Очерки по истории химии. Одесса: Матезис, 1912. XVI+318 с. — То же. 2-е изд. Л.: Химтехиздат, 1927. 328 с.
32. *Соловьев Ю. И., Каблукова М. И., Колесников Е. В.* Иван Алексеевич Каблуков. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 211 с.
33. *Фигуровский Н. А., Романьков Ю. И.* Владимир Александрович Кистяковский. М.: Наука, 1967. 136 с. (Науч.-биогр. сер.).
34. *Каблуков И. А.* С. Аррениус и его теория электролитической диссоциации // Успехи физ. наук. 1928. Т. 8, вып. 4. С. 427—440.
35. *Каблуков И. А.* Исторический обзор развития учения о неводных растворах // Сб. тр. Первой Всесоюзной конф. по невод. растворам. Киев: Изд-во АН УССР, 1935. С. 13—29.
36. *Kablukoff I.* Über die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln // Ztschr. phys. Chem. 1889. Bd. 4. S. 429—434.
37. *Вокер Д.* Введение в физическую химию. Одесса: Матезис, 1915.
38. *Соминский М. С.* Александр Григорьевич Столетов. Л.: Наука, 1970. 351 с.
39. *Arrhenius S.* Electrolytic dissociation versus hydration // Phil. Mag. Ser. 5. 1889. Vol. 28, N 170. P. 30—38.
40. *Ostwald W.* Altes und Neues in der Chemie // Ostwald W. Abhandlungen und Vorträge. Leipzig, 1904. S. 13—33.
41. *Arrhenius S.* Richard Abegg // Ztschr. Elektrochem. 1910. Bd. 16, N 14. S. 554—557.
42. The modern theories of solution: Memoirs by Pfeffer, van't Hoff,

Arrhenius and Raoult // Transl. and ed. Harry C. Jones. N. Y., 1899.

43. Jones H. C. The elements of physical chemistry. N. Y., 1902. XI+565 p.
- 43a. Jones H. C. Introduction to physical chemistry. N. Y., 1910. 279 p.
44. Jones H. C. A new era in chemistry, some of the most important developments in general chemistry during the last quarter of a century. L., 1913. XII+326 p.
45. Соловьев Ю. И. Новые материалы о борьбе ведущих химиков и физиков с энергетическим учением Оствальда // Вопр. философии. 1963. Вып. 6. С. 87—96.
46. Зоммерфельд А. Пути познания в физике. М.: Наука, 1973. 318 с. (Популяр. произв. классиков естествознания).
47. Аррениус С. Теории химии: По лекциям, читанным в Калифорнийском ун-те в Беркли. СПб., 1907. XII+176 с.
- 47a. Фишер Э. Речь, посвященная памяти Вант-Гоффа // Вант-Гофф Я. Г., Мейергоффер В. и др. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей. Л.: ОНТИ—Химтеорет, 1936. С. XII—XXI.]
48. Nobel lectures. Chemistry, 1901—1921. Amsterdam etc.: Elsevier, 1966. XII+411 p.
49. Arrhenius S. Development of the theory of electrolytic dissociation // Nobel lectures. Chemistry, 1901—1921. Amsterdam etc.: Elsevier, 1966. P. 45—48; пер. на рус. яз.: Аррениус С. Теория электролитической диссоциации // Всеобщая история химии: История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981. С. 414—425.
50. Arrhenius S., Madsen T. Anwendung der physikalischen Chemie auf das Studium der Toxine und Antitoxine // Ztschr. phys. Chem. 1903. Bd. 44. S. 7—62.
51. Arrhenius S. Applications of physical chemistry to the doctrine of immunity: Antigens and antibodies // Proc. Roy. Inst. London, 1911. P. 210.
52. Аррениус С. Химия и современная жизнь. Л.: НХТИ, 1924. 252 с.
53. Diskussion // Ztschr. Elektrochem. 1904. Jg. 10, N 35. S. 661—679.
54. Mazumdar P. M. H. The antipen—antibody reaction and the physics and chemistry of life // Bull. Hist. Med. 1974. N 48. P. 1—21.
55. Publin L. P. Styles in scientific explanation: Paul Ehrlich and Svante Arrhenius in immunochemistry // J. Hist. Med. and Applied Sci. 1980. Vol. 35, N 4. P. 397—430.
56. Arrhenius S. Immunochemistry: The application of the principles of physical chemistry to the study of biological antibodies. N. Y., 1907.
57. Ostwald W. [Реф. кн. [56]] // Ztschr. phys. Chem. 1907. Bd. 60. S. 125—126.
58. Arrhenius S. Quantitative laws in biological chemistry. N. Y.; L., 1915.
59. Зильбер Л. А. Основы иммунитета. М.: Медгиз, 1948. 495 с.
60. Бойд В. Основы иммунологии. М.: Изд-во иностр. лит. 1949. 472 с.
- 60a. Семенов Н. Н. Наука и общество: Статьи и речи. М.: Наука, 1973. 479 с.

61. Архив АН СССР. Ф. 474. Оп. 3. № 174. Л. 3.
62. *Аррениус С.* Количественные законы в биологической химии // Пер. с англ. П. П. Павлова; Предисл. Н. К. Кольцова. М.; Л.: Госиздат, 1925. IX+123 с.
63. *Arrhenius S.* Die Gesetze der Verdauung und Resorption: Nach Versuchen von Herrn E. S. London // *Ztschr. physiol. Chem.* 1909. Bd. 63. S. 323.
- 63а. *Баумгарт К.* Первый Менделеевский съезд // *ЖРФХО. Физ. отд.* 1908. Т. 40, вып. 2, отд. 2. С. 60—70.
64. Архив АН СССР. Ф. 343. Оп. 1. № 69. Л. 18—20.
65. *Ostwald W.* Svante August Arrhenius // *Ztschr. phys. Chem.* 1909. Bd. 69. S. V—XX.
66. Svante Arrhenius. Nur Feier des 25-jährigen Bestandes seiner Theorie der elektrolytischen Dissoziation gewidmet von seinen Freunden und Schülern // *Ztschr. phys. Chem.: Jubelbd.* II. 1910. Bd. 70.
67. Архив АН СССР. Ф. 474. Оп. 3. № 32.
68. Протокол заседания Отделения химии // *ЖРФХО. Ч. хим.* 1909. Т. 41, вып. 7. С. 1130—1132.
69. *ЖРФХО. Физ. отд.* 1910. Т. 42, вып. 5. С. 248—249.
70. *Фабрикант В.* Работы П. Н. Лебедева по световому давлению // *Успехи физ. наук.* 1950. Т. 42, вып. 2. С. 282—310.
71. *Лазарев П. П.* П. Н. Лебедев: Биография // *Лазарев П. П. Очерки истории русской науки.* М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 136—148. (Итоги и пробл. соврем. науки).
72. *Умов Н. А.* Собр. соч. М., 1916. Т. 3. Речи и статьи общего содержания. XVI+666 с.
73. Архив АН СССР. Ф. 293. Оп. 3. № 5.
74. *Лазарев П. П.* Воспоминания о П. Н. Лебедеве // *Лазарев П. П. Соч.* М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1957. Т. 1. С. 740—755.
75. Научное наследство. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. Т. 1. 835 с. (Естественнонауч. сер.).
76. Архив АН СССР. Ф. 459. Оп. 4А. № 8.
77. *Ягодинский В. Н.* Александр Леонидович Чижевский. М.: Наука, 1987. 317 с. (Науч.-биогр. сер.).
- 77а. Архив АН СССР. Ф. 610. Оп. 3. № 112. Л. 2.
78. *Arrhenius S.* The molecular theory [Report] // *Amer. Chem. J.* 1912. Vol. 48, N 6. P. 536—546.
79. *Arrhenius S.* Theories of solutions: Silliman lectures. New Haven, 1912. 247 p.
80. *Arrhenius S.* Electrolytic dissociation // *J. Amer. Chem. Soc.* 1912. Vol. 34, N 4. P. 353—364.
81. *Arrhenius S.* The theory of electrolytic dissociation: Faraday lecture // *J. Chem. Soc. London.* 1914. Vol. 105, pt II. P. 1414.
82. *Trans. Faraday Soc.* 1907. Vol. 1. P. 197.
83. *Armstrong H.* The nature of ionisation-ionomania // *Chem. News.* 1907. Vol. 96. P. 98.
84. Архив АН СССР. Ф. 725. Оп. 3. № 9.
85. *Зягинцев О. Е., Соловьев Ю. И., Старосельский П. И.* Лев Александрович Чугаев. М.: Наука, 1965. 198 с. (Науч.-биогр. сер.).
86. *Arrhenius S.* Die Chemie und das moderne Leben. Leipzig, 1922. XII+373 S.
87. *Аррениус С.* Великая проблема энергии // *Наука и техника.* 1922. № 1. С. 8—12.
88. *Вальден П. И.* Наука и жизнь. Пг.: НХТИ, 1922. Ч. 1. 112 с.

89. Arrhenius S. Världarnas Utveckling. Stockholm, 1924.
90. [J. W.] Svante August Arrhenius. 1859—1927 // Proc. Roy. Soc. London. A. 1928. Vol. 119, N 783. P. IX—XIX.

Глава вторая

1. Arrhenius S. Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. Leipzig, 1907. 153 S. (Ostwald's Klassiker; N 160).
2. Arrhenius S. Electrolytic dissociation // J. Amer. Chem. Soc. 1912. Vol. 34, N 4. P. 353—364.
3. Ostwald W. Über Apparate zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten // Ztschr. phys. Chem. 1888. Bd. 2. S. 562—567.
4. Cohen E. Jacobus Henricus Van't Hoff: Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912. 638 S.
5. Vant-Hoff H. Etudes de dynamique chimique. Amsterdam, 1884. 215 p.; пер. на рус. яз.: Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике // Пер. с фр. под ред. Н. Н. Семенова, М. А. Блох, Ю. Б. Харитона. Л.: ОНТИ, 1936. 178 с.; — То же // Вант-Гофф Я. Г. Избранные труды по химии. М.: Наука, 1984. С. 10—135. (Классики науки).
6. Вант-Гофф Я. Г. Избранные труды по химии. М.: Наука, 1984. 541 с. (Классики науки).
7. Aus dem wissenschaftlichen Briefwechsel Wilhelm Ostwald. B.: Akad.-Verl., 1969. Bd. 2. 378 S.
8. Arrhenius S. Aus meiner Jugendzeit. Leipzig, 1913. 18 S.
9. Bredig G. J. H. Van't Hoff // Ztschr. angew. Chem. 1911. Bd. 24. S. 1074.
10. Рауль Ф. Определение частичного веса при помощи эбулиоскопии и криоскопии: Речь, произнесенная перед Парижским хим. об-вом. // ЖРФХО. 1894. Т. 26, вып. 9, отд. 2. С. 153—170.
11. Аррениус С. Проблемы физической и космической химии: Лекции, читанные в Сорбонне / Пер. В. А. Унковой. Л.: НХТИ, 1925. 93 с.
12. Arrhenius S. Verschiedene Briefe an die englische «Electrolysis Commission». L.: Brit. Assoc. Comm. Electrolysis circ., 1887. May.
13. Arrhenius S. Über die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen // Bihang. 1887. Bd. 13, Afd. 1, N 5. — Idem. // Ztschr. phys. Chem. 1887. Bd. 1. S. 285—298.
14. Arrhenius S. Försök att beräkna dissociation (aktivitetskoeficienten) hos i vatten lösta kroppar // Öfversigt. 1887. N 6. S. 404—414.
15. Arrhenius S. Über additive Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen // Ibid. N 9. S. 561—575.
16. Arrhenius S. Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe // Ztschr. phys. Chem. 1887. Bd. 1. S. 631—648.
17. Arrhenius S. Theorie des isohydrischen Lösungen // Ibid. 1888. Bd. 2. S. 284—295.
18. Гесс Г. И. Термохимические исследования. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 204 с. (Классики науки).
19. Вант-Гофф Я. Г. Роль осмотического давления в аналогии между растворами и газами // Вант-Гофф Я. Г. Избранные работы по химии. М.: Наука, 1984. С. 212—237.
20. Оствальд В. О растворах // ЖРФХО. 1889. Т. 21, вып. 1, отд. 2. С. 1—14.

1. *Аррениус С.* Теория химии. СПб., 1907. XII+176 с.
2. *Страдынь Я. П.* Теодор Гротгус. М.: Наука, 1966. 184 с. (Науч.-биогр. сер.).
3. *Гротгус Т.* О разложении посредством гальванического электричества воды и растворенных в ней веществ (1805) // Петров В. В., Гротгус Т., Рейс Ф. Ф., Страхов П. И., Болотов А. Д., Телепнев В. Д. Избранные труды по электричеству. М.: Гостехиздат, 1956. С. 143—157.
- 3а. *Соловьев Ю. И. Т.* Гротгус и его теория электролиза // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29, № 11. С. 2097—2104.
4. *Дэви Г.* О некоторых химических действиях электричества / Пер., биогр. очерк и примеч. А. Н. Фрумкина. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1933. 160 с. (Классики естествознания).
5. *Arrhenius S.* Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. Leipzig, 1907. 153 S. (Ostwald's Klassiker; N 160).
6. *Williamson A. W.* Ueber die Theorie der Aetherbildung // Ann. Chem. und Pharm. 1851. Bd. 77. S. 37—49.
7. *Williamson A. W.* On the constitution of salts // J. Chem. Soc. London. 1851. Vol. 4. P. 350—355.
8. *Clausius R.* Über die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten // Pogg. Ann. 1857. Bd. 101, N 7. S. 338. — Idem // *Clausius R.* Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig, 1864. S. 202—221.
9. *Arrhenius S.* Ueber die Gültigkeit der Clausius—Williamson'schen Hypothese: Beleuchtung einiger von Hrn. Dr. Hans Jahr gemachten Einwurfe // Berichte. 1884. Bd. 17. S. 49—52.
10. *Hittorf W.* Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. Abhandlungen (1853—1859). Leipzig. Bd. 1. 1902. 115 S. Bd. 2. 1904. 141 S. (Ostwald's Klassiker; N 21, 23).
11. *Helmholtz H.* Bewegungsströme am polaris. Pt // Wied. Ann. 1880. Bd. 11. S. 737—758.
12. *Колли Р.* О существовании пондеро-электрокинетической части энергии электромагнитного поля // ЖРФХО. 1881. Т. 13, вып. 5, физ. отд., отд. 1. С. 259—263.
13. *Каандер Н.* К вопросу о скорости химических реакций // Там же. Вып. 4, отд. 1. С. 246—268; Вып. 5, отд. 1. С. 331—343; Вып. 7, отд. 1. С. 457—479. [Реф. ст.: Berichte. 1881. Bd. 14. S. 2053—2058; 2676—2778.]
14. *Бекетов Н. Н.* Физическая химия и Русское химическое общество // Русское химическое общество. XXV (1868—1893). СПб., 1894. С. 16—26.
15. Протоколы заседания отделения химии // ЖРФХО. 1885. Т. 17, вып. 2. С. 98.
16. *Roth F.* [Referat] // Wied. Ann. Beil. 1882. Bd. 6. S. 317—318. [Ref. ad op.: *Kajander N.* Zur Frage über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (см. [13]).]
17. Aus dem wissenschaftlichen Briefwechsel Wilhelm Ostwald. В., 1969. Bd. 2.
18. *Bartoli A.* Über die Konstitution der Elektrolyte und über die Veränderlichkeit ihrer spezifischen Wärme mit der wechselnden Temperatur [Referat] // Ztschr. phys. Chem. 1894. Bd. 14. S. 558—562.
19. *Lenz R.* Über das galvanische Leitungsvermögen alkoholischer

- Lösungen // *Mém. Acad. sci. St-Petersbourg. Ser. 7. 1882. Vol. 30, N 9.*
20. *Raoult F.* // *Ann. chim. phys. Ser. 6. 1885. Vol. 4. P. 427; цит. по [53, с. 116].*
 21. *Вант-Гофф Я. Г.* Лекция, посвященная памяти Рауля // *Вант-Гофф Я. Г. Избранные труды по химии. М.: Наука, 1984. С. 434—446. (Классики науки).*
 22. *Arrhenius S.* Ein Beitrag zur Geschichte der Dissoziationstheorie // *Ztschr. Elektrochem. 1904. Jg. 10, N 8. S. 109—111.*
 23. *Ostwald W.* Lebenslinien: Eine Selbstbiographie. В., 1926. Bd. 1. 286 S.
 24. *Fitzpatrick T. C.* On the action of the solvent on electrolytic conduction // *Phil. Mag. 1887. Nov. P. 390.*
 25. *Дюгем П.* Физическая теория: Ее цель и строение. СПб., 1910. 326 с.
 26. *Мейер Л.* Основания теоретической химии. СПб., 1894. VII+258 с.
 - 26а. Архив АН СССР. Ф. 342. Оп. 1. Дело 10а. С. 10.
 27. *Arrhenius S.* Aus meiner Jugendzeit. Leipzig, 1913. 18 S.
 28. *Оствальд В.* Основы физической химии. СПб., 1910. 243 с.
 29. *Arrhenius S.* Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Stoffe // *Ztschr. phys. Chem. 1887. Bd. 1. S. 639—648.*
 30. *Wiedemann E.* Über die Hypothese der Dissoziation der Salze in sehr verdünnten Lösungen // *Ibid. 1888. Bd. 2. S. 241—242.*
 31. *Traube I.* Ueber die Dissoziationshypothese von Arrhenius // *Berichte. 1890. Bd. 23. S. 3519—3530.*
 32. *Traube I.* Ueber die Assoziationshypothese in ihrer Beziehung zu den Theorien von Clausius und Van't Hoff // *Ibid. S. 3582—3589.*
 33. *Traube I.* Zur Dissoziationshypothese: Erwiderung an Hrn. Svante Arrhenius // *Ibid. 1891. Bd. 24. S. 737—745.*
 34. *Arrhenius S.* Bemerkungen zu Hrn. I. Traube's Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation // *Ibid. S. 224—231.*
 35. *Горстман А.* О теории растворов: Чтение в О-ве естеств. истории и медицины 4 марта 1892 г. СПб., 1893. 34 с.
 36. *Ostwald W.* Lehrbuch der allgemeinen Chemie: In 2 Bd. Leipzig, 1884—1887. — *Idem.* 2. Aufl. Leipzig, Bd. 1. 1891. 1163 S.; Bd. 2. 1893. 1104 S.
 37. *Nernst W.* Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. 15. Aufl. Stuttgart, 1926. XVI+927 S.
 38. *Ciamician G.* Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissoziation // *Ztschr. phys. Chem. 1909. Bd. 69. S. 96—101.*
 39. Протокол 28-го заседания физико-химической комиссии Императорского общества любителей естествознания, антропологии и пр. (28 сент. 1889 г.) // *ЖРФХО. 1889. Т. 21, вып. 9, отд. 2. С. 175—176.*
 40. *Менделеев Д. И.* Заметка о диссоциации растворенных веществ // Там же. Вып. 4, отд. 1. С. 198—202.
 41. *Arrhenius S.* Electrolytic dissociation versus hydration // *Phil. Mag. Ser. 5. 1889. Vol. 28, N 170. P. 30—36.*
 42. Архив С. Аррениуса. Рукописный отдел библиотеки Шведской Академии наук.
 43. *Менделеев Д. И.* Основы химии. 8-е изд. СПб., 1906. VIII+816 с.

44. Менделеев Д. И. Сочинения. Л.: ОНТИ—Химтеорет., 1937. Т. 4. 560 с.
45. Архив АН СССР. Ф. 474. Оп. 3. № 204. Л. 46.
46. Verhandlungen über die Theorie der Lösungen // Ztschr. phys. Chem. 1891. Bd. 7. S. 378—416.
47. Ostwald W. [Nachwort] // Ibid. S. 416—426.
48. Pickering S. U. The present of the hydrate theory of solution // Rep. Brit. Assoc. 1891. Vol. 60. P. 311—322.
49. Пиккеринг С. У. Настоящее положение гидратной теории растворов // ЖРФХО. 1890. Т. 22, вып. 9, отд. 2. С. 149—163.
50. Соловьев Ю. И., Петров Л. П. Вильям Рамзай. М.: Наука, 1971. 240 с. (Науч.-биограф. сер.).
51. Arrhenius S. Bemerkungen über einige, gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation erhobene Einwände // Berichte. 1891. Bd. 24. S. 2255—2264.
52. Dolby R. G. A. Debates over the theory of solution: A study of dissent in physical chemistry in the English speaking world in the late nineteenth and early twentieth centuries // Historical studies in the physical sciences. L., 1976. Vol. 7. P. 297—404.
53. Walker J. // Phil. Mag. 1891 6. Vol. 32. P. 355—365.
54. Кистяковский В. А. Разбор возражений на теорию электролитической диссоциации // ЖРФХО. 1902. Т. 34, вып. 1, отд. 2. С. 19—31; [Дискуссия] // Там же. С. 31—33.
55. Кистяковский В. А. Теория растворов в связи с современным учением о жидком состоянии вещества: Докл. на IV Менделеев. съезде (Москва, 21 сент. 1925 г.) // Архив АН СССР. Ф. 610. Оп. 1. № 21. Л. 14—15.
56. Bousfield W. R., Lowry T. M. The thermochemistry of electrolytes in relation to the hydrate theory of ionisation // Trans. Faraday Soc. 1907. Vol. 3. P. 123—139; Discussion. P. 158—163.
57. Dammer O. Handbuch der anorganischen Chemie. Stuttgart, 1892. Bd. I: Allgemeiner Teil von W. Nernst.
58. Вальден П. И. Теории растворов в их исторической последовательности. Пр.: НХТИ, 1921. 195 с.
59. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.

Глава четвертая

1. Nernst W. Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper: I. Theorie der Diffusion // Ztschr. phys. Chem. 1888. Bd. 2. S. 613—637.
2. Аррениус С. Теории химии. СПб., 1907. XII+176 с.
3. Nernst W. Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen // Ztschr. phys. Chem. 1889. Bd. 4. S. 129—181.
4. Планк М. Научная автобиография // Планк М. Избранные труды: Термодинамика, теория излучения и квантовая теория, теория относительности, статьи и речи. М.: Наука, 1975. С. 647—663. (Классики науки).
5. Planck M. // Wied. Ann. 1891. Bd. 44. S. 385—429; Пер. на рус. яз.: Планк М. Законы электрохимического равновесия // Планк М. Избранные труды. М.: Наука, 1975. С. 69—101. (Классики науки).
- 5а. Планк М. Воспоминания // Там же. С. 564—567.
6. Ostwald W. Lehrbuch der Elektrochemie von Svante Arrhenius // Ztschr. phys. Chem. 1902. Bd. 39. S. 511. (Bücherschau: Ref.).
7. Nernst W. Die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen // Berichte. 1897. Bd. 30. S. 1547—1563.

8. *Нернст В.* Электролитическое разложение водных растворов // *ЖРФХО*. 1897. Т. 29, вып. 6, отд. 2. С. 169—182.
9. *Оствальд В.* Основные начала теоретической химии. М., 1891. 416+VI+III.
10. *Резерфорд Э., Лодж О., Эддингтон А.* Атомы, электроны, эфир / Пер. с англ. под ред. В. Я. Курбатова. Л.: НХТИ, 1924. 198 с.
11. *Abegg R., Bodländer G.* Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik // *Ztschr. anorg. Chem.* 1899. Bd. 20. S. 453—499.
12. *Абегг Р., Бодлендер Г.* Электросродство, новый принцип химической систематики // *ЖРФХО*. 1900. Т. 32, вып. 7, отд. 2. С. 119—143.
13. *Stark I.* Die Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome. Braunschweig, 1903; пер. на рус. яз.: *Штार्к И.* Диссоциация и превращение химических атомов. СПб., 1904.
14. *Ostwald W.* Die wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie. Leipzig, 1894.
15. *Оствальд В.* Научные основания аналитической химии / Пер. разреш. и доп. автором под ред. проф. П. Вальдена. Рига, 1896. [VI]+160 с.
16. *Nernst W.* Über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen // *Ztschr. phys. Chem.* 1889. Bd. 4. S. 372—383.
17. *Оствальд В.* Аналитическая химия. СПб., 1911. XVI+300 с.
18. *Ostwald W.* Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. Leipzig, 1891. Bd. 1. 1163 S.
19. *Залеский В. П.* Индикаторы ацидиметрии и алкалометрии с точки зрения электролитической диссоциации. М., 1905.
20. *Böttger W.* Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre. 1908.
21. *Тредвелл Ф.* Курс аналитической химии. Одесса. Т. 1. 1908. XVI+432 с.; Т. 2. 1911. VI+608 с.
22. *Аррениус С.* Химия и современная жизнь. Л.: НХТИ, 1924. 252 с.
23. *Nernst W.* Die elektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht // *Ztschr. phys. Chem.* 1894. Bd. 13. S. 531—536.
24. *Нернст В.* Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики. СПб., 1904. 619 с.
25. *Kablukoff I.* Über die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln // *Ztschr. phys. Chem.* 1889. Bd. 4. S. 429—434.
26. *Каблуков И.* Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии. М., 1891. 215 с.
27. Архив АН СССР. Ф. 417. Оп. 2. № 25. Л. 37.
28. *Ostwald W.* // *Ztschr. phys. Chem.* 1891. Bd. 8. S. 699. (Bücherschau: Ref.).
29. *Каблуков И. А.* Исторический обзор развития учения о неводных растворах // Сб. тр. Первой Всесоюз. конф. по невод. растворам. Киев: Изд-во АН УССР, 1935. С. 13—29.
30. *Соловьев Ю. И.* История учения о растворах. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 582 с.
31. *Ciamician G.* Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissoziation // *Ztschr. phys. Chem.* 1890. Bd. 6. S. 403—406.
32. *Кипнис А. Я., Явелов Б. Е.* Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс. Л.: Наука, 1985. 309 с. (Науч.-биограф. сер.).

33. Горстман А. О теории растворов. СПб., 1893. 34 с.
34. Соловьев Ю. И., Капустинская К. А. Из истории развития солевой теории растворов // Тр. Ин-та истории естествознания и техники. 1960. Т. 30. С. 48—70.
35. Jones H. C. A new era in chemistry, some of the most important developments in general chemistry during the last quarter of a century. L., 1913. XII+326 p.
36. Джонс Г. Основы физической химии. СПб., 1911. XII+646 с.
37. Werner A. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen // Ztschr. anorg. Chem. 1893. Bd. 3. S. 267—330.
38. Werner A., Miolati A. Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen // Ztschr. phys. Chem. 1893. Bd. 12. S. 35—55.
39. Werner A. On the constitution and configuration of higher-order compounds // Nobel lectures in chemistry, 1901—1921. Stockholm, 1966. P. 256—269.
40. Чугаев Л. А. О химическом строении комплексных соединений // Чугаев Л. А. Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. С. 216—338.
41. Аррениус С. Современная теория состава электролитических растворов. СПб., 1890. 60 с.
42. Kablukoff I. Über die elektrische Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln // Ztschr. phys. Chem. 1889. Bd. 4. S. 429—434.
43. Arrhenius S. Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters // Ibid. 1892. Bd. 9. S. 487—511.
44. Cohen E. Experimentaluntersuchung über die Dissoziation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen // Ibid. 1898. Bd. 25. S. 1—45.
45. Carrara G. Dissoziazion elettrolit in solventi diveri dell'acque. Padua, 1897. 8 p.
46. Зелинский Н., Крапивин С. Об электролитическом состоянии растворов солей и некоторых кислот в метиловом спирте // ЖРФХО. 1896. Т. 28, вып. 6, отд. 1. С. 579—593; Zeltinsky N., Krapivin S. Ueber den elektrolytischen Zustand der Lösungen von Salzen und einiger Säuren in Methylalkohol // Ztschr. phys. Chem. 1896. Bd. 21. S. 35—52.
47. Carrara G. Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen // Sammlungchemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart, 1908. Bd. XII. S. 403—446. [Ref.: Ostwald W. // Ztschr. phys. Chem. 1909. Bd. 65. S. 511—512.]
- 47а. Архив АН СССР. Ф. 474. Оп. 3. № 112. Л. 2.
48. Страдынь Я. П., Соловьев Ю. И. Павел Иванович (Пауль) Вальден. М.: Наука, 1988. 287 с. (Науч.-биограф. сер.).
49. Вальден П. И. О новом ионизирующем растворителе — жидком ангидриде сернистой кислоты: Предвар. сообщ. // ЖРФХО. 1899. Т. 31, вып. 7, отд. 2. С. 665—666.
- 49а. Walden P. Ueber ein neues, anorganisches ionisierendes Lösungsmittel // Berichte. 1900. Bd. 32 (III). S. 2862—2871.
50. Walden P. Über einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel // Ztschr. anorg. Chem. 1900. Bd. 25. S. 209—226.
51. Walden P., Centnerszwer M. Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel // Ibid. 1902. Bd. 30. S. 145—250.
52. Walden P., Centnerszwer M. Über die Molekulargrößen einiger Salze in Pyridin // Ztschr. phys. Chem. 1906. Bd. 55. S. 324—343.
53. Walden P. Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen // Ibid. S. 207—249.

54. *Walden P.* Über die Dielektrizitätskonstanten gelöster Salze // Изв. имп. Акад. наук. Сер. 6. 1912. № 18. С. 1055—1086.
55. Архив АН СССР. Ф. 343. Оп. 1, № 68. Л. 18—23.
56. *Walden P.* Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungsmitteln: Zur Kenntnis der Polymerie, Assoziation und Autokomplexbildung von Salzen, Säuren und Basen. Dresden; Leipzig, 1923. XII+350 S.
57. *Walden P.* Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. Leipzig, 1924. 515 S.
58. Архив АН СССР. Ф. 474. Оп. 111/750. № 624.
59. *Плотников В. А.* О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия. Киев, 1902. 102 с.
60. *Плотников В. А.* Исследования по электрохимии неводных растворов. Киев, 1908. 134 с.
61. Развитие физической химии на Украине. Киев: Наук. думка, 1989. 263 с.
62. *Саханов А. Н.* Исследования по электропроводности неводных растворов. М., 1913. 135 с.
63. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 918 с.
- 63а. Архив АН СССР. Ф. 543. Оп. 4. № 1920.
64. *Вальден П. И.* Двадцатипятилетие теории электролитической диссоциации и неводные растворы // Вальден П. И. Наука и жизнь. Пг.; НХТИ, 1921. Ч. 3. С. 154—178.
65. *Вальден П. И.* Теории растворов в их исторической последовательности. Пг.: НХТИ, 1921. 195 с.
66. *Вальден П. И.* Памяти Д. И. Менделеева (27-го янв. 1834 г.—20 янв. 1907 г.) // Вальден П. И. Наука и жизнь. Пг.: НХТИ, 1919. Ч. 2. С. 63—83.
67. *Ostwald W.* Zur Theorie der Lösungen // Ztschr. phys. Chem. 1888. Bd. 2. S. 36—37.
68. *Van't Hoff J. H., Reicher L. Th.* Über die Dissoziationstheorie der Elektrolyte // Ibid. S. 777—781; пер. на рус. яз.: *Вант-Гофф Я. Г., Рейхер Л. Т.* О теории диссоциации электролитов // Вант-Гофф Я. Г. Избранные труды по химии. М.: Наука, 1984. С. 237—241. (Классики науки).
69. *Бродский А. И.* Исследования по термодинамике и электрохимии растворов. Киев, 1930.
70. *Бродский А. И.* Современная теория электролитов. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 256 с.
71. *Семенченко В. К.* Современные проблемы теории растворов. М.: ВХО, 1934. 76 с.
72. *Семенченко В. К.* Физическая теория растворов. М.: Гостехиздат, 1941. 344 с.
73. *Рабинович М. А.* Природа электролитической диссоциации. Харьков, 1929. 198 с.
74. *Лазарев П. П.* Современные проблемы биофизики // Лазарев П. П. Соч. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950. Т. 2. С. 218—356.
75. *Чаговец В. Ю.* О применении теории диссоциации Аррениуса к электромоторным явлениям на живых тканях // ЖРФХО. 1896. Т. 28, вып. 7, отд. 1. С. 657—663.
76. *Леб Ж.* Динамика живого вещества. Одесса, 1910. 352 с.
77. *Arrhenius S.* La dissociation électrolytique des solutions // Rapp. présentés Congr. intern. phys. réuni, Paris, 1900. P., 1900. Т. II. P. 365.

1. Arrhenius S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren // *Ztschr. phys. Chem.* 1889. Bd. 4. S. 226—248.
2. Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике / Пер. с фр. под ред. Н. Н. Семенова, М. А. Блох, Ю. Б. Харитона. Л.: ОНТИ, 1936. 178 с.
3. Мейер Л. Основания теоретической химии. СПб., 1894. 258 с.
4. Родный Н. И. О температурной зависимости скорости химических реакций // *Вопр. истории естествознания и техники.* 1964. Вып. 17. С. 86—91.
5. Urech F. Bestimmungen des Einflusses von Temperatur und Konzentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose // *Berichte.* 1883. Bd. 16. S. 762—766.
6. Spohr J. Über den Einfluss der Neutralsalze bei chemischen Reaktionen // *Ztschr. phys. Chem.* 1888. Bd. 2. S. 195—217.
7. Arrhenius S. Über die Dissoziationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissoziationsgrad der Elektrolyte // *Ibid.* 1889. Bd. 4. S. 96—116.
8. Аррениус С. Современная теория состава электролитических растворов. СПб., 1890. 60 с.
9. Gardiner W. C. // *Accounts Chem. Res.* 1977. Vol. 10, N 9. P. 326—331.
10. Нерист В. Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики. СПб., 1904. 619 с.
11. Семенов Н. Н. Современное учение о скоростях газовых химических реакций. М.; Л.: Госиздат, 1929. 126 с. (Новейшие тенденции науч. мысли; Т. 19).
12. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимиздат, 1934. 555 с. — То же. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1986. 534 с.
13. Bodenstein M. Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. I—V // *Ztschr. phys. Chem.* 1899. Bd. 29. S. 147—158, 295—314, 315—333, 429—448, 665—699.
14. Bodenstein M. Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten // *Ibid.* 1913. Bd. 85. S. 329—397.
15. Bodenstein M. Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff // *Ztschr. Elektrochem.* 1916. Bd 22. S. 53—63.
16. Christiansen J., Kramers H. Über die Geschwindigkeit chemischen Reaktionen // *Ztschr. phys. Chem.* 1923. Bd. 104. S. 451—471.
17. Nernst W. Zur Anwendung des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes // *Ztschr. Elektrochem.* 1918. Bd. 24. S. 335.
18. Семенов Н. Н. О цепных реакциях в химии // *Успехи химии.* 1953. Т. 22, вып. 5. С. 521—563.
19. Кондратьев В. Н. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944. 80 с.
20. Крицман В. А. Химическая кинетика // *Всеобщая история химии: История учения о хим. процессе.* М.: Наука, 1981. С. 322—350.
21. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Крицман В. А. Цепные реакции: Ист. аспект. М.: Наука, 1989. 335 с.
22. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с.
23. Goldanskii V. I. Mechanism for formaldehyde polymer formation in interstellar space // *Nature.* 1977. Vol. 268. P. 612—613.
24. Семенов Н. Н. Наука и общество. М.: Наука, 1973. 479 с.

1. Архив С. Аррениуса. Рукописный фонд библиотеки Шведской Академии наук.
2. *Нернст В.* Мироздание в свете новых исследований / Пер. Г. С. Ландсберга. М.; Пг.: Госиздат, 1923. 58 с.
3. *Ekholm N., Arrhenius S.* Über den Einfluss des Mondes auf den elektrischen Zustand der Erde // Skr. Sven. vetenskapsakad. handlingar. 1895. Bd. 20, N 6.
4. *Arrhenius S.* Über den Einfluss des atmosphärischen Kohlendioxidgehaltes auf die Temperatur der Erdoberfläche // Phil. Mag. 1896. Vol. 41. P. 237.
5. *Arrhenius S.* Die Einwirkung kosmischer Einflüsse auf die physiologischen Verhältnisse // Skand. Arch. Physiol. 1898. Bd. 8. S. 367.
6. *Аррениус С.* Влияние космических условий на физиологические отправления // Науч. обозрение. 1900. № 2. С. 261—298.
7. *Чижевский А. Л.* Земное эхо солнечных бурь. М.: Мысль, 1973. 347 с.
8. *Arrhenius S.* Lehrbuch der kosmischen Physik: In 2 T. Leipzig, 1903. VIII+VIII+1016 S.
9. *Аррениус С.* Физика неба / Разреш. автором и доп. по его указ. пер. с нем. под ред. А. Р. Орбинского. Одесса, 1905. VIII+250 с.
10. *Ostwald W.* [Реф. кн. [8]] // Ztschr. phys. Chem. 1903. Bd. 44. S. 510—511.
11. *Arrhenius S.* Das Schicksal der Planeten. Leipzig, 1911. 55 S.
12. *Arrhenius S.* Verldarnas utveckling. Stockholm, 1906.
13. *Аррениус С.* Образование миров / Разреш. автором пер. с нем. под ред. К. Д. Покровского. Одесса: Матезис, 1908. IV+199 с.
14. *Лебединский В.* [Рецензия на кн. [13]] // ЖРФХО. Физ. отд. 1909. Т. 41. вып. 9, отд. 2. С. 336—338.
15. *Аррениус С.* Жизненный путь планет. М.; Пг.: Госиздат, 1923. X+112 с. (Соврем. пробл. естествознания).
16. *Аррениус С.* Представление о мироздании на протяжении веков. М.: Сфинкс, 1911. 216 с.
17. *Аррениус С.* Представление о строении Вселенной в различные времена. М.: Природа, 1914. 208 с.
18. *Лебедев П. Н.* Об отталкивающей силе лучеиспускающих тел // Лебедев П. Н. Собр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 31—35. (Классики науки).
19. *Лебедев П. Н.* Максвелло-Бартолиевы силы давления лучистой энергии // Там же. С. 178—183.
20. *Лебедев П. Н.* Опытное исследование светового давления // Там же. С. 187—210.
21. *Лебедев П. Н.* О давлении света на газы // Там же. С. 280—281.
22. *Schwarzschild K.* // Sitzungsber. München. Akad. Wiss. Math. Kl. 1901. Bd. 31. S. 293—330.
23. *Ломоносов М. В.* Полное собрание сочинений: В 10 т. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952. Т. 3. 604 с.
24. *Ломоносов М. В.* Полное собрание сочинений: В 10 т. 1957. Т. 10. 935 с.

25. Ферсман А. Е. Химические элементы земли и космоса. Изд.: НХТИ, 1923. 175 с.
26. Аррениус С. Вселенная. М.: Наука, 1912. 17 с.
27. Пуанкаре А. Космогонические гипотезы // Новые идеи в астрономии. СПб., 1913, № 1.
28. Аррениус С. Проблемы физической и космической химии: Лекции, читанные в Сорбонне / Пер. В. А. Унковской. Л.: НХТИ, 1925. 93 с.
29. Леб Ж. Жизнь // Философские науки. Естественнонаучные основы материализма. Ч. 2. Биология. М.; Л.: Госиздат, 1923.
30. Кесарев В. В. Эволюция вещества Вселенной. М.: Атомиздат, 1976. 182 с.
31. Колдер Н. Комета надвигается. М.: Мир, 1984. 174 с.

1883

1. Undersökning angående den galvaniska ledningsförmågan hos alkohollösningar // Öfversigt Kgl. vetenskapsakad. förhandl. [Öfversigt]. 1883. N 7. S. 69. [Исследование гальванической проводимости спиртовых растворов.]
2. Iakttagelser rörande klotblix // Ibid. S. 77. [Наблюдения шаровой молнии.]
3. Undersökning med rheotom öfver den galvaniska polarisationens försvinnande // Bihang till Kgl. vetenskapsakad. handl. [Bihang]. 1883. Bd. 7, N 10. [Исследование исчезновения гальванической проводимости.]

1884

4. Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Première partie: La conductibilité des solutions aqueuses extrêmement diluées // Bihang. 1884. Bd. 8, Afd. 1, N 13. — Idem // Ostwald's Klassiker. 1907. N 160. [Исследования по гальванической проводимости электролитов. Первая часть: Проводимость сильно разбавленных водных растворов.]
5. Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Seconde partie: Théorie chimique des électrolytes // Bihang. 1884. Bd. 8, Afd. 1, N 14. — Idem // Ostwald's Klassiker. 1907. N 160. [Исследования по гальванической проводимости электролитов. Вторая часть: Химическая теория электролитов.]
6. Ueber die Gültigkeit der Clausius—Williamson'schen Hypothese: Beleuchtung einiger von Hrn. Dr. Hans Jahn gemachten Einwürfe // Berichte. 1884. Bd. 17. S. 49—52. [О законности гипотезы Клаузиуса—Вильямсона: Рассмотрение некоторых возражений, сделанных господином Гансом Яном.]

1885

7. Bidrag till frågan om fluiditetens inverkan på elektrolyters galvaniska ledningsförmåga // Öfversigt. 1885. N 5. S. 121. — Idem // Rep. Brit. Assoc. 1886. P. 344. [Вклад в вопрос о влиянии текучести на гальваническую проводимость электролитов.]

1886

8. Verschiedene Briefe an die englische «Electrolysis Commission». // Rep. Brit. Assoc. 1886. P. 310, 315, 344, 384. — Idem // Brit. Assoc. Comm. Electrolysis Circ. 1886. Okt.; 1887. May. [Различные письма в английскую «Электролизную комиссию».]

1887

9. Einfluß der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat // Bihang. 1887. Bd. 13, Afd. 2, N 2. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1887. Bd. 1. S. 110. [Влияние нейтральных солей на скорость реакции омыления этилацетата.]

10. Über das Leitungsvermögen von Mischungen aus wäßrigen Säurelösungen // Wied. Ann. 1887. Bd. 30. S. 51. [О проводимости смесей водных растворов кислот.]
11. Über die innere Reibung verdünnter wäßriger Lösungen // Bihang. 1887. Bd. 13, Afd. 1, N 5. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1887. Bd. 1. S. 285—298. [О внутреннем трении в разбавленных водных растворах.]
12. Försök att beräkna dissociationen (aktivitetskoefficienten) hos i vatten lösta kroppar // Öfversigt. 1887. N 6. S. 404—414. [Опыт вычисления диссоциации (коэффициента активности) растворенных в воде тел.]
13. Über additive Eigenschaften der verdünnten Salzlösungen // Ibid. N 9. S. 561—575. [Об аддитивных свойствах разбавленных растворов солей.]
14. Über die Dissoziation der im Wasser gelösten Stoffe // Ztschr. phys. Chem. 1887. Bd. 1. S. 631—648. [О диссоциации растворенных в воде веществ.]
15. Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloidsalze des Silbers // Ztschr. Wien. Akad. Wiss. 1887. Bd. 96. S. 831. — Idem. // Eders Jahrbuch für Photographie. 1895. Bd. 9. S. 201. — Idem // Fotografisk Tidskr. 1895. S. 212. [О воздействии света на электрическую проводимость галоидных солей серебра.]
16. Über das Leitungsvermögen der phosphoreszierenden Luft // Wied. Ann. 1887. Bd. 32. S. 545. — Idem // Bihang. 1888. Bd. 13, Afd. 1, N 7. [О проводимости фосфоресцирующего воздуха.]

1888

17. Elektrolytische Dissoziate // Maandblad voor natuurwetenschappen. 1888. S. 9. [Электролитическая диссоциация.]
18. Über den Gefrierpunkt verdünnter wäßriger Lösungen // Bihang. 1888. Bd. 14, Afd. 1, N 9. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1888. Bd. 2. S. 491—505. [О точке замерзания разбавленных водных растворов.]
19. Theorie der isohydrischen Lösungen // Öfversigt. 1888. N 4. S. 233. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1888. Bd. 2. S. 284—295. [Теория изогидрических растворов.]
20. Reply to Prof. Armstrong's criticisms regarding the dissociation theory of electrolysis // Electricien. 1888. Vol. 7. P. 6. [Ответ на критику проф. Армстронга относительно диссоционной теории электролиза.]
21. Über das Leitungsvermögen beleuchteter Luft // Öfversigt. 1888. N 1. S. 31. — Idem // Wied. Ann. 1888. Bd. 33. S. 638. [О проводимости освещаемого воздуха.]
22. Théorie moderne de la constitution des solutions électrolytiques // Lumière électr. 1888. T. 33. P. 401, 458, 513, 563; пер. на рус. яз.: Современная теория состава электролитических растворов / Пер. К. Риккера. СПб., 1890. 60 с.
23. Über den Einfluß der Sonnenstrahlen auf die elektrischen Erscheinungen in der Erdatmosphäre // Meteorol. Ztschr. 1888. Bd. 5. S. 297, 348. [О влиянии солнечных лучей на электрические явления в земной атмосфере.]
24. Erik Edlund, nécrologie // Lumière électr. 1888. T. 29. P. 632. [Эрик Эдлунд, некролог.]

25. Einfache Ableitung der Beziehung zwischen osmotischen Druck und Erniedrigung der Dampfspannung // *Ztschr. phys. Chem.* 1889. Bd. 3. S. 115—119. [Простое уравнение отношения между осмотическим давлением и понижением давления пара.]
26. Über die Dissoziationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissoziationsgrad der Elektrolyte // *Ibid.* Bd. 4. S. 96—116. [О теплоте диссоциации и влиянии температуры на степень диссоциации электролитов.]
27. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren // *Ibid.* S. 226—248. [О скорости реакции инверсии тростникового сахара под действием кислот.]
28. Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten // *Öfversigt.* 1889. N 10. S. 619. — *Idem* // *Ztschr. phys. Chem.* 1890. Bd. 5. S. 1—22. [О равновесном соотношении между электролитами.]
29. Electrolytic dissociation versus hydration // *Phil. Mag. Ser. 5.* 1889. Vol. 28, N 170. P. 30—36. [Электролитическая диссоциация против гидратации.]

30. Sur le transport des ions // *Lumière électr.* 1890. T. 35. P. 501. [Транспорт ионов.]
31. Über das elektrische Leitungsvermögen von Salzdämpfen in der Bunsenflamme // *Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss.* 1890. Bd. 19, Abt. 2. S. 731. — *Idem* // *Lumière électr.* 1891. T. 39. P. 501. [Об электрической проводимости паров соли в пламени горелки Бунзена.]
32. Theorien för lösningar // *Sven. kem. tidskr.* 1890. Bd. 2. S. 4. [Теории растворов.]

33. Über die Leitung von Elektrizität durch heiße Salzdämpfe // *Bihang.* 1891. Bd. 16, Afd. 1, N 9. — *Idem* // *Wied. Ann.* 1891. Bd. 42. S. 18. [О прохождении электричества через горячие пары солей.]
34. Bemerkungen zu Hrn I. Traube's Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation // *Berichte.* 1891. Bd. 24. S. 224—231. [Замечания к критике господином И. Траубе гипотезы электролитической диссоциации.]
35. Bemerkungen über einige, gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation erhobene Einwände // *Ibid.* S. 2255—2264. [Замечания о единодушном поднимающемся возражении против гипотезы электролитической диссоциации.]
36. Note on the electric conductivity of hot gases // *Phil. Mag. Ser. 5.* 1891. Vol. 31. P. 415—418. — *Idem* // *Lumière électr.* 1891. Vol. 40. P. 593. [Данные по электропроводности горячих газов.]
37. Verhandlungen über die Theorie der Lösungen // *Ztschr. phys. Chem.* 1891. Bd. 7. S. 396—398. [Обсуждение теории растворов.]
38. Bemerkungen zu Herrn E. Wiedemanns Aufsatz «Über Neutralisationswärmen» // *Ibid.* Bd. 8. S. 419—424. [Замечания к сочинению господина Э. Видемана «О теплоте нейтрализации»].
39. Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn H. Ebert // *Wied. Ann.* 1891. Bd. 44. S. 383. [Ответ на одно замечание господина Х. Эберта.]

40. Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Plank für das Van't Hoff'sche Gesetz // Ztschr. phys. Chem. 1892. Bd. 9. S. 330—334. [О силе доводов господина Планка в пользу закона Вант-Гоффа.]
41. Berichtigung zur meiner Berechnung der Dissoziationswärme der Elektrolyte // Ibid. S. 339—342. [Исправление к моему расчету теплоты диссоциации электролитов.]
42. Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters // Bihang. 1892. Bd. 18, Afd. 1, N 5. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1892. Bd. 9. S. 487—511. [Об изменении электрической проводимости раствора при добавлении примеси небольшого количества непроводника.]
43. Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen // Bihang. 1892. Bd. 18, Afd. 1, N 8. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1892. Bd. 10. S. 51—95. [Исследования диффузии растворенных в воде веществ.]

1893

44. Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen mittels Löslichkeitsversuchen // Öfversigt. 1892. N 10. S. 481. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1893. Bd. 11. S. 391—402. [Об определении электролитической диссоциации солей по данным растворимостей.]
45. Die Elektrolyse von Alkalisalzen // Öfversigt. 1893. N 2. S. 95. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1893. Bd. 11. S. 808—831. [Электролиз щелочных солей.]

1894

46. Försök angående Sorets princip // Öfversigt. 1894. N 2. S. 61. [Исследование, посвященное принципу Соре.]
47. Über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen // Ztschr. phys. Chem. 1894. Bd. 13. S. 407—411. [О гидролизе солей слабых кислот и слабых оснований.]
48. Über die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck // Wied. Ann. 1894. Bd. 51. S. 493. [О пропорциональности между понижением точки замерзания и осмотическим давлением.]

1895

49. Über den Einfluß des Mondes auf den elektrischen Zustand der Erde // Bihang. 1895. Bd. 20, Afd. 1, N 6. Zusammen mit N. Ekholm. [О влиянии Луны на электрическое состояние Земли.]

1896

50. Über den Einfluß des atmosphärischen Kohlensäuregehalts auf die Temperatur der Erdoberfläche // Bihang. 1896. Bd. 22, Afd. 1, N 1. — Idem // Phil. Mag. Ser. 5. 1896. Vol. 41. P. 237. [О влиянии содержания углекислоты в атмосфере на температуру поверхности Земли.]
51. Naturens värmehushållning // Nord. tidskr. 1896. S. 121. [Тепловое хозяйство в природе.]
52. Om Röntgens stralar // Ibid. S. 172. [О рентгеновских лучах.]

53. Från molekylernas värld // Nord. tidskr. 1897. S. 34. [Из мира молекул.]
54. Versuche über elektrische Spitzenwirkung // Wied. Ann. 1897. Bd. 63. S. 305. [Опыт с электрическим разрядом.]
55. Über zwei Perioden kosmischen Ursprungs beim Nordlicht und Gewitter: Förhandl. vid det 15. Skand. Naturforskarmötet i Stockholm. 1897. S. 199. [О двух периодах в космическом происхождении Северного сияния и гроз: Отчеты 15-го Скандинавского съезда естествоиспытателей в Стокгольме.]

1898

56. Über den Einfluß des Mondes auf die Polarlichter und die Gewitter // Handl. 1898. Bd. 31, N 2. Zusammen mit N. Ekholm. [О влиянии Луны на северное сияние и грозы.]
57. Über die nahezu 26 tägige Periode der Polarlichter und der Gewitter // Ibid. N 3. Zusammen mit N. Ekholm. [О почти 26-дневном периоде северного сияния и гроз.]
58. Die Einwirkung kosmischer Einflüsse auf die physiologischen Verhältnisse // Skand. Arch. Physiol. 1898. Bd. 8. S. 367; пер. на рус. яз.: Влияние космических условий на физиологические отправления // Науч. обозрение. 1900. № 2. С. 261—298.
59. Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit // Bihang. 1898. Bd. 24, N 2. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1899. Bd. 28. S. 317—335. [К теории скоростей химических реакций.]
60. Om ljudets förmåga att tränga in i vatten från luft // Lotsstyrelsens berättelse. 1898. S. 4. [О способности звука проникать из воздуха в воду.]

1899

61. Über die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz // Ztschr. phys. Chem. 1899. Bd. 31. S. 197—229. [Об изменении силы слабых кислот с помощью примеси соли.]
62. Les oscillations séculaires de la température // Rev. génér. sci. 1899. N 5. [Вековые колебания температуры.]

1900

63. Über die Ursache der Nordlichter // Öfversigt. 1900. S. 545. — Idem // Phys. Ztschr. 1900. Bd. 2. S. 81, 97. [О причинах северного сияния.]
64. Lärobok i teoretisk elektrokemi. Stockholm, 1900; пер. на нем. яз.: Leipzig, 1901; пер. на англ. яз.: L., 1902. [Учебник теоретической электрохимии.] 4-е изд.: Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig, 1920. I+VI+305 S.
65. La dissociation électrolytique des solutions // Rapp. présentés au phys. Paris. 1900. P., 1900. T. II. P. 365. [Электролитическая диссоциация растворов.]

1901

66. Zur Berechnungsweise des Dissoziationsgrades starker Elektrolyte // Ztschr. phys. Chem. 1901. Bd. 36. S. 28—40. [К способу расчета степени диссоциации сильных электролитов.]
67. Berättelse öfver en utrikes studieresa för vattenfallskommittén // Medd. Kgl. Jordbruksdep. 1901. N 1. S. 57. [Отчет об одном исследовательском путешествии для Комитета по изучению водопадов.]
68. Zur Physik des Vulkanismus // Geol. fören. Stockholm förhandl. 1901. Bd. 22, N 201, H. 5. [К физике вулканических явлений.]

69. Über die Wärmeabsorption durch Kohlensäure // Öfversigt, 1901. N 1. S. 25. — Idem // Drud. Ann. 1901. Bd. 4. S. 690. [О поглощении теплоты углекислотой.]
70. Zur Kosmogonie // Arch. néerl. Ser. 2. 1901. Bd. 6. S. 862. [К космогонии.]

1902

71. Physical chemistry applied to toxins and antitoxins // Festschrift zur Einweihung des Staatlichen Serum-Instituts. Kopenhagen, 1902. In collab. with *Th. Madsen*. — Idem // Ztschr. phys. Chem. 1903. Bd. 44. S. 7—62. [Применение физической химии в изучении токсинов и антитоксинов.]
72. The molecular weight of diphtheria toxin // Ibid. In collab. with *Th. Madsen*. [Молекулярный вес дифтерийного токсина.]
73. Kosmische Konsequenzen des Maxwell'schen Strahlungsdruckes // Förhandl. vid. 16. Skand. Naturforsk. Helsingfors. 1902. Bd. 81. [Космические следствия максвеллова светового давления.]

1903

74. Zur physikalischen Chemie der Agglutinine // Ztschr. phys. Chem. 1903. Bd. 46. S. 415—426. [К физической химии агглютинаина.]
75. Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie // Svensk kem. tidskr. 1903. S. 151. — Idem // Arb. Kaiserl. Gesundheitsamts. 1903. Bd. 20. — Idem // Hygiea. 1904. S. 1327. — Idem // Chem. Weekbl. 1904. Bd. 1. S. 569. — Idem // Boltzmann's Festschrift. 1904, S. 860. — Idem // Bull. Inst. Pasteur. 1904. P. 498. [Применение физической химии в серотерапии.]
76. Lehrbuch der kosmischen Physik: In 2 T. Leipzig, 1903. VIII+VIII+1016 S. [Учебник космической физики.]; пер. на рус. яз.: Физика неба / Пер. с нем. А. Р. Орбинского. [Одесса], 1905.
77. Benämningar efter Stockholm. (Takar och omdömen om Stockholm). Stockholm, 1903. [Стокгольмские мысли и впечатления.]
78. Ein Beitrag zur Geschichte der Dissociationstheorie // Ztschr. Elektrochemie. 1904. Jg. 10, N 8. S. 109—111. [Введение в историю теории диссоциации.]

1904

79. Die Serumtherapie vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte // Ztschr. Elektrochem. 1904. Bd. 10. S. 661—664. [Серотерапия с физико-химической точки зрения.]
80. Zur Theorie der Bindung von Toxin und Antitoxin // Berlin. klin. Woch.-Schr. 1904. Bd. 41. S. 216. [К теории соединения токсина—антитоксина.]
81. On the physical nature of the solar corona // Lick Observ. Bull. 1904. N 58. S. 188. [О физической природе солнечной короны.]
82. Toxines et antitoxines. Le poison diphtérique // Öfversigt Kgl. Dansk vid. selsk. forhandl. 1904. N 4. S. 269. Avec *Th. Madsen*. [Токсины и антитоксины. Дифтерийный яд.]
83. On the electric charge of the Sun // Electr. Congr. St. Louis. 1904. Vol. 1. P. 274. — Idem // Terrestr. magnet. 1905. T. 10, N 1. [Об электрических зарядах на Солнце.]
84. On the electric equilibrium of the Sun // Proc. Roy. Soc. London. 1904. Vol. 73. P. 496—499. In collab. with *W. Huggins*. [Об электрическом равновесии на Солнце.]

85. The relation of meteorology to other sciences // Congr. Arts. and Sci. St. Louis, 1904. Vol. 4. P. 733. [Взаимосвязь метеорологии и других наук.]

1905

86. Om solens korona // Nord. tidskr. 1905. S. 1. [О солнечной короне.]
87. Diftvets utbredning genom världsrymden // Ibid. S. 189; Пер. на англ. (1905) и венг. яз. (1907). [Распространение жизни в мировом пространстве.]
88. Utvecklingen at theorien om den elektrolytiska dissociationen: Les prix Nobel en 1903. Stockholm, 1905. [Развитие теории электролитической диссоциации: Нобелевская лекция 1903 г.]; пер. на англ. яз.: в кн.: Nobel Lectures. Chemistry. 1901—1921. Amsterdam etc.: Elsevier Publ. Co., 1966. P. 45—58; пер. на рус. яз. в кн.: Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981. С. 414—425.

1906

89. Die vermutliche Ursache der Klimatschwankungen // Medd. Kngl. vetenskapsakad. Nobelinstitut [Meddelanden]. 1906. Bd. 1, N 2. [Предположительная причина климатических колебаний.]
90. Sur l'effet de Danyzs // Ibid. N 3. In collab. with *Th. Madsen*. [Эффект Даниша.]
91. Die Nordlichter in Island und Grönland // Ibid. N 6. [Северное сияние в Исландии и Гренландии.]
92. Theorien der Chemie: Vorlesungen gehalten an der Univ. Berkley, Kalifornien, 1906; пер. на нем. яз.: Лейпциг, 1906; 2-е нем. изд., 1909; пер. на рус. яз.: Теории химии: По лекциям, читанным в Калифорнийском университете в Беркли. СПб., 1907. XII+176 с.
93. Verldarnas utveckling. Stockgolm, 1906; пер. на финск. яз.: Хельсинки, 1907; пер. на нем. яз.: Лейпциг, 1908; пер. на англ. яз.: Нью-Йорк и Лондон, 1908; пер. на рус. яз.: Образование миров. Одесса, 1908. IV+199 с.; пер. на франц. яз.: Париж, 1910; пер. на итал. яз.: Милан, 1921.
94. On the nature of precipitin-reaction // Pr. Kon. Akad. weetensch. Amsterdam, 1906. May 26. In collab. with *H. J. Hamburger*. [О природе реакции преципитина.]
95. Den fysikaliska kemiens användning inom immunitetsläran // Sven. kem. tidskr. 1906. S. 156. [Применение физической химии в учении об иммунитете.]

1907

96. Immunochemistry: The application of the principles of physical chemistry to the study of biological antibodies. N. Y., 1907; пер. на нем. яз.: Лейпциг, 1907. [Иммунохимия: Применение принципов физической химии к изучению биологических антител.]
97. Alfred Nobel // Intern. Woch.-Schr. Wiss., Kunst und Techn. 1907. S. 1096. [Альфред Нобель.]
98. De kosmogoniska idéernas utveckling // Ord och Bild. 1907. S. 65. [Развитие космогонических идей.]
99. Spektralanalysens användning för undersökning af atomernas natur // Sven. kem. tidskr. 1907. S. 139. [Применение спектрального анализа для исследования природы атома.]

100. Människan inför världsgatan. Stockholm, 1908; пер. на нем. яз.: Лейпциг, 1908; пер. на англ. яз.: Лондон и Нью-Йорк, 1909. [Человек во Вселенной.]
101. Über die Schützsche Regel bei Reaktionsgeschwindigkeiten // Meddelanden. 1908. Bd. 1, N 9. [О правиле Шютца для скорости реакции.]
102. Versuche über Hämolyse // Ibid. N 10. [Эксперимент по гемолизу.]
103. Försök angående agglutination och koagulation // Festband at Hygiea. 1908. N 4. — Idem // J. Amer. Chem. Soc. 1908. Vol. 30, N 9. P. 1382—1388. [Эксперимент относительно агглютинации и коагуляции.]
104. Akustik // Tekn. tidskr. Afd. arkitekt. 1908. N. 7. — Idem // Ind. Nord. 1908. S. 249. [Акустика.]
105. Atomlärans framgångar // Sven. kem. tidskr. 1908. S. 172. [Успехи атомистической теории.]
106. Zur Frage nach der Unendlichkeit der Welt // Ark. mat. astron. och. fys. 1908. Bd. 5, N 12. [К вопросу о бесконечности мира.]
107. On the Danysz' effect // J. Hyg. 1908. Vol. 8. P. 1. [Эффект Даниша.]
108. Immunochemie // Ergeb. Physiol. 1908. Bd. 7. S. 480. [Иммунохимия.]
109. Emanuel Swedenborg as a cosmologist // Em. Swedenborg. Sec. 3. 1908. Bd. 1. S. 59. [Эмануэль Сведенборг — космолог.]
110. Hämolytische Versuche // Biochem. Ztschr. 1908. Bd. 11. S. 161. [Гемолитические опыты.]
- 110a. Människan inför världsgatan. Stockholm, 1908; пер. на нем. яз.: Лейпциг, 1908. XI+191 S.; пер. на англ. яз.: Нью-Йорк, 1908; пер. на рус. яз.: Представление о мироздании на протяжении веков. М.: Сфинкс, 1911. 216 с.; Представление о строении Вселенной в различные времена. М.: Природа, 1914. 208 с.

1909

111. Entgegnung auf eine Besprechung // Himmel und Erde. 1909. S. 286. [Ответ на одну рецензию.]
112. Die Unendlichkeit der Welt // Scientia. Riv. sci. 1909. Vol. 5. P. 217. — Idem // Univ. infini suppl. 1909. P. 129. [Бесконечность мира.]
113. Speech delivered at the Darwin celebration, Cambridge, June 23, 1909. [Речь, произнесенная на юбилее Дарвина.]
114. Die physikalischen Grundlagen der Kohlensäuretheorie der Klimaveränderungen // Zentr.-Bl. Miner. usw. 1909. S. 481. [Физические основы угольнокислотной теории климатических изменений.]
115. Genom konst framkallad utveckling at oberfruktad ägg // Kgl. sven. vetenskapsakad. årsb. 1909. S. 213. [Искусственное развитие неоплодотворенного яйца.]
116. Versuche über Fällung von Eiweißkörpern und Agglutination von Erythrozyten // Meddelanden. 1909. Bd. 1, N 13. [Опыт по осаждению белков и слипание эритроцитов.]
117. Die Gesetze der Verdauung und Resorption: Nach Versuchen von Herrn E. S. London // Ibid. N 14. — Idem // Ztschr. physiol. Chem. 1909. Bd. 63. S. 323. [Закон пищеварения и всасывания: По опытам г-на Е. С. Лондона.]

118. Die Entstehung der Welten // Intern. Woch.-Schr. Wiss., Kunst und Technik. 1909. 14. Aug. [Образование миров.]
119. Die Absonderung von Magen- und Pankreassaft // Meddelanden. 1909. Bd. 2, N 1. — Idem // Hygica. 1910. [Отделение желудочного и поджелудочного соков.]

1910

120. Nordlicht mit Gewitter // Meddelanden. 1910. Bd. 2, N 4. [Северное сияние с грозами.]
121. Das Hauptgesetz der Absorptionserscheinungen // Ibid. N 7. [Основной закон адсорбционных явлений.]
122. Der Planet Mars nach neueren Untersuchungen // Nord. tidskr. 1910. S. 81. — Idem // Dt. Rev. 1910. Bd. 35. S. 310. [Новейшие исследования планеты Марс.]
123. Richard Abegg. [Некролог.] // Ztschr. Elektrochem. 1910. Bd. 16, N 14. S. 554—557. [Рихард Абегг: некролог.]
124. Die Atmosphäre der Planeten // Nord. tidskr. 1910. S. 453. — Idem // Ann. Naturphil. 1910. Bd. 9. S. 70. [Атмосфера планет.]
125. Den Halleyska kometen // Nord. tidskr. 1910. S. 171. [Комета Галлея.]

1911

126. Über die Energieverhältnisse bei Dampfbildung und elektrolytischer Dissoziation // Meddelanden. 1911. Bd. 2, N 8. [Соотношение энергий образования пара и электролитической диссоциации.]
127. Über den Ursprung des Gestirnkultus // Scientia. Riv. sci. 1911. Vol. 9. P. 287, 420. — Idem // Das Monistische Jahrhundert. 1912. S. 41, 89. [О происхождении культа планет.]
128. Das Schicksal der Planeten. Leipzig, 1911. 55 S. [Судьба планет.]
129. Das Weltall. Leipzig, 1911; пер. на рус. яз.: Вселенная. М., 1912. 17 с.
130. Applications of physical chemistry to the doctrine of immunity: Antigenes and antibodies: Vorlesung gehalten an der Roy. Inst., June 9, 1911 // Proc. Roy. Inst. London, 1911. P. 210. [Применение физической химии в учении об иммунитете: Антигены и антитела: Лекции, прочитанные в Королевском институте.]

1912

131. Zur Physik der Salzlagerstätten // Meddelanden. 1912. Bd. 2, N 20. — Idem // Umschau. 1912. Bd. 16. S. 777. [К физике соляных залежей.]
132. Die Verteilung der Himmelskörper // Meddelanden. 1912. Bd. 2, N 21. [Распределение небесных тел.]
133. Über die physikalischen Bedingungen bei den Salzablagerungen zur Zeit ihrer Bildung und Entwicklung // Kali. 1912. Bd. 6. S. 361. [О физических условиях отложений солей во время их образования и развития.]
134. Das Milchstraßensystem // Nord und Süd. 1912. Bd. 140. S. 180. [Система Млечный Путь.]
135. Vintergatan // Nord. tidskr. 1912. S. 311. — Idem // Prometheus. 1912. Bd. 24. S. 33, 54. [Млечный Путь.]
136. Conférences sur quelques thèmes choisis de la chimie physique pure et appliquée, faites à l'université de Paris du 6 au 13 Mars 1911. P., 1912. P. 112. — Idem // Amer. Chem. J. 1912. Vol. 48.

- P. 536—546. [Доклады на некоторые избранные темы по физической, чистой и прикладной химии. . .]
137. Theories of solutions: Silliman lectures. New Haven, 1912. 247 p. [Теории растворов: Силлимановские лекции.]
138. Die physikalisch-chemischen Bedingungen bei der Bildung der Salzlagerstätten und ihre Anwendung auf geologische Probleme // Geol. Rdsch. 1912. Bd. 3. S. 139. — Idem // Neues Jb. Miner. 1914. S. 437. Zusammen mit R. Lachmann. [Физико-химические условия образования солевых залежей и их применение в геологической проблеме.]
139. Electrolytic dissociation // J. Amer. Chem. Soc. 1912. Vol. 34, N 4. P. 353—364. [Электролитическая диссоциация.]

1913

140. Die Reaktionen des Vibriolysins: Nach Versuchen von Dr. Th. Madsen und Dr. Y. Teruuchi // Meddelanden. 1913. Bd. 2. N 39. [Реакции вибролизина: Опыты Т. Мадсена и И. Теруухи.]
141. Die Entwicklung der Naturwissenschaften und ihre Zukunft // Nord und Süd. 1913. Bd. 37. S. 44. [Развитие естествознания и его будущее.]
142. Smittkoppor och deras bekämpande. Stockholm, 1913. [Оспа и борьба с ней.]
143. Vaccinationens theoretiska grunder // Bilaga 1 till betänkande angående skyddskoppsymningens ordnande. Stockholm, 1913. S. 129. [Теоретические основы противооспенной прививки.]
144. Aus meiner Jugendzeit. W. Ostwald zu seinem 60. Geburtstag. Leipzig, 1913. 18 S. [Из времен моей юности. К 60-летию В. Оствальда.]
- 144a. Aus der Sturm- und Drangzeit der Lösungstheorien // Chem. Weekbl. 1913. S. 584. [Эпоха «бури и натиска» в теории растворов.]
145. Widerlegung der physikalischen Einwände gegen die Kohlensäuretheorie // Zentr.-Bl. Miner. 1913. S. 582. [Опровержение физических возражений против углекислотной теории.]
146. Der gegenwärtige Stand der Mondforschung // Neue wiss. Rdsch. 1913. S. 85. [Настоящее положение исследований Луны.]
147. Verteilung, Hemmung und Beschleunigung bei der Hämolyse // Meddelanden. 1913. Bd. 2, N 32. Zusammen mit Fr. Bubanovic. [Распределение, торможение и ускорение гемолиза.]
148. Die Berechnung des elektrischen Leitungsvermögens in sehr verdünnten wässrigen Lösungen // Ibid. N 42. [Расчет электропроводности в сильно разбавленных водных растворах.]

1914

149. Anwendung der physikalischen Chemie in der Immunitätslehre // Ztschr. Chemother. und verwand. Gebiete. 1914. Bd. 2. S. 157. [Применение физической химии в учении об иммунитете.]
150. The theory of electrolytic dissociation: Faraday lecture // J. Chem. Soc. London. 1914. Vol. 105, pt II. P. 1414—1426. [Теория электролитической диссоциации: Фарадеевская лекция.]
151. Elektrolyters ledningsförmåga i ytterst utspädd lösning // Pop. naturvetenskap. rev. 1914. Bd. 4. S. 127. [Проводимость электролитов в сильно разбавленных растворах.]
152. Upphofvet till stjerndyrkan // Nord. tidskr. 1914. S. 157. [Причина поклонения звездам.]

153. Das Milchstraßenproblem // *Scientia. Riv. sci.* 1914, Vol. 15. P. 151. [Проблемы Млечного Пути.]

1915

154. Eine Erweiterung der Troutonschen Regel // *Meddelanden.* 1915. Bd. 3, N 6 [Расширение правила Трютона.]

155. Solmaskinen: Vortrag zur Jahresfeier der Königl. Wissenschaftsakademie den 31. März 1915 // *Kngl. Vetenskapsakad. arsb.* 1915. S. 263. [Солнечные машины: Докл. на праздновании годовщины Королев. Акад. наук 31 марта 1915 г.]

156. Johann Wilhelm Hittorf. 27 März 1824 bis 28 November 1914 // *Ztschr. Elektrochem.* 1915. Bd. 21. S. 65—69. [Иоганн Вильгельм Гитторф, некролог.]

157. Quantitative laws in biological chemistry. N. Y.; L., 1915; пер. на рус. яз.: Количественные законы в биологической химии / Пер. П. П. Павлова с предисл. Н. К. Кольцова. М.; Л.: Госиздат, 1925. IX+123 с.

158. Stjärnornas öden. Stockholm, 1915; пер. на англ. яз.: Нью-Йорк, 1918; пер. на нем. яз.: Лейпциг, 1919; пер. на франц. яз.: Париж, 1921; пер. на рус. яз.: Жизнь планет. М.; Пг.: Госиздат, 1923. 112 с.

159. Klimatets växlingar i historisk tid // *Nord. tidskr.* 1915. S. 153. [Изменение климата в историческое время.]

1916

160. Viskosität und Hydratation kolloidaler Lösungen // *Meddelanden.* 1916. Bd. 3, N 13. [Вязкость и гидратация коллоидных растворов.]

161. The viscosity of pure liquids // *Ibid.* N 20. [Вязкость чистой жидкости.]

162. Quelques remarques sur l'énergie du soleil et des astres // *J. chim. phys.* 1916. T. 14. P. 341—352. [Некоторые замечания по энергии Солнца и небесных светил.]

1917

163. Klimatiska ändringar: Vortrag gehalten auf der 16. Skandinavischen Naturforscherversammlung in Kristiania // *Forhandlingar ved. 16. skand. naturforskermöte i Kristiania,* 1917. S. 28. [Изменение климата: Доклад на 16-м Скандинавском собрании естествоиспытателей в Христиании.]

164. Die theoretische Deutung von Viskositätsmessungen kolloidaler Lösungen // *Meddelanden.* 1917. Bd. 3, N 21. [Теоретическая основа измерений вязкости коллоидных растворов.]

165. The viscosity of solutions // *Biochem. J.* 1917. Vol. 11. P. 112. [Вязкость растворов.]

166. Bidrag till frågan om viskositetens fysiologiska betydelse // *Sven. läkaresällsk. förhandl.* 1917. S. 329. [Вклад в вопрос физиологического значения вязкости.]

167. Nyare undersökningar af nebulosor // *Vetenskapen och lifvet.* 1917. Bd. 2. S 98, 236, 342. [Новое исследование звездных туманностей.]

168. Berechnung der Neutralsalzwirkung aus der Gefrierpunktserniedrigung wäßriger Lösungen // *Meddelanden.* 1917. Bd. 3. N 25. Zusammen mit G. Andersson. [Расчет влияния нейтральных солей на снижение точки замерзания водных растворов.]

1918

169. Fabian Javob Wrede, Minnesteckning // Kngl. Sven. Vetenskap sakad. Lefnadsteckn. 1918. Bd. 5, N 91. [Фабиян Якоб Вреде некролог.]
170. Some remarks regarding the memoir: «On the solubility of naph talene in aqueous solution of alcohol and fatty acids» by J. Chris tiansen // Meddelanden. 1918. Bd. 4, N 2. [Некоторые замечани я по поводу статьи Дж. Христиансена «О растворимости нафта лина в водных растворах спирта и жирных кислот».]
171. Nyare undersökningar om norrsken // Vetenskapen och livet 1918. Bd. 4. S. 371. [Новые исследования северного сияния.]

1919

172. Kemien och det moderna livet. Stockholm, 1919; пер. на нем яз.: Лейпциг, 1922; пер. на рус. яз.: Химия и современна я жизнь. Л.: НХТИ, 1924. 252 с.; пер. на англ. яз.: Нью-Йорк 1925.
173. Electrolytic dissotiation // Trans. Faraday Soc. 1919. Vol. 15 pt 1. P. 10—17. — Idem // Chem. Trade J. 1919. Vol. 64 P. 67. — Idem // Rev. sci. 1919. P. 481. [Электролитическа я диссоциация.]

1920

174. Framtidens energikällor // Kgl. sven. vetenskapsakad. årsb 1920. S. 213. — Idem // J. of the Franklin Institute. 1920 Vol. 196. P. 114. — Idem // Chem. and Metallurg. Eng. 1920 P., 67. — Idem // Giornale del chem. industr. 1920. Vol. 2 P. 506. — Idem. // Rev. sci. 1923. P. 289. [Будущее источник о энергии.]
175. Stjärnrymdens oändlighet // Vetenskapen och lifvet. 1920 Bd. 5. S. 131. — Idem // Umschau. 1920. Bd. 24. S. 557, 575 [Бесконечность звездного пространства.]
176. Världens energieförrad // Vetenskapen och lifvet. 1920. Bd. 5 S. 323. [Мировой энергетический запас.]

1921

177. Teorien angående den elektrolytiska dissociationen // Kosmos Stockholm. 1921. S. 14. [Теория электролитической диссоциа ции.]

1922

178. Physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten bei den kosmisch chemischen Vorgängen // Ztschr. Elektrochem. 1922. Bd. 28 S. 405.—411; пер. на рус. яз.: Физико-химические закон с мерности химических процессов в космосе. / Под ред М. А. Блох. Л.: НХТИ, 1924. 30 с.
179. Om stjärnornas utvecklingsgång // Phys. tidskr. 1922. Bd. 20 S. 115. [Жизнь звезд.]
180. Stjärnornan fysikaliska kemi // Pop. astron. tidskr. 1922 S. 107. [Физическая химия звезд.]
181. Einige Bemerkungen zur Ghoschen Theorie der Elektrolyt lösungen // Ztschr. phys. Chem. 1922. Bd. 100. S. 9—35. [Не которые замечания к теории Гоша растворов электролитов.]

1923

182. Conférences sur quelques problèmes actuelles de la physique chi mique et cosmique, faites à l'université de Paris, 1922. P., 1923

пер. на рус. яз.: Проблемы физической и космической химии: Лекции, читанные в Сорбонне / Пер. В. А. Унковской. Л.: НХТИ, 1925. 96 с.

183. Zur Kinetik der Lipasereaktion: Nach Versuchen von Prof. E. Knaffl-Lentz // Meddelanden. 1923. Bd. 6, N 4. [Кинетика реакций липаз: По экспериментам проф. Е. Кнаффель-Ленца.]
184. Den mest förödande jordbävning som är känd från nyare tid. // Pop. astron. tidskr. 1923. Bd. 4. S. 75. [Наиболее опустошительное землетрясение современности.]
185. Verlauf der Enzym-reaktionen // Ztschr. angew. Chem. 1923. Bd. 36. S. 455—456. [Течение энзимных реакций.]
186. Ostwalds Arbeit in der chemischen Verwandtschaftslehre // Naturwissenschaften. 1923. Bd. 11. S. 729—731. [Учение о химическом родстве в работах Оствальда.]

1924

187. Die physikalische Chemie der Holzzellulosedarstellung // Meddelanden. 1924. Bd. 6, N 10. — Idem // Sven. papperstidn. 1924. S. 189. [Изложение физической химии древесной целлюлозы.]
188. Kinetik der Zellulose // Ztschr. Elektrochem. 1924. Bd. 30. S. 375—376. [Кинетика целлюлозы.]
189. Världarnas Utveckling. 8 helt . . . [Образование миров. 8-е изд., целиком перераб. и значительно расширенное. *Первая часть*: Солнечная система. Стокгольм, 1924. *Вторая часть*: Звездные миры: Собрание опубл. трудов Аррениуса и оставленные заметки, полученные от Кнута Линдмарка. Стокгольм, 1929.]; пер. на нем. яз.: Die Entstehung der Welten. Teil 1: Erde und Weltall. Leipzig, 1925; Teil 2: Die Sternenwelt. Leipzig, 1931.

1927

190. Die thermophilen Bakterien und der Strahlungsdruck der Sonne // Ztschr. phys. Chem. 1927. Bd. 130. S. 516—519. [Термофильные бактерии и давление солнечных лучей.]

Литература о С. Аррениусе

- Ostwald W.* S. Arrhenius // Ztschr. phys. Chem. 1909. Bd. 69. S. VII—VIII.
- Nernst W.* Svante Arrhenius // Ztschr. Elektrochem. 1927. Bd. 33. S. 537—539.
- Walden P.* Svante Arrhenius (Geb. 19 Febr. 1859, gest. 2 Okt. 1927) // Naturwissenschaften. 1928. Jg. 16, H. 19. S. 325—333.
- Walker J.* Svante August Arrhenius, 1859—1927 // Proc. Roy. Soc. London. A. 1928. Vol. 119, N 783. P. IX—XIX.
- Блох М. А.* Сванте Аррениус // Сообщ. о науч.-техн. работах в Республике. 1928. Вып. 24. С. 6—20.
- Каблуков И. А.* С. Аррениус и его теория электролитической диссоциации // Успехи физ. наук. 1928. Т. 8, вып. 4. С. 427—440.
- Сапожников А. П.* Сванте Аррениус (1859—1927) // Мироведение. 1928. Т. 17, № 4. (63). С. 211—216.
- Palmaer W.* Svante August Arrhenius // Kgl. sven. vetenskapsakad. årsb. 1929. Т. 42.
- Riesenfeld E. H.* Svante Arrhenius // Berichte. A. 1930. Bd. 63. S. 1—40.
- Riesenfeld E. H.* Svante Arrhenius. Leipzig, 1931. 110 S.
- Benedicks C.* Svante Arrhenius. Stockholm, 1938.
- Яффе Б.* Сванте Аррениус и его научные друзья // Химия в шк. 1939. № 1. С. 38—47.
- Palmaer W.* Arrhenius // Das Buch der grossen Chemiker. Weinheim: Verl. Chemie, 1955. Bd. 2. S. 443—463.
- Соловьев Ю. И., Фигуровский Н. А.* Сванте Аррениус. 1859—1959. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 179 с.
- Kernbauer Alois.* Svante Arrhenius' Beziehungen zu österreichischen Gelehrten: Briefe aus Österreich an Svante Arrhenius (1891—1962). Graz: Akad. Druck- und Verlagsanst., 1988. 526 S. (Publ. aus dem Arch. der Univ. Graz; Bd. 21).
- Stiller W.* Arrhenius equation and non-equilibrium kinetics. 100 years Arrhenius equation // Teubner-Texte zur Physik. Bd. 21. Leipzig, 1989. 161 S.

Основные даты жизни и деятельности Сванте Аррениуса

Сванте Август Аррениус родился 19 февраля 1859 г. в замке Вейк, близ Упсалы; скончался 2 октября 1927 г. в Стокгольме, похоронен в Упсале.

1876—1881. Студент Упсальского университета.

1881—1883. Работал в Физическом институте Шведской Академии наук в Стокгольме.

1884. Защитил докторскую диссертацию «Исследования гальванической проводимости электролитов» и получил степень доктора философии.

1884—1885. Приват-доцент на кафедре физической химии Упсальского университета.

1886—1889. Находился в научной командировке за границей (работал у В. Оствальда в Риге, у Ф. Кольрауша в Вюрцбурге, у Л. Больцмана в Граце, у Я. Вант-Гоффа в Амстердаме).

1887. Опубликовал статью «О диссоциации растворенных в воде веществ», в которой изложил основные положения теории электролитической диссоциации.

1891—1895. Доцент (лаборатор) по физике в Высшей школе в Стокгольме.

1894. Женится на Софье Рудбек.

1895. Избран членом Немецкого электрохимического общества (позже Немецкое Бунзеновское общество).

— Принимал участие в работе Съезда немецких естествоиспытателей в Любеке, на котором развернулась острая дискуссия по энергетизму.

— Родился сын Олов.

1896. Принимал участие в путешествии на Шпицберген с экспедицией С. А. Андре.

1896—1905. Ректор Высшей школы в Стокгольме.

1901. Избран академиком Шведской Королевской Академии наук.

1901—1904. Работал в Копенгагене с Т. Мадсенем и во Франкфурте-на-Майне у П. Эрлиха по проблемам иммунохимии.

1902. Королевским обществом в Лондоне присуждена высокая и почетная награда — медаль Дэви.

1903. Присуждена Нобелевская премия «в признание выдающихся заслуг в развитии химии, достигнутых теорией электролитической диссоциации».

— Избран иностранным членом-корреспондентом по физическому разряду физико-математического отделения Петербургской Академии наук.

1904. Читал курс лекций «Теории химии» и лекции по иммунохимии в Калифорнийском университете в Беркли (США).

1905. Принимал участие в экспедиции в Испанию для наблюдения солнечного затмения.

— Избран членом Немецкого химического общества.

— Женится на Марии Йогансон.

- 1905—1927. Директор Нобелевского физико-химического института.
1907. Участвовал в работе Первого Менделеевского съезда в Петербурге, на котором был избран товарищем председателя.
1908. Принимал участие в работе Конгресса электриков в Лондоне. Посетил Оксфордский и Кембриджский университеты.
1909. Избран почетным членом Русского физико-химического общества, Московского университета и Московского общества испытателей природы.
- Родился сын Свен.
- Торжественно отмечены 50-летие С. Аррениуса и 25 лет со дня защиты им докторской диссертации.
1910. Принимал участие в работе Международного геологического съезда в Стокгольме.
1911. Избран членом Лондонского Королевского общества.
- Избран членом чикагской секции Американского химического общества, где 12 мая прочитал лекцию «Электролитическая диссоциация».
- Присуждена в университете Чикаго медаль Вилларда Гиббса.
- Принимал участие в работе конференции в Париже, посвященной физической и прикладной химии.
- Выступил в Гамбурге на Конгрессе мюнхенцев с докладом «Вселенная».
- На Четвертом Международном философском конгрессе (Болонья) прочитал лекцию о происхождении звездочитания.
- В Университете Нью-Хейвена (США) прочитал Силлимановские лекции по теории растворов.
1912. Избран почетным членом Рижского политехнического института.
1913. Избран почетным доктором Бирмингемского университета.
- Родилась дочь Эстер.
1914. Присуждена Фарадеевская медаль. В Лондонском химическом обществе прочитал Фарадеевскую лекцию по теории электролитической диссоциации.
- Прочитал в Лондоне три Тиндалевские лекции, которые легли в основу его книги «Количественные законы в биологической химии».
- Родилась дочь Анна-Лиза.
1919. Вышла книга «Химия и современная жизнь».
1922. Прочитал пять лекций в Сорбонне, объединенных общим названием «Проблемы физической и космической химии».
- Принимал участие в работе Сольвеевского конгресса в Брюсселе.
- На конференции, посвященной обсуждению актуальных проблем физической химии и космической физики, в Сорбонне, прочитал доклад о физической химии.
- Принимал участие в работе юбилейного заседания Немецкого общества естествоиспытателей и врачей в Лейпциге, где прочитал доклад «Физико-химические закономерности химических процессов в космосе».
1925. Избран почетным членом Академии наук СССР.

Приложения

Приложения, публикуемые в данной книге, органически дополняют ее основной текст. Они позволяют полнее обрисовать научную деятельность замечательного ученого. Впервые наш читатель может ознакомиться с классической работой С. Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ» (1887 г.), в которой излагаются основные положения теории электролитической диссоциации. Пропаганде и популяризации своей теории Аррениус посвятил немало публичных выступлений, среди которых наиболее яркой, на наш взгляд, является его речь «Электролитическая диссоциация», прочитанная в 1912 г. в Чикаго. Ее текст впервые публикуется на русском языке.

Для понимания восприятия учеными теории Аррениуса в период ее возникновения большой интерес представляет кандидатская диссертация В. А. Кистяковского «Гипотеза Планка—Аррениуса», в которой еще в 1888 г. была выдвинута идея о гидратации ионов.

Впервые на русском языке публикуются письма С. Аррениуса к В. Оствальду и Г. Тамману. Из огромного эпистолярного наследия Аррениуса мы приводим только некоторые письма, характеризующие его как ученого, наделенного талантом писателя. Каждое из этих писем — живая образная зарисовка различных научных и жизненных событий тех дней. Перед нами особый жанр доверительного разговора с другом, окрашенного теплыми, пастельными красками юмора. Письма для Аррениуса служили живыми нитями, связывающими его с многочисленными коллегами из разных стран. Для нас же эти письма — родник живой речи ученого и источник интересных фактов из его жизни.

Приложение I

С. Аррениус

О диссоциации растворенных в воде веществ¹

(Из докладов Шведской Академии наук
от 8 июня и 9 ноября 1887 г.)

В своей работе, представленной Шведской Академии наук 14 октября 1885 г., Вант-Гофф высказал и обосновал экспериментально и теоретически чрезвычайно важное обобщение закона Авогадро (*Van't Hoff: Une propriété générale de la matière diluée*, p. 43. Sv. Vet. Ak-s Handlingar 21, N 17. 1886. См. Archives Neerlandaises за 1885 г.)²:

«Давление, которым обладает газ при данной температуре в случае, если в определенном объеме находится определенное число молекул, равно осмотическому давлению, которое обнаруживает большинство тел в тех же условиях, если эти тела растворены в любой (безразлично в какой) жидкости».

Этот закон доказан Вант-Гоффом таким образом, что едва ли могут возникнуть сомнения в его полной справедливости. Известная трудность, которую еще остается преодолеть, заключается в том что названный закон справедлив только для «большинства веществ» в то время как значительное число исследованных водных растворов составляют исключения, а именно — показывают значительное большее осмотическое давление, чем это следовало из названного закона.

Если газ дает такого рода отклонения, то это можно объяснить приняв, что газ находится в состоянии диссоциации. Хорошим примером в этом отношении может служить поведение хлора, брома иода при высоких температурах. В этих условиях названные вещества ведут себя так, как будто бы они расщеплены на отдельные атомы.

Тот же самый вывод естественно было бы применить и для объяснения исключений из закона Вант-Гоффа. Однако до сих пор не пошли этим путем благодаря, по-видимому, новизне предмет большому числу известных отклонений, а также серьезным возражениям, которые возникли бы при таком объяснении с химическ

¹ Arrhenius S. Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe Ztschr. phys. Chem. 1887. Bd. 1. S. 631—648.

² См. русский перевод этой работы в кн.: Вант-Гофф Я. Избранные труды по химии. М.: Наука, 1984. С. 183 и сл. — Ю. С.

стороны. Цель нижеследующих строк — показать, что такое предположение о диссоциации какого-либо растворенного в воде тела в значительной степени подкрепляется выводами, сделанными из электрических свойств данного тела. Возражения с химической стороны при более подробном рассмотрении будут также значительно снижены.

Вместе с Клаузиусом (*Clausius*: Pogg. Ann. 401, 347, 1857. Wied. Elektrizität 2, 941) можно принять для объяснения электролитических явлений, что часть молекул электролита диссоциирована на свои ионы, обладающие независимым друг от друга движением. Так как теперь в соответствии с современными кинетическими воззрениями «осмотическое давление», оказываемое растворенными в жидкости телами на стенки заключающего раствор сосуда, представляется как результат ударов мельчайших частиц этого тела при их движении по направлению к стенкам сосуда, то в соответствии с этим надо принять, что диссоциированная изложенным выше способом молекула оказывает на стенки сосуда такое давление, какое должны были бы оказать ее ионы в свободном состоянии. Итак, если можно было бы вычислить, какая часть молекул электролита диссоциирована на свои ионы, то можно было бы также по закону Вант-Гоффа вычислить и осмотическое давление.

В одной из прежних работ: «*Sur la conductibilité galvanique des electrolytes*»³ я назвал активными такие молекулы, ионы которых независимы друг от друга в своем движении, и неактивными — остальные молекулы, ионы которых прочно связаны друг с другом. Равным образом я отметил, что в разбавленных растворах все неактивные молекулы электролита превращаются в активные (*Bihang der Stokholmer Akademie* 8. N 13 и N 14, 2 Tl, p. 5 и 13). Эти предположения я хочу положить в основу приводимых ниже вычислений. Я обозначил коэффициентом активности отношение числа активных к сумме активных и неактивных молекул (l. c. 2 Tl, p. 5). Таким образом, коэффициент активности при бесконечном разбавлении принимается равным единице.⁴ Для малых разбавлений он меньше единицы и должен быть равным для не слишком концентрированных растворов (т. е. растворов, для которых можно было бы пренебречь искажающими условиями, как, например, внутреннее трение) отношению истинной молекулярной проводимости к высшему, пограничному, значению, к которому приближается молекулярная электропроводность этого раствора с увеличением разбавления.

Если известен этот коэффициент активности (α), можно, следовательно, вычислить значения табличного вант-гоффовского коэффициента i , представляющего собою отношение действительного,

³ Речь идет о докторской диссертации С. Аррениуса, опубликованной в 1884 г. — Ю. С.

оказываемого данным телом, осмотического давления к тому осмотическому давлению, которое наблюдалось бы, если бы это тело состояло исключительно из неактивных (недиссоциированных) молекул. Очевидно, i равно сумме числа неактивных молекул + число ионов, разделенной на общее число неактивных и активных молекул. Если, следовательно, m представляет собою число неактивных молекул, n — число активных молекул и k — число ионов, на которое распадается каждая активная молекула (например, для KCl $k=2$, а именно: K и Cl ; для $BaCl_2$ и K_2SO_4 — $k=3$, а именно: Ba , Cl и Cl и соответственно K , K и SO_4), то

$$i = (m + kn) / (m + n).$$

Так как коэффициент активности (α), очевидно, равен отношению

$$n / (m + n),$$

то

$$i = 1 + (k - 1) \alpha \quad (1)$$

(по этой формуле вычислена часть приведенных [в табл. 1] цифр, помещенных в последнем столбике).

С другой стороны, i вычисляют на указанных Вант-Гоффом основаниях по данным исследований Рауля (Raoult) по температурам замерзания растворов. Понижение температуры замерзания t воды (в градусах Цельсия), обусловленное растворением одной грамм-молекулы данного тела, делится на 18,5 [см.⁴]. Вычисленные таким образом значения $i = t / 1,85$ помещены в предпоследнем столбике. Все данные цифры вычислены в предположении (как это в действительности и было в опытах Рауля), что 1 гр. исследуемого тела растворен в литре воды.

В таблице [табл. 1] в первом столбце стоят названия исследованных веществ, во втором столбце — значения коэффициента активности (Lodge: On Elektrolysis. Rep. of Brit. Ass. Aberdeen, 1885, p. 756. (London, 1886)), и в обоих последних значения i , вычисленные двумя методами ($i = t / 1,85$ и $i = 1 + (k - 1) \alpha$). Исследованные тела перечислены в четырех разделах: 1) непроводники, 2) основания, 3) кислоты, 4) соли.

Три последние цифры предпоследнего столбца взяты не из работы Рауля (Raoult: Ann. d. chim. et d. phys. (5) 28, 133, 1883; (6) 2, 66, 99, 115, 1884; (6) 4, 401, 1885), как все остальные, а из старых данных Рюдорфа (Rüdorff: Nach Ostwalds Lehrbuch d. allg. Chemie 1, 414), который применял при своих опытах очень большие

⁴ Здесь и далее в статье Аррениуса допущена ошибка: следует читать: «делится на 1,85». — Ю. С.

[Таблица 1]

| Вещество | α | $i = t/1,85$ | $i = 1 + (k - 1)\alpha$ |
|---------------------------------|----------|--------------|-------------------------|
| 1. Непроводники | | | |
| Метиловый спирт | 0,00 | 0,94 | 1,00 |
| Этиловый спирт | 0,00 | 0,94 | 1,00 |
| Бутиловый спирт | 0,00 | 0,93 | 1,00 |
| Глицерин | 0,00 | 0,92 | 1,00 |
| Маннит | 0,00 | 0,97 | 1,00 |
| Инвертный сахар | 0,00 | 1,04 | 1,00 |
| Сахароза | 0,00 | 1,00 | 1,00 |
| Фенол | 0,00 | 0,84 | 1,00 |
| Ацетон | 0,00 | 0,92 | 1,00 |
| Этиловый эфир | 0,00 | 0,90 | 1,00 |
| Этилацетат | 0,00 | 0,96 | 1,00 |
| Ацетамид | 0,00 | 0,96 | 1,00 |
| 2. Основания | | | |
| Гидрат окиси бария | 0,84 | 2,69 | 2,67 |
| Гидрат окиси стронция | 0,86 | 2,61 | 2,72 |
| Гидрат окиси кальция | 0,80 | 2,59 | 2,59 |
| Едкий литий | 0,83 | 2,02 | 1,83 |
| Едкий натр | 0,83 | 1,96 | 1,88 |
| Едкий кали | 0,93 | 1,91 | 1,93 |
| Гидрат окиси таллия | 0,90 | 1,79 | 1,90 |
| { Гидрат тетраметилам- мония | — | 1,99 | — |
| { Гидрат тетраэтилам- мония | 0,92 | — | 1,92 |
| Аммиак | 0,01 | 1,03 | 1,01 |
| Метиламин | 0,03 | 1,00 | 1,03 |
| Триметиламин | 0,03 | 1,09 | 1,03 |
| Этиламин | 0,04 | 1,00 | 1,04 |
| Пропиламин | 0,04 | 1,00 | 1,04 |
| Анлин | 0,00 | 0,83 | 1,00 |
| 3. Кислоты | | | |
| Хлористоводородная | 0,90 | 1,98 | 1,90 |
| Бромистоводородная | 0,94 | 2,03 | 1,94 |
| Иодистоводородная | 0,96 | 2,03 | 1,96 |
| Кремнефтористоводородная | 0,75 | 2,46 | 1,75 |
| Азотная | 0,92 | 1,94 | 1,92 |
| Хлорноватая | 0,91 | 1,97 | 1,91 |
| Хлорная | 0,94 | 2,09 | 1,94 |
| Серная | 0,60 | 2,06 | 2,19 |
| Селеновая | 0,66 | 2,10 | 2,31 |
| Фосфорная | 0,08 | 2,32 | 1,24 |
| Сернистая | 0,14 | 1,03 | 1,28 |
| Сероводородная | 0,00 | 1,04 | 1,00 |
| Иодноватая | 0,73 | 1,30 | 1,73 |

[Продолжение таблицы 1]

| Вещество | α | $i = t/1,85$ | $i = 1 + (k - 1) \alpha$ |
|-------------|----------|--------------|--------------------------|
| Фосфористая | 0,46 | 1,29 | 1,46 |
| Борная | 0,00 | 1,11 | 1,00 |
| Синильная | 0,00 | 1,05 | 1,00 |
| Муравьиная | 0,03 | 1,04 | 1,03 |
| Уксусная | 0,01 | 1,03 | 1,01 |
| Масляная | 1,01 | 1,01 | 1,01 |
| Щавелевая | 0,25 | 1,25 | 1,49 |
| Винная | 0,06 | 1,05 | 1,11 |
| Яблочная | 0,04 | 1,08 | 1,07 |
| Молочная | 0,03 | 1,01 | 1,03 |

4. Соли

| | | | |
|----------------------------|-------|------|------|
| Хлористый калий | 0,861 | 1,82 | 1,86 |
| Хлористый натрий | 0,82 | 1,90 | 1,82 |
| Хлористый литий | 0,75 | 1,99 | 1,75 |
| Хлористый аммоний | 0,84 | 1,88 | 1,84 |
| Иодистый калий | 0,92 | 1,90 | 1,92 |
| Бромистый калий | 0,92 | 1,90 | 1,92 |
| Цианистый калий | 0,88 | 1,74 | 1,88 |
| Азотнокислый калий | 0,81 | 1,67 | 1,81 |
| Азотнокислый натрий | 0,82 | 1,82 | 1,82 |
| Азотнокислый аммоний | 0,81 | 1,73 | 1,81 |
| Уксуснокислый калий | 0,83 | 1,86 | 1,63 |
| Уксуснокислый натрий | 0,79 | 1,73 | 1,79 |
| Муравьинокислый калий | 0,83 | 1,90 | 1,83 |
| Азотнокислое серебро | 0,86 | 1,60 | 1,86 |
| Хлорноватистоокислый калий | 0,83 | 1,78 | 1,83 |
| Углекислый калий | 0,69 | 2,26 | 2,18 |
| Углекислый натрий | 0,61 | 2,18 | 2,22 |
| Сернокислый калий | 0,67 | 2,11 | 2,33 |
| Сернокислый натрий | 0,62 | 1,91 | 2,24 |
| Сернокислый аммоний | 0,59 | 2,00 | 2,17 |
| Щавелевокислый калий | 0,66 | 2,43 | 2,32 |
| Хлористый барий | 0,77 | 2,63 | 2,54 |
| Хлористый стронций | 0,75 | 2,76 | 2,50 |
| Хлористый кальций | 0,75 | 2,70 | 2,50 |
| { Хлорная медь | — | 2,58 | — |
| { Хлористый цинк | 0,70 | — | 2,40 |
| Азотнокислый барий | 0,57 | 2,19 | 2,13 |
| Азотнокислый стронций | 0,62 | 2,23 | 2,23 |
| Азотнокислый кальций | 0,67 | 2,02 | 2,33 |
| Азотнокислый свинец | 0,54 | 2,02 | 2,08 |
| Сернокислый магний | 0,40 | 1,04 | 1,40 |
| Сернокислое железо зак. | 0,35 | 1,00 | 1,35 |
| Сернокислая медь | 0,35 | 0,97 | 1,35 |
| Сернокислый цинк | 0,38 | 0,98 | 1,38 |
| Уксуснокислая медь | 0,33 | 1,68 | 1,66 |

| Вещество | α | $i = 1/1,85$ | $i = 1 + (k - 1) \alpha$ |
|---------------------|----------|--------------|--------------------------|
| Хлористый магний | 0,70 | 2,64 | 2,40 |
| Хлорная ртуть | 0,03 | 1,11 | 1,05 |
| Иодистый кадмий | 0,28 | 0,94 | 1,56 |
| Азотнокислый кадмий | 0,73 | 2,32 | 2,46 |
| Сернокислый кадмий | 0,35 | 0,75 | 1,35 |

количества исследуемых тел, благодаря чему эти три цифры не могут быть очень точными. Значения α вычислены из цифр Кольрауша (Wied. Ann. 6, 145, 1879; 26, 161, 1885), Оствальда (Journ. f. prakt. Chem. (2) 32, 300, 1885; (2) 33, 352, 1886; Diese Zeitschr. 97, 1887) (для кислот и оснований) и для некоторых немногих веществ — Гротриана (Grottrian) (Wied. Ann. 18, 177, 1883) и Клейна (Wied. Ann. 27, 151, 1886). Значения, полученные из данных Оствальда, являются наиболее точными, поскольку обе входящие в α величины в этом случае легко определить точно. Ошибка значений i , вычисленных из этих цифр, не должна превышать 5 %. Значения α и i , определенные из данных Кольрауша, несколько менее точны, главным образом потому, что максимальные значения молекулярной электропроводности трудно точно вычислить. В еще большей степени это относится к значениям α и i , полученным из опытных данных Гротриана и Клейна. Эти авторы в неблагоприятных случаях могли допустить ошибку в 10—15 %. Что касается точности цифр Рауля, то их трудно оценить: по самим цифрам (для очень близких по свойствам тел) ошибка в 5 % не невероятна.

Надо отметить, что в приведенной таблице [табл. 1] перечислены ради полноты все тела, для которых возможны мало-мальски точные расчеты обоими методами. Если подчас для какого-либо тела (хлорная медь или гидрат тетраметиламмония) данные для электропроводности отсутствуют, то они вычислены из сравнения с данными для подобных им веществ (хлористый цинк и гидрат тетраэтиламмония), электрические свойства которых лишь в незначительной степени могут отличаться от такого рода сомнительных веществ.

Среди значений i , показывающих по отношению друг к другу большую разницу, можно было бы с самого начала выделить величины для H_2SiF_6 . Оствальд показал, что, по всей вероятности, эта кислота в водном растворе частично распадается на 6HF и SiO_2 , благодаря чему находит себе объяснение большая величина i , полученная по данным Рауля.

Одно обстоятельство, хотя и не значительно уменьшающее сравнимость обоих последних столбцов таблицы, состоит в том, что зна-

чения взяты, собственно, для различных температур. Цифры предпоследнего столбца все соответствуют температурам, немногим меньше 0°C , так как они получены из опытов с незначительными понижениями температур замерзания воды. Наоборот, цифры последнего столбца для кислот и оснований (опыты Оствальда) соответствуют 25°C , остальные 18°C . Естественно, что цифры последнего столбца для неэлектролитов соответствуют также 0°C , так как эти тела и при этой температуре лишь в незначительной степени состоят из диссоциированных (активных) молекул.

Все же из сравнения цифр двух последних столбцов, без сомнения, явствует ярко выраженный параллелизм между ними. . . Этот параллелизм показывает а posteriori, что те вероятные предположения, из которых я исходил при вычислении этих цифр, в основных чертах оказываются правильными.

Этими предположениями были:

1) что закон Вант-Гоффа является действительным не только для «большинства», но и для всех веществ, в том числе и таких, которые раньше рассматривались как исключения (электролиты в водных растворах);

2) что каждый электролит (в водном растворе) состоит частично (в электролитическом и химическом отношении) из активных, частично из неактивных, молекул, причем последние превращаются при разбавлении в активные, так что в бесконечно разбавленных растворах имеются только активные молекулы.

Возражения, которые, вероятно, могли бы возникнуть с химической стороны, представляют собой главным образом те, которые ранее были выдвинуты против гипотезы Клаузиуса и которые характеризованы мною ранее как неосновательные.

Повторение этих возражений будет здесь, таким образом, лишним. Лишь одну точку зрения я хочу здесь отметить: хотя растворенное вещество и оказывает на стенки сосуда осмотическое давление, как если бы это тело было диссоциировано на свои ионы, все же диссоциация, которая здесь рассматривается, не вполне одинакова с происходящим, напр., распадом аммонийных солей при высоких температурах. В первом случае продукты диссоциации (ионы) заряжены большими количествами электричества противоположного друг другу знака, благодаря чему возникают особые условия (несжимаемость электричества). Отсюда следует, что ионы могут быть разделены в заметнейшей степени не без очень большой затраты энергии (l. c. 2 Tl. S. 8). Напротив, при обычной диссоциации, где такие условия не имеют места, продукты распада в общем отделены друг от друга.

Оба приведенных выше предположения имеют важнейшее значение не только в теоретическом отношении, о чем будет речь ниже, но в значительной степени и в практическом смысле. Если бы оказа-

лось, что закон Вант-Гоффа имеет общую силу (что, как я показал, в высшей степени вероятно), то химик имел бы в своих руках чрезвычайно удобное средство для определения молекулярного веса любого растворимого в жидкости вещества. (Это средство уже применяется. Ср.: *Raoult: Ann. d. chim. et de phys.* (6) 8, 317, 1886; *Paternò und Nasini: Berl. Ber.* 1886. [19]. S. 2527.)

Вместе с этим я могу заметить, что приведенное выше уравнение (1) указывает на связь между обоими величинами i и α , которые играют главную роль в развиваемой в последнее время Вант-Гоффом и мною химической теории.

В приведенных выше вычислениях i я молчаливо принял, что неактивные молекулы являются простыми молекулами и в растворе не соединяются в большие молекулярные комплексы. Результаты этого вычисления (т. е. цифры последнего столбца) при сравнении с результатами непосредственного определения (цифры предпоследнего столбца) показывают, что в общем это предположение вполне справедливо. В противном случае, естественно, цифры предпоследнего столбца оказались бы меньшими, чем цифры последнего столбца. Исключение, при котором, без сомнения, имеет место это явление, образует группа сульфатов ряда магния ($MgSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$), а также нодистый кадмий. Чтобы объяснить это исключение, можно было бы предположить, что неактивные молекулы этих солей, действительно, частично соединены друг с другом. К этому предположению пришел Гитторф (*Hittorf: Pogg. Ann.* 106, 547 и 551, 1859; *Wied. Elektrizität* 2, 584) для CdJ_2 , обнаружив большое изменение чисел переноса ионов. И если присмотреться ближе к его таблице, то можно найти необыкновенно большое изменение этих чисел также и для трех названных выше сульфатов ($MgSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$), которые им исследованы. Следовательно, пожалуй, весьма вероятно, что это объяснение применимо к упомянутым солям. Однако для других солей надо принять, что двойные молекулы присутствуют здесь лишь в весьма незначительной степени. Теперь остается еще в двух словах указать на основания, которые дали повод прежним авторам принять предположение об универсальности существования комплексных молекул в растворах.

Так как в общем случае тела в газообразном состоянии состоят из простых молекул (по закону Авогадро) и часто вблизи точки конденсации наблюдается увеличение плотности газа, которое указывает на соединение молекул, то можно было бы в изменении агрегатного состояния видеть такое же соединение, происходящее в большей степени, т. е. принять, что молекулы жидкости в общем случае являются сложными. Я не хочу здесь оспаривать правильности этого заключения. Однако имеется большое различие с изложенным выше в том случае, если рассматриваемая жидкость растворена

в какой-либо другой жидкости (например, HCl в воде). Если при-
нять, что вначале неактивные молекулы при разбавлении переходят
в активные, причем ионы до некоторой степени отдаляются друг от
друга, что связано с большой затратой энергии, то никакой труд-
ности не представляет сделать и такое предположение, что молеку-
лярные комплексы при смешении с водой большею частью раство-
ряются, для чего в каждом случае требуется не особенно много
работы. Помимо этого, в том обстоятельстве, что при разбавлении
растворов потребляется теплота, хотят видеть доказательство
(*Ostwald: Lehrbuch d. allg. Chemie* 1, 811; *L. Meyer: Moderne Theo-
rien der Chemie*, S. 319, 1880) существования молекулярных ком-
плексов. Однако, как уже выше сказано, это явление можно при-
писать активизации молекул. Далее, некоторые химики хотят при-
знать молекулярные комплексы, в которых насыщаются избыточные
валентности, чтобы поддержать учение о постоянной валентности
(*L. Meyer: l. c. S. 360*).

Однако учение о постоянной валентности оспаривалось так
много, что едва ли на нем можно строить какие-либо выводы.
В полученных таким образом выводах о том, например, что хлори-
стый калий должен иметь формулу $(KCl)_3$, Л. Мейер пытается найти
подкрепление и даже отвергает, что, например, KCl значительно
менее летуч, чем $HgCl_2$, несмотря на значительно меньший молеку-
лярный вес первого. Отсюда видно, как слабо обоснован теорети-
чески подобный аргумент. Таким образом, этот вывод очевиден
только для чистых веществ, а не для раствора. Имеются и другие
значительные основания, приведшие Л. Мейера к признанию суще-
ствования молекулярных комплексов, как, например, то, что NaCl
диффундирует медленнее, чем HCl (*L. Meyer: l. c. S. 316*), что, однако,
надо отнести за счет большего в действительности трения (по элек-
тролитическим определениям) Na, чем водорода, относительно
воды. Достаточно, однако, привести несколько слов Л. Мейера:
«Как бы ни были неполны и ненадежны даже и теперь еще все эти
разнообразные точки опоры для определения молекулярных весов
в капельно-жидком состоянии, все же они дают нам возможность
надеяться, что в будущем возможно будет определить. . . величину
молекулы» (*L. Meyer: l. c. S. 321*). Закон Вант-Гоффа дает, однако,
вполне твердые точки опоры и показывает, что в подавляющем
большинстве случаев можно пренебречь числом молекулярных ком-
плексов в растворах и лишь в отдельных, немногих, случаях и как
раз в тех, которые ранее служили основанием для предположения
о существовании молекулярных комплексов, имеется подтверждение,
что таковые действительно существуют. При этом не отвергается
возможность существования таких молекулярных комплексов также
в растворах других солей, и в особенности в концентрированных
растворах. В растворах с такими разбавлениями, которые приме-

ялились в исследованиях Рауля, эти комплексы имеются в общем в таких малых количествах, что их существованием можно было пренебречь без заметной ошибки в наших приведенных выше вычислениях.

Большая часть свойств разбавленных растворов солей относится к так называемым аддитивным свойствам. Иными словами, эти свойства (выраженные в цифрах) можно рассматривать как сумму свойств составных частей раствора (растворителя и части молекул, которые фактически являются ионами). Например, электропроводность какого-либо раствора соли можно рассматривать как сумму электропроводности растворителя (в большинстве случаев равной нулю), положительного и отрицательного ионов (*Kohlrausch*: Wied. Ann. 167, 1879). В большинстве случаев это контролируют сравнением двух солей (например, K и Na) какой-либо кислоты (например, HCl) с двумя соответствующими солями этих же металлов (K и Na) какой-либо другой кислоты (например, HNO₃). Тогда свойство первой соли минус свойство второй соли (KCl—NaCl) равно свойству третьей соли (KNO₃) минус свойство четвертой соли (NaNO₃). В большинстве случаев это имеет силу для многих свойств, таких, как электропроводность, понижение точки замерзания, эквивалент рефракции, теплота нейтрализации и пр., которые мы кратко обсудим в дальнейшем, и находит свое объяснение в доказанной выше полной диссоциации большинства солей на их ионы. Если соль в водном растворе полностью распадается на свои ионы, то можно, естественно, большую часть свойств этой соли выразить как сумму свойств ионов.

Таким образом, в большинстве случаев ионы независимы друг от друга и каждый ион обладает характерными для него свойствами. Такую же природу имеет и противоположный ион, с которым первый находится вместе. В растворах, которые мы фактически исследовали, конечно, никогда не достигалось полной диссоциации, и приведенное выше доказательство не является поэтому строго действительным. Когда же, однако, рассматривают такие соли, которые (почти исключительно соли сильных оснований и сильных кислот) диссоциированы на 80 или 90 %, то допускают в общем не столь большую ошибку, когда вычисляют их свойства в предположении, что эти соли полностью расщеплены на свои ионы. Это имеет силу, очевидно, по приведенной выше таблице [табл. 1] и для сильных оснований и кислот: Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, Ca(OH)₂, LiOH, NaOH, KOH, TlOH, HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₃.

Существует, однако, и другая группа тел, которые при большей части исследований, проведенных до настоящего времени, играли подчиненную роль и которые в разбавленных растворах отстают очень далеко от полной диссоциации, как, например, приведенные в таблице [табл. 1] соли: HgCl₂ (и другие ртутные соли), CdJ₂, CdSO₄,

[Таблица 2]

Теплоты образования некоторых солей в разбавленных растворах по Томсену и Берглю

| | HCl, HBr или HI | HNO ₃ | C ₂ H ₄ O ₂ | C ₂ H ₂ O ₂ | $\frac{1}{2}(\text{COOH})_2$ | $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}$ | HCN | $\frac{1}{2}\text{CO}_2$ |
|-------------------------------------|--------------------------|------------------|--|--|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------|
| NaOH | 13,7 | 13,7 (0,0) | 13,3 (-0,4) | 13,4 (-0,3) | 14,3 (+0,6) | 15,8 (+2,1) | 3,8 (-9,9) | 2,9 (-10,8) | 10,2 (-3,5) |
| KOH | 13,7 | 13,8 (+0,1) | 13,3 (-0,4) | 13,4 (-0,3) | 14,3 (+0,6) | 15,7 (+2,0) | 3,8 (-9,9) | 3,0 (-10,7) | 10,1 (-3,6) |
| NH ₃ | 12,4 | 12,5 (+0,1) | 12,0 (-0,4) | 11,9 (-0,5) | 12,7 (+0,3) | 14,5 (+2,0) | 3,1 (-9,3) | 1,3 (-11,1) | 5,3 (-7,1) |
| $\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 14,0 | 13,9 (-0,1) | 13,4 (-0,6) | 13,5 (-0,5) | — | — | 3,9 (-10,1) | — | — |
| $\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2$ | 13,8 | 13,9 (+0,1) | 13,4 (-0,4) | 13,5 (-0,3) | — | — | — | — | — |
| $\frac{1}{2}\text{Sr}(\text{OH})_2$ | 14,1 | 13,9 (-0,2) | 13,3 (-0,8) | 13,5 (-0,6) | — | — | — | — | — |

FeSO₄, MgSO₄, ZnSO₄, CuSO₄ и Cu(C₂H₃O₂)₂, слабые основания и кислоты, как H₃N и различные амины, H₃PO₄, H₂S, B(OH)₃, HCN, муравьиная, уксусная, масляная, винная, яблочная и молочная кислоты. Свойства этих тел в общем не имеют той же самой природы (аддитивности), как у перечисленных выше тел, что полностью подтвердится, как мы увидим в дальнейшем; естественно, что имеется некоторое число переходных звеньев между этими обеими группами, как на это также указывает приведенная выше таблица [табл. 1]. Надо также упомянуть, что многие авторы, принимая во внимание, что аддитивность свойств почти всюду встречается у тел первой группы значительно чаще, чем у второй, приходят в своих исследованиях к предположению о полной диссоциации солей на их ионы (*Valson: Compt. rend.* 73, 441 (1871); 74, 103 (1872); *Favre u. Valson: Compt. rend.* 75, 1066 (1872); *Raoult: Ann. d. chim. et de phys.* (6) 4, 426).

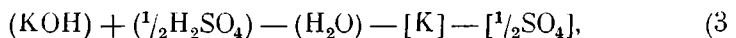
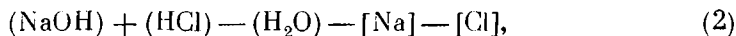
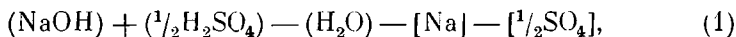
Однако, рассматривая проблему с химической стороны, нельзя найти какие-либо основания для ответа на вопрос: почему молекулы соли должны определенным путем распасться на свои ионы. Впрочем, химики находились по отношению к разбираемой проблеме не ближе, чем по отношению к существованию так называемых ненасыщенных (свободных) радикалов (под какую рубрику должны подвести и ионы), и, насколько возможно долго, боролись против этого. Так как, помимо этого, нельзя отрицать, что основания

для такого предположения были слишком ненадежны (о различных гипотезах Рауля см. 1. с., S. 401), то совершенно понятно, что предположение о полной диссоциации до сих пор не нашло себе прямого сочувствия. Приведенная таблица [табл. 1] показывает, что антипатия химиков к требованию полной диссоциации существует не без основательного права, поскольку при фактически применявшихся разбавлениях диссоциация никогда не была полной, а для большого количества электролитов (второй группы) относительно незначительна.

После этих замечаний перейдем к специальным случаям, в которых появляются аддитивные свойства.

1. Теплота нейтрализации разбавленных растворов.

При нейтрализации какой-либо кислоты щелочью энергия обоих тел освобождается в виде тепла. Наоборот, известное количество тепловой энергии, состоящее из энергий образовавшихся воды и соли, связывается. Мы обозначим круглыми скобками энергии для тел, у которых она имеется (безразлично, существуют ли эти тела в виде ионов или нет), и прямыми скобками — энергии для ионов, рассчитанные в разбавленных растворах. Для примера будем нейтрализовать (при предварительном предположении о полной диссоциации соли) $\text{NaOH} - \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (1) и HCl (2) и $\text{KOH} - \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ (3) и HCl (4), причем освобождаются следующие количества теплоты (все в эквивалентных количествах):



Очевидно, что (1) — (2) = (3) — (4) при предположении о полной диссоциации соли. Как выше указано, это приближается к практически встречающимся случаям. Тем более это имеет место в случаях, когда соль наиболее далеко отстоит от полной диссоциации, в данном случае Na_2SO_4 и K_2SO_4 расщеплены приблизительно одинаково, благодаря чему ошибка, имеющаяся в обоих членах последнего уравнения, приблизительно равнозначна. Это обстоятельство показывает, что аддитивные свойства встречаются несколько чаще, чем этого можно ожидать. Прилагаемая небольшая таблица [табл. 2] показывает, что аддитивные свойства отчетливо проявляются при нейтрализации сильных оснований и сильных кислот. У солей слабых оснований и слабых кислот это не имеет места потому, что они, очевидно, частично гидролизваны (разложены водой).

Как видно из заключенных в скобки цифр (представляющих собою разницу между относящимися к данному случаю тепловыми эф-

фектами и соответствующими эффектами для хлоридов), они приблизительно постоянны в каждом вертикальном столбце, если не принимать во внимание последнего столбца. Это находится в хорошем соответствии с так называемой термонеутральностью соли. Так как я уже ранее подробно обсуждал эту главу и отметил при этом близкую связь с гипотезой Вильямсона—Клаузиуса (I. c., 2 Tl., S. 67), то я могу теперь отказаться от ее детального обсуждения.

2. Удельный объем и удельный вес разбавленных растворов соли.

Если к литру воды прибавить некоторое, малое, количество соли, ионы которой можно представить себе полностью независимыми друг от друга, то при этом изменяется объем. Пусть x означает прибавленное количество одного иона, y — то же самое для другого иона, тогда объем, в первом приближении, будет равен $(1+ax+by)$ литрам, где a и b — константы. Так как ионы диссоциированы (sik!), то естественно, что константа для одного иона независима от природы другого иона. Таким же образом вес раствора будет $= (1+cx+dy)$ килограммов, где c и d — две другие характерные для ионов константы. Таким образом, для малых количеств x и y удельный вес может быть представлен формулой

$$1+(c-a)x+(b-d)y,$$

где очевидно $(c-a)$ и $(b-d)$ являются характерными для обоих ионов константами. Таким образом, удельный вес является для разбавленных растворов аддитивным свойством, как это также найдено Вальсоном (*Valson: Compt. rend.* 73, 441, 1871; *Ostwalds Lehrb [uch]*. 1, 384). Так как, однако, как отмечает Оствальд, «удельный вес неприменим к объяснению стехиометрических законов» (*Ostwalds Lehrbuch.* 1, 386), то мы отказываемся от ближайшего обсуждения этих результатов. Определение констант a и b и других явилось бы многообещающим, однако оно до сих пор не выполнено.

В близкой связи с этим явлением стоит изменение объема при нейтрализации. Путем вполне аналогичных рассуждений можно показать, как выше было сделано для теплот нейтрализации, что изменение объема при нейтрализации является аддитивным свойством. Как явствует из приведенной выше таблицы [табл. 1], все исследованные соли K , Na и NH_4 в разбавленных растворах почти полностью диссоциированы (что, впрочем, еще более явствует из позднейших работ Оствальда), так что для этих солей можно ожидать очень хорошее совпадение. Разницы в изменениях объема при образовании упомянутых солей из 19 различных кислот представляют собой также относительно постоянные числа (*Ostwalds Lehrbuch.* 1, 388). Так как основания, которые образуют соли второй группы, не исследованы, то не существует никаких известных исключений.

3. Удельная преломляющая способность растворов.

Для смесей многих тел известно

$$P = (n-1)/d,$$

где n обозначает показатель преломления; d — плотность и P — вес, — величины, которые для различных составных частей суммируются и дают соответствующую величину для смеси. Таким образом, для диссоциированных солей можно эту величину эквивалента рефракции считать аддитивным свойством. Что это действительно так, отчетливо показано исследованиями Гледстона. В данном случае были исследованы К- и Na-соли, так же как и кислоты. Мы заимствуем из учебника Оствальда (Ostwald: l. c., 443) маленькую таблицу молекулярных эквивалентов рефракции [табл. 3].

[Таблица 3]

| | калий | натрий | водород | К — Na | К — Н |
|-----------------|-------|--------|---------|--------|-------|
| Хлористый | 18,44 | 15,11 | 144,44 | 3,3 | 4,0 |
| Бромистый | 25,34 | 21,70 | 20,63 | 3,6 | 4,7 |
| Иодистый | 35,33 | 31,59 | 31,17 | 3,7 | 4,2 |
| Азотнокислый | 21,80 | 18,66 | 17,24 | 3,1 | 4,5 |
| Сернокислый | 30,55 | — | 22,45 | — | 2×4,1 |
| Гидрат | 12,82 | 9,21 | 5,35 | 3,6 | 6,8 |
| Муравьинокислый | 19,93 | 16,03 | 13,40 | 3,9 | 6,5 |
| Уксуснокислый | 27,65 | 24,05 | 21,20 | 3,6 | 6,5 |
| Виннокислый | 57,60 | 50,39 | 45,18 | 2×3,6 | 2×6,2 |

Как видно отсюда [табл. 3], разность К — Na всюду довольно одинакова, что можно было ожидать, зная, что соли К и Na хорошо диссоциированы. Это же имеет место для разности К — Н, пока это касается сильных (диссоциированных) кислот. Напротив, тела второй группы (малодиссоциированные кислоты) показывают совершенно иное поведение, причем у них разность К — Н оказывается значительно большей, чем у первой группы.

4. Вальсон полагал, что при капиллярных явлениях (Valson: Compt. rend. 74, 103, 1872) проявляются также аддитивные свойства растворов солей. Так как, однако, этот факт приводит к тому, что удельный вес, как выше указано, является аддитивным свойством, то нам не нужно на нем останавливаться.

5. Проводимость.

Как известно, Кольрауш, имеющий очень большие заслуги в развитии учения об электролизе, показал, что проводимость представляет собой аддитивное свойство (Kohlrausch: Wied. Ann. 6, 167, 1879; Wied. Elektr. 1, 610; 2, 155). Выше мы уже указывали, как

надо понимать это явление, поэтому перейдем непосредственно к опытным данным. Для разбавления растворов Кольрауш приводит в своей работе следующие данные:

$$\begin{aligned} K &= 48, \text{ NH}_4 = 47, \text{ Na} = 31, \text{ Li} = 21, \text{ Ag} = 40, \text{ H} = 278, \\ \text{Cl} &= 49, \text{ Bi} = 53, \text{ J} = 53, \text{ CN} = 50, \text{ OH} = 141, \text{ F} = 30, \text{ NO}_3 = 46, \\ \text{ClO}_3 &= 40, \text{ C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 23, \frac{1}{2}\text{Ba} = 29, \frac{1}{2}\text{Sr} = 28, \frac{1}{2}\text{Ca} = 26, \\ \frac{1}{2}\text{Mg} &= 23, \frac{1}{2}\text{Zn} = 20, \frac{1}{2}\text{Cu} = 29. \end{aligned}$$

Эти значения действительны, однако, лишь для большинства диссоциированных тел (соли одноосновных кислот, сильные кислоты и основания). Для несколько менее диссоциированных сульфатов и карбонатов одновалентных металлов (ср. приведенную выше таблицу [табл. 3]) он получил уже значительно меньшие величины:

$$\begin{aligned} K &= 40, \text{ NH}_4 = 37, \text{ Na} = 22, \text{ Li} = 11, \text{ Ag} = 32, \text{ H} = 166, \\ \frac{1}{2}\text{SO}_4 &= 40, \frac{1}{2}\text{CO}_3 = 36 \end{aligned}$$

и для наименее диссоциированных сульфатов (металлов ряда магния) он получил следующие, еще меньшие, значения:

$$\frac{1}{2}\text{Mg} = 14, \frac{1}{2}\text{Zn} = 12, \frac{1}{2}\text{Cu} = 12, \frac{1}{2}\text{SO}_4 = 22.$$

Оказывается, таким образом, что закон Кольрауша действителен только для сильно диссоциированных солей. Менее диссоциированные соли показывают при этом весьма различные значения. Так как, однако, при возрастании разбавления увеличивается также и число активных молекул, то при предельных разбавлениях все соли сполна распадаются на активные (диссоциированные) молекулы. Можно ожидать, что при очень больших разбавлениях соли будут вести себя более закономерно. Я показал также на некоторых примерах, что «не следует придавать слишком большого значения аномалиям солей (ацетатов и сульфатов) металлов ряда магния, так как эти аномалии при максимальных разбавлениях исчезали» (I. с. 1 Тl., S. 41). Я считал также возможным последовательно принять, что электропроводность является аддитивным свойством (I. с. 2 Тl., S. 12), и приписал электропроводности ионов водорода во всех кислотах одинаковую, независимую от природы кислоты величину, что было принято снова лишь с помощью представления об активности. Правильность этого взгляда выясняется еще отчетливее из позднейших работ Кольрауша (Wied. Ann. 26, 215, 1885) и Оствальда (diese Zeitschr. 1, 74, 97, 1887).

В своей последней работе по этому вопросу Оствальд (diese Zeitschr. 1, 74, 97, 1887) хочет доказать, что взгляд об аддитивности электропроводности может быть принят и без помощи представлений об активности, и это удастся весьма хорошо для примененных

им солей калия, натрия и лития, поскольку они в общем, и в особенности при сильных разбавлениях, очень близки к полной диссоциации. Этот результат подтверждается еще и тем, что аналогичные соли одновалентных металлов, весьма близко сходные друг с другом, диссоциированы при одинаковых концентрациях приблизительно одинаково. Если, однако, рассматривать соли несколько менее схожих металлов, то получаются совершенно иные результаты, как показали проведенные до сих пор исследования. Оствальд сам говорит (1. с., S. 79), что закон Кольрауша оказывается действительным для кислот, если привлечь на помощь понятие об активности. Однако этот закон также действителен не для всех солей. Подробное исследование уксуснокислой меди дало бы значительные трудности (моя цитиров. работа, 1 Тл., S. 39).

Еще большие трудности возникли бы в случае рассмотрения солей ртути. Для них, согласно исследованиям Гротриана (*Grottrian: Wied. Ann.* 18, 177, 1883), оказывается, что даже при очень больших разбавлениях опыт дает лишь очень небольшую часть электропроводности, выведенной из этого закона. Следовательно, кажется даже, что как будто не все соли одновалентных металлов подчинены этому закону. При этом, согласно Бути (*Bouty: Ann. d. chim. et de phys.* (6) 3, 472, 1884), виннокислая сурьмянокалиевая соль еще в 0,001-нормальном растворе проводит более чем в 5 раз хуже по сравнению с хлористым калием. По закону же Кольрауша она должна проводить по меньшей мере наполовину так же хорошо, как хлористый калий. Если, однако, привлекаются на помощь представления об активности, то закон Кольрауша оказывается полностью действительным для слабых оснований и кислот, а также и для $HgCl_2$ и $Cu(C_2H_3O_2)_2$, как это показывают вычисленные на основе закона цифры для i в приведенной выше таблице [табл. 1]. При этом значения i хорошо совпадают с вычисленными из опытов Рауля величинами для i .

6. Понижение точки замерзания.

В одной из своих работ Рауль (*Raoult: Ann. d. chim. et de phys.* (6) 4, 416, 1885) показал, что понижение точки замерзания солей должно быть отнесено к аддитивным свойствам, как это является естественным и по нашим воззрениям для хорошо диссоциированных в разбавленных растворах солей. Она дает следующие значения для действия ионов:

- 1-я группа. Одновалентные (электро)отрицательные ионы
(радикалы) 20 (Cl, Br, OH, NO_3 и др.).
- 2-я группа. Двухвалентные (электро)отрицательные ионы
(радикалы) 11 (SO_4 , CrO_4 и др.).
- 3-я группа. Одновалентные (электро)положительные
15 (H, K, Na, NH_4 и др.).

[Таблица 4]

| | Вычислено | Найдено | | Вычислено | Найдено |
|-----------------------------------|-----------|---------|-----------------|-----------|---------|
| Слабые кислоты | 35 | 19 | Ацетат свинца | 48 | 22,2 |
| Ацетат меди | 48 | 31,1 | Ацетат алюминия | 128 | 84,0 |
| Виннокислая сурьмянокалиевая соль | 41 | 18,4 | Ацетат железа | 128 | 58,1 |
| Хлорная ртуть | 48 | 20,4 | Хлорная платина | 88 | 29,0 |

4-я группа.* Двух- и более валентные (электроположительные)
8 (Ba, Mg, Al₂ и др.).

Однако имеются очень многие исключения, которые отличаются необыкновенно малой величиной диссоциации даже в наиболее разбавленных растворах, как показывает следующая таблица [табл. 4].

О приведенных в первом столбце тела мы знаем из опытов по их электрической проводимости, что их молекулы диссоциированы весьма слабо. Остальные вещества близко схожи с этими телами, так что от них можно ожидать тех же самых свойств, хотя они до сих пор не исследованы с электрической стороны. Если же, однако, принять проводимые нами воззрения, то все эти тела, не исключая и последние, не должно рассматривать как исключения, а как вещества, целиком подчиняющиеся тем же законам, как остальные рассматривавшиеся ранее в качестве нормальных тел.

В тесной связи с понижением точки замерзания стоят, как показал Гульдберг (*Guldberg: Compt. rend. 70, 1349, 1870*), и многие другие свойства растворов, которые пропорциональны понижению точки замерзания. Все эти свойства: понижение давления пара, осмотическое давление, изотонический коэффициент, относятся также к аддитивным свойствам. Это доказал для изотонического

* Согласно разъясненным выше взглядам, все ионы имеют одно и то же значение — 1,85. Очевидно, что Рауль, придав ионам менее диссоциированных тел, как MgSO₄, значительно меньшие величины . . . тем самым искусственно втиснул эти тела в общий закон аддитивности понижения точки замерзания. Возможность приписать многовалентным ионам последовательно меньшие значения основывается на том, что в общем диссоциация соли тем меньше, чем многовалентней ее ионы, как я установил ранее (I. с., 1 Tl, S. 69; 2 Tl, S. 5). «Неактивность (комплексность) раствора соли тем больше, чем легче молекулы соли (кислоты и основания) образуют двойные соединения». Между прочим, этот результат полностью подкреплен позднейшей работой Оствальда (*diese Zeitschr. 1, 105 bis 109*). Ясно, что если бы многовалентные ионы имели правильную величину 1,85, то образуемые им соли должны были бы давать явные исключения. Очевидно, вполне справед-

коэффициента Де-Фриз (*De Vries*: «Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft». Pringchemis. Jahrbücher. 14, 519, 1883; *Van't Hoff*, I. c., S. 26). Так как, однако, все эти свойства могут быть сведены к понижению точки замерзания, я не считаю необходимым разъяснять здесь детали.

Приложение II

С. Аррениус

Электролитическая диссоциация ¹

В прошлом году я получил приглашение приехать сюда ² и прочесть Силлимановские лекции в Нью-Хейвене. Получить такое приглашение — очень большая честь, ведь в прошлом лишь самые выдающиеся ученые читали эти лекции. Таким образом, я с огромной радостью принял это приглашение, и было нечто романтическое читать лекции в том самом месте, где жил и работал Виллард Гиббс. В своих лекциях я снова воспользовался возможностью указать на необычайно важные достижения этого первопроходца в науке. Он был большим специалистом в математике и развивал свои теории главным образом с математической точки зрения, отчего они были в значительной степени обобщены, гораздо больше, чем что-либо написанное к тому времени; но по этой же причине им было очень трудно следовать. Нужно было применить высочайшую степень абстрагирования, чтобы понять оставленные им записи, и поэтому лишь очень немногие химики смогли понять огромное значение его работ. Гиббс был предшественником Гельмгольца, который лишь через восемь лет стал писать на ту же тему. Гельмголец был величайшим математиком своего времени, и все же надо сказать, что он разрабатывал лишь малую часть того, чего достиг Гиббс. Кстати, Гельмгольца постигла та же участь, что и Гиббса: он писал в очень абстрактной манере и очень немногие обратили внимание на его труды.

В 1882 г. работа Гельмгольца была еще слишком обобщенной, и только в 1886 г., после Вант-Гоффа, нашедшего простое правило, связывающее растворы и газы, ученые, которые не были столь великими и авторитетными математиками, как Гиббс и Гельмголец,

лихо принять подобный взгляд и в отношении других аддитивных свойств. Таким образом, хотя Рауль и втиснул с помощью искусственного приема эти менее диссоциированные соли в свой закон, это не удалось ему со всеми солями, как было указано выше.

¹ Речь в честь Вилларда Гиббса, произнесенная С. Аррениусом перед Чикагской секцией Американского химического общества 12 мая 1911 г. (*J. Amer. Chem. Soc.* 1912. Vol. 34, N 4. P. 353—364). Речь печатается с некоторыми сокращениями. Перевод с англ. Н. Г. Явкиной.

² В 1910 г. С. Аррениус получил приглашение приехать в США. — Ю. С.

смогли оценить огромную важность и разносторонность деятельности этих двух ученых, особенно Вилларда Гиббса. Вскоре после этого Оствальд перевел работу последнего на немецкий язык и таким образом сделал ее доступной широкому кругу читателей, ранее ее не имевших, так как она была напечатана в «Трудах Коннектикутской Академии», которые читаются не очень широко и которые вряд ли поступают в массовые библиотеки.

Сейчас, после того как я уже был удостоен великой чести быть в некоторой степени связанным с местом, где работал В. Гиббс, я вновь прибыл сюда и вновь мне оказана честь соприкоснуться с его именем, и я должен сказать, что это величайшая честь. . . Я, вероятно, удовлетворю ваш благожелательный интерес, рассказав о своих собственных делах и взглядах на сегодняшний день.

«Нет ничего нового под Солнцем», — я верю, что царь Соломон сказал так, и это совершенно верно сегодня и останется верным в будущем. Некоторые предпосылки для открытия диссоциации солей на ионы, например распад хлорида натрия на ионы натрия и хлора, имелись давно. Было замечено, что когда мы исследуем физические свойства веществ, особенно солей, в их растворах, если мы берем их в равных пропорциях в равных количествах воды, то эти свойства обнаруживают совершенно удивительную закономерность (она называется аддитивностью): они выглядят так же, как сумма свойств составных частей соли, в то время называемых радикалами, теперь — ионами. Таким образом, эти свойства всегда могут быть описаны благодаря тому, что один факт можно отнести к одной части соли, другой факт — к остатку соли, а остальные качества обусловлены растворителем. Так, если мы имеем водный раствор, тогда проявляются свойства воды, например ее химические свойства, хотя они и не столь заметны. Что касается других свойств раствора, соли ведут себя как состоящие из двух частей, как два различных вещества; одно — положительный, другое — отрицательный ион, или радикал. Свойства любого из этих двух радикалов всегда одинаковы: все соли натрия содержат ионы натрия, — и эти ионы натрия всегда имеют одинаковые свойства. Они могут соединяться с любым из очень большого количества других радикалов — отрицательных: хлорид-, бромид-, сульфат-ионом и т. д.

Существовала трудность — трудности есть почти всегда, и, когда они разрешаются, это является лучшим подтверждением правильности наших идей. Так было и в данном случае; встречались исключения, много исключений, и потому только наиболее уверенный в успехе, оптимистичный исследователь мог осмелиться утверждать, что эти свойства имеют тот характер, о котором я говорил < . . . >

Свойство проводить электричество принадлежит главным образом свободным ионам, или радикалам; те и только те вещества,

которые диссоциируют в растворе на две части — положительную и отрицательную, — проводят электричество. Это общее правило. Сейчас очень легко исследовать заранее, какие вещества не проводят электричество; тогда они абсолютно исключаются из тех веществ, которые обладают аддитивными свойствами. Если мы исключили неэлектролиты, тогда становятся абсолютно ясными те закономерности, о которых я говорил, хотя они не могли быть понятными до развития теории диссоциации.

Некоторые ученые . . . использовали эти закономерности, но они никогда не отваживались высказать идею о двух свободных, абсолютно свободных частях молекулы. Они говорили, что натрий и хлор сохраняют частично свои свойства в растворе хлорида натрия. И это все. Эти исследователи считали, что натрий и хлор соединяются, но все же сохраняют определенную часть своей индивидуальности. Но они и не могли прийти к гипотезе о диссоциации, поскольку было так много исключений. Они были предвестниками практической стороны, экспериментальной, но есть предвестники более интересной, более удивительной — теоретической — стороны.

Во Франции в начале прошлого века жил физико-химик, которого следует считать умнейшим человеком в мире. У него не было того признания, какого он заслуживал; его имя Гей-Люссак³. Он прочитал работы Бертолле и попытался объяснить некоторые эксперименты, которые Бертолле описывал, но, в отличие от Бертолле, другим способом. Если смешать сульфат натрия с хлоридом бария, то получается сульфат бария; в растворе остается хлорид натрия, а сульфат бария выпадает в осадок. Это известный химикам процесс. Бертолле считал, что сульфат бария осаждается потому,

³ Жозеф Луи Гей-Люссак (1778—1850), окончил Политехническую школу в Париже, где в 1809 г. занял место профессора химии и профессора физики в Сорбонне. В 1801 г. опубликовал свои исследования о расширении газов при нагревании, основываясь на том, что все газы имеют практически одинаковый коэффициент расширения. К тем же выводам одновременно пришел и Джон Дальтон. 31 декабря 1808 г. в Аркейском обществе он доложил свою работу, в которой сформулировал знаменитый закон объемных отношений. Исследования Гей-Люссака по циану в 1815 г. показали, что последний является органическим веществом. Затем он установил, что в растворах смешанных солей их катионы взаимно обмениваются, явление, названное им «*rêpe-mêlé*».

В 1827 г. Ж.-Л. Гей-Люссак изобрел башню, которая до сих пор является существенной частью камерного процесса приготовления серной кислоты (башня Гей-Люссака) с целью сохранения оксидов азота, циркулирующих в камерах. Он изобрел бюретку и разработал объемные методы определения кислот и щелочей, хлора в белильном порошке и серебра титрованием. Все эти методы и сейчас не потеряли своего значения. Его лекции были «великолепным образцом сплошной цепи безупречных рассуждений, всегда экспериментально подтвержденных». — Ю. С.

что его молекулы имеют к этому особое предрасположение, что если образуется сульфат бария, то он должен дать осадок. Конечно, это предрасположение молекул — нечто антропоморфное и не очень научное, тем не менее Бертолле был одним из самых выдающихся ученых своего времени. . . И одна из заслуг теории диссоциации в том, что она пролила свет на эти мистические предрасполагающие сродства.

И вот Гей-Люссак заявил, что нет никакого предрасположения чего-нибудь к чему-нибудь, а если смешать сульфат натрия с хлоридом бария, они всегда образуют две соли — хлорид натрия и сульфат бария. Все комбинации двух положительных ионов, а именно натрия и бария, с двумя отрицательными — в данном случае сульфатом и хлоридом — происходят почти всегда в одной и той же степени. Образуются всевозможные соединения. Выпавший в осадок сульфат бария не реагирует больше ни с какими другими солями, т. е. эти другие соли снова не образуются; но может образоваться новый сульфат бария, снова выпасть в осадок, таким образом получаются новые количества этой соли, пока процесс не завершится. Если бы сульфат бария оставался в растворе, он мог бы реагировать с другими солями и мог бы превращаться в другие возможные комбинации, но как раз поскольку он удаляется из раствора, то не может реагировать дальше и процесс идет только в одном направлении.

Эти идеи, возможно, лишь небольшая выдержка, но они представляют величайший интерес, поскольку им более 70 лет. Они были высказаны в 1839 г.

Позднее, в 1857 г., Вильямсон выдвинул абсолютно похожие идеи, затем о том же сказал немецкий физик и математик Клаузиус, который пришел к этому заключению из совершенно других соображений. Его абсолютно не волновали химические соединения, он не был знаком с ними, но он исследовал электропроводность солей в растворах. Было известно, что, если пропускать электрический ток через раствор, он электролизуется, т. е. две части соли, которые назывались радикалами и которые сейчас называются ионами, отделяются друг от друга и освобождаются на так называемых полюсах — в тех двух местах, где ток входит и выходит из раствора. Клаузиус обратил внимание на обстоятельство, которое подтверждали многие экспериментаторы (сам он совсем не был экспериментатором), а именно на то, что даже самая слабая электрическая сила способна разорвать два иона в их соединении. Он заключил, что ионы должны быть свободными, потому что они отделяются один от другого при действии очень малой силы. Если бы они даже очень слабо были связаны, слабая электрическая сила не смогла бы их разорвать. Но Клаузиус говорил: «Возможно, лишь весьма небольшая часть ионов будет вести себя таким образом» — и тем самым преуменьшал значение своего заключения.

Следует сказать, что Гей-Люссак первым обнаружил истину, ту, что мы сейчас называем истиной. Возможно, правильнее считать, что результаты Клаузиуса, Вильямсона, Гей-Люссака, Вальсона и Рауля не убеждают вследствие несогласия этих ученых с тем, что обычная соль NaCl диссоциирует, т. е. разрывается на две части — натрий и хлор. Эта идея казалась совершенно невозможной, не могла быть принята. Каждый знает, что, если растворить соль в воде, раствор имеет соленый вкус, но он совсем не имеет свойств обычного хлора, поскольку хлор придает воде очень неприятный запах, вкус и зеленый оттенок, а раствор этот ядовит. Ясно, что если хлорид натрия диссоциирует в воде на натрий и хлор, то это должно быть нечто отличное от обычного хлора и натрия, но такой вывод большинству химиков казался нелепым.

Мы же сейчас очень хорошо знаем, что, например, фосфор может быть в двух модификациях. Одна — желтый фосфор, он очень легко горит, имеет неприятный запах и очень ядовит, и другая — красный фосфор, который не ядовит, не испускает паров и плохого запаха, имеет темно-красный цвет, в отличие от желтоватого цвета желтого фосфора. Кажется, два совсем разных вещества. Другой, очень известный пример — алмаз и обычный уголь, они имеют различные свойства, и все же в обоих случаях это углерод.

Почему же натрий не может себя вести различным образом? В данном случае другое обстоятельство, а именно: обычный натрий электрически не заряжен, а диссоциированный в растворе хлорида натрия переносит огромное количество электричества и имеет совершенно отличные свойства. В действительности, мы можем сказать, что, если эти трудности еще не полностью преодолены, это еще не значит, что они совсем непреодолимы. Вполне возможно, и это истина, что при ионизации хлорида натрия образуется другой натрий, отличный от обычного, металлического. Но еще предстоит провести большую работу в этом направлении, пока все станет окончательно понятно и прольется свет на электрическую сторону данного вопроса.

Я должен был разработать тезисы для получения степени доктора (это было в 1882 г.), и тогда мне удалось далеко продвинуться. Возможности для работы в моем родном университете в Упсале были не очень благоприятными, поэтому я поехал в Стокгольм. В результате я попал под влияние крупного специалиста по электричеству Эдлунда, который обладал очень разнородными знаниями, и, должен сказать, что, возможно, благодаря ему я стал интересоваться различными вещами: он работал и над проблемой «северной Авроры», и над теорией электричества, и в области электрических токов, и с электрической дугой, и т. д. Он интересовался также многими практическими вопросами и был президентом Политехнического института в Стокгольме. Когда я пришел к нему, он не очень

поддержал меня в моих химических идеях, поскольку, будучи чистым физиком, не достаточно хорошо их понимал.

Мой учитель химии Клеве из Упсалы, довольно известный химик, читал лекции по органической химии и всегда говорил, что тростниковый сахар имеет формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$ или кратную ей, возможно, очень высокократную, и что никто не может разрешить данный вопрос. Я полагал, что будет очень интересно, если кто-нибудь его решит, поскольку как раз такие вещи могут сильно продвинуть науку и знание. Как известно, определение молекулярных весов в химии играет наиболее значительную роль, и я надеялся, что смогу применить электрические методы для разрешения поставленного Клеве вопроса. Часто говорили и сейчас еще говорят, что электричество — источник всех явлений, так что применение его могло бы помочь решить все проблемы и преодолеть все трудности. Я попытался сделать это, но безуспешно. В то же самое время Рауль во Франции добился успеха в определении точек замерзания растворов. Я не знал его результатов и продолжал исследование электропроводности растворов. Тогда уже было известно большое число работ в этой области, и мой вклад был лишь небольшой частью того, что было сделано. Но моей большой удачей явилось исследование электропроводности самых разбавленных растворов. В этих разбавленных растворах действуют законы, просто сопоставимые с законами для концентрированных растворов, которые исследовались ранее. Было легко обнаружить, что отклонения от законов, которые встречались на каждом шагу для концентрированных растворов, в разбавленных растворах исчезали. В целом было все просто, но необходимо было поверить, что проводящие молекулы, которые, согласно Клаузиусу, диссоциированы, являются частью растворенной соли при высокой степени разбавления.

Своих профессоров в Упсале я знал очень хорошо и понимал, что невозможно заставить их поверить в это. Поэтому, если бы я поместил это свое утверждение в тезисы докторской диссертации, она не была бы утверждена < . . > я не стал утверждать, что соли почти полностью диссоциированы в своих сильно разбавленных растворах, но написал, что соли в растворах состоят из двух различных видов молекул — неактивных (это утверждение не выглядит столь опасным) и активных. Активные молекулы проводят электричество, а неактивные — нет. При самых высоких разбавлениях все молекулы активны, и далее я говорил, что активные молекулы находятся в состоянии, описанном Клаузиусом; ведь он был большим авторитетом, поэтому заимствование его идей не могли считать неблагоприятным. Интерес к электропроводности с химической точки зрения казался второстепенным. Но изучение работы Бертло по термохимии показало мне, что те кислоты, которые лучше всего проводят электричество, являются также самыми сильными

и в химическом отношении и всегда вытесняют слабые кислоты, которые не проводят электричество или проводят слабо. Во многих случаях разница в электропроводности у различных кислот 1 : 1 000 000 000. Поэтому определение порядка их относительной проводимости очень точно. Теперь мне было совершенно ясно, что здесь нет исключений из правила, что из двух кислот та, которая имеет лучшую проводимость в эквивалентных растворах в данном растворителе, является и более сильной кислотой. Следующий шаг также был совершенно ясен: активные молекулы, которые активны в отношении электричества, активны также в отношении химических свойств, и это был значительный шаг.

Я приглашен в Клуб химиков Нью-Йорка 17 числа этого месяца. Это связано с тем, что я рассказал им, что идея пришла ко мне ночью 17 мая 1883 г. и в ту ночь я не мог заснуть, пока не разработал всю проблему.

После того как я стал уверен, что сделал очень важный шаг, я стал разрабатывать одну деталь за другой и в результате пришел к новым заключениям. Каждый знает, что воду можно считать кислотой, хотя и очень слабой; поэтому если у меня есть кислота (например, азотная) и вода и к ним добавить щелочь (например, гидроксид натрия), то сильная азотная кислота не может забрать всю щелочь, а должна оставить очень небольшую часть для воды; это и есть так называемый гидролиз.

Из данных рассуждений легко было разработать теорию гидrolитической активности, и я нашел, что она очень хорошо согласуется с результатами работы Бертло.

Эти заключения были сформулированы с помощью работ Бертло, посвященных изучению химических равновесий⁴. Там было еще и другое: при реакции разных кислот с одной и той же щелочью выделяется одно и то же количество теплоты: на один эквивалент 13,500 кал. Это верно только для взаимодействия сильных кислот и сильных щелочей, например для азотной кислоты и гидроксида натрия. Если иметь дело со слабыми кислотами, получаются небольшие отклонения, а если взять воду, то тепло совсем не выделяется. В чем причина этой разницы? Ясно, что она кроется в различной степени активности, поэтому, если смешать в эквивалентных количествах абсолютно активные, т. е. значительно разбавленные, сильные кислоту и щелочь, всегда выделяется одинаковое количество тепла⁵. Щелочь и кислота могут быть любыми. Когда реагируют сильные кислоты и щелочи, образуется вода и выделяющееся тепло есть попросту тепло образования воды. Если бы образующаяся

⁴ Речь идет о работе: *Berthelot M. Essai de mécanique chimique.* Paris, 1879. Bd. II. — Ю. С.

⁵ Количество тепла равно 13,8 кал. — Ю. С.

вода была бы абсолютно активной, т. е. полностью диссоциированной, то мы не имели бы вовсе теплового эффекта. Обнаруженная разница при нейтрализации слабых кислот как раз вызвана тем, что тепло выделяется в результате превращения неактивных молекул кислот в активные. Теплота нейтрализации сильных кислот и сильных оснований есть теплота соединения ионов воды, гидроксила и водорода, когда из них образуется вода.

Затем я пришел к другому заключению: если два электролита реагируют друг с другом, реакции происходят только между ионами. . . Но я должен сказать, что это обстоятельство не произвело большого впечатления на моих профессоров в Упсале.

Я пришел к своему профессору Клеве, которым очень восхищался, и сказал: «У меня есть новая теория электропроводности как причины химических реакций». Он сказал: «Это очень интересно» и затем: «До свидания». Позже он мне объяснил (когда был должен обосновать присуждение мне Нобелевской премии за эту работу), что очень хорошо знал, что появлявшиеся многочисленные теории через некоторое время почти всегда оказывались ошибочными, и на этом основании, используя статистический способ формирования своих мнений, он заключил, что моя теория также долго не просуществует.

Я был не очень рад такому мнению и тогда подумал, что в других странах также есть известные ученые и что они могут по-другому взглянуть на мою теорию; следует обратиться к ним. Я написал Клаузиусу и задал ему вопрос: «Что Вы думаете об этом?» Я написал Оствальду — он работал в той же области. Я написал Томсену. От большинства из тех, кому написал, я получил дружественные ответы; они были очень рады познакомиться и т. д., но не более того.

Исключение составил Оствальд, который в своем письме описывал, как в один и тот же день он получил мою диссертацию, зубную боль и прекрасную дочь, что не слишком ли это много для одного дня и что самым плохим событием оказалась диссертация, так как все остальное происходило вполне обычно. Эта объемистая диссертация оказалась слишком тяжела для него, и имелись признаки, что некоторые ее части были не совсем в порядке. В ней содержались кое-какие странные выражения и сангвинистические мысли, но в конце концов Оствальд признал, что если хорошенько посмотреть, то не все так плохо. Он изучил большое количество кислот в отношении их химической активности, т. е. в отношении их химической силы в каталитических реакциях, затем он исследовал их в отношении их проводимости и сделал все это очень быстро. Он нашел, что химическая активность и электропроводность кислот находятся почти в пропорциональной зависимости. Затем Оствальд приехал ко мне повидаться, разговаривал со мной, мы провели вместе несколько очень приятных дней, строили планы относительно раз-

вития всей химии. Все казалось нам таким правильным и прекрасным; мы составили значительную часть программы. И я должен сказать, что в действительности все оказалось даже лучше, чем мы в то время предполагали.

Затем Оствальд посетил моего дорогого друга и учителя Клеве. Однажды Оствальд беседовал с ним в лаборатории. Я пришел чуть позже. Меня не ждали, и я, незамеченный, услышал, что Клеве сказал: «Вы верите, что хлорид натрия распадается на натрий и хлор? В этом стакане раствор хлорида натрия, Вы верите, что в нем присутствуют натрий и хлор? Они так выглядят?» «О да, — сказал Оствальд, — какая-то истина есть в этой идее». Тут я вошел, и дискуссия оборвалась, о чем я очень сожалел.

После визита Оствальда к Клеве, осенью, я был назначен приват-доцентом по физической химии. Через два года я уехал работать к Оствальду в Ригу. Поначалу работа была несложной, я собрал много материала и немного позднее описал его в четырех статьях. После Риги я поехал к Кольраушу в Вюрцбург, затем к Больцману в Грац, посетил лабораторию Вант-Гоффа, таким образом прошел хорошую школу. Везде, где я был, я продолжал работать в том же направлении. Когда я был в Вюрцбурге, получил статью Вант-Гоффа, где он описал теоретическую работу Рауля о точке замерзания, о которой я говорил вначале. Когда я прочитал эту статью, мне стало совершенно ясно, что могу осмелиться сказать, что все те вещества, которые активны, т. е. электролиты, состоят из двух частей, а не из одной; таким образом, хлорид натрия состоит из иона натрия и иона хлора.

И в 1887 г. теория электролитической диссоциации была сформулирована без всяких ограничений. У меня тогда было тройное основание для моего заключения — химическое, электрическое и еще термодинамическое, касающееся точки замерзания. На основании трех точек можно сконструировать очень прочное здание. Первая публикация моей гипотезы была помещена в сообщении Комитета при Британской ассоциации по исследованию проводимости электролитов⁶. По этому вопросу я написал непосредственно Оствальду. Он не понял меня — должно быть, я немного поторопился. Но позже я опубликовал теорию в более разработанном виде, и тогда ее значение стало ясно Оствальду, Вант-Гоффу и многим другим.

К Вант-Гоффу я приехал в 1888 г. По пути я заехал в Киль — на полпути между Стокгольмом и Амстердамом (Вант-Гофф в то время был в Амстердаме), — где беседовал с Планком. Он очень заинтересовался моей теорией и сказал: «Я полностью согласен

⁶ См.: Библиография трудов С. Аррениуса в настоящей книге, № 8. — Ю. С.

с Вами, но есть трудность. Если я рассматриваю проводимость сульфата меди, я могу рассчитать ту часть соли, которая диссоциирована, и она должна соответствовать закону равновесия Гульдберга и Вааге. Трудность в том, что мои вычисления не согласуются с этим законом». Он спросил меня, возможно ли предположить, что это несходство вызвано тем обстоятельством, что равновесие не достигается немедленно после растворения. Я сказал, что считаю невозможным найти выход из положения с помощью такого предположения.

Затем я приехал в Амстердам, и когда встретился с Вант-Гоффом, он сказал: «Теория диссоциации очень хороша, но можете ли Вы привести ее в согласие с законом Гульдберга и Вааге? Я вычислил проводимости хлорида калия, они не согласуются». Тогда я ответил: «Да, это так, но Вы можете попробовать провести вычисления с уксусной кислотой, так как с ней Вы можете изменить степень диссоциации в отношении 1 : 100, а с солью Вы не можете изменить ее больше чем в пропорции 3 : 4. Конечно, если Вы хотите знать, истинно ли правило, Вы должны взять самое большое отклонение». Он сказал: «Это верно, пожалуйста, сядьте и вычислите сами», дал мне логарифмическую таблицу, я сел, и результаты выглядели очень хорошо. Я показал их Вант-Гоффу и сказал: «Видите, не так уж и плохо». Он заинтересовался, но пожелал иметь лучшее согласие. Он вызвал своего ассистента Рейхера: «Приготовьте абсолютно чистую уксусную кислоту и некоторые другие кислоты. Мне они будут нужны». Рейхер не понял, зачем Вант-Гоффу кислоты. Он перегнал их, но Вант-Гофф не удовлетворился, пока не прошли несколько недель тяжелой работы. Измерения с новыми, чистыми препаратами полностью согласовались с теорией Гульдберга и Вааге.

В это время Вант-Гофф получил статью, напечатанную в «Zeitschrift für physikalische Chemie», в которой Оствальд объявлял, что нашел упомянутое выше правило, которое получило название «закона разведения Оствальда». Из этого примера вы можете видеть, что идея носилась в воздухе. Над ней работали одновременно Оствальд, Планк, Вант-Гофф. Оствальд был редактором «Zeitschrift» и использовал возможность первым опубликовать свою статью. Сперва он сделал не новые, но более аккуратные эксперименты, так же как и Вант-Гофф, но был удовлетворен и старыми данными < . . . >

После этого важного открытия теория диссоциации приобрела многих приверженцев, но не все согласились с нами. Каждый раз, когда я приезжал в Берлин, где молодые приват-доценты всегда строго критикуют научные новинки, они говорили: «Теория диссоциации не так плоха, но, возможно, и не совсем в порядке, Гельмгольц все уладит для Вас». Я разговаривал с Гельмгольцем, однако

сам он так не сказал. Это его ассистент считал, что намного больше понимает в науке. Когда я приехал в Эрланген (Германия. — Ю. С.) и разговаривал там с Э. Видеманом, то услышал от него: «Конечно, это интересно, но Вы не докопались до истинных причин явления. Я знаю, в чем причина, — это внутреннее трение, и я надеюсь показать это Вам». На что я ответил: «Я буду благодарен Вам, и тем сильнее, чем скорее Вы опубликуете свои идеи». К сожалению, он до сих пор этого не сделал, хотя прошло уже 20 лет.

Через несколько лет наши оппоненты перестали атаковать нас, но все же оказывали пассивное сопротивление, которое, как вы знаете, труднее преодолеть, чем активное. Все они надеялись, что кто-то докажет, что мы на неверном пути. Эта ситуация слишком затянулась и надоела Оствальду. Он предложил: «Давайте нападать на них, это лучший метод». Оствальд написал очень строгие критические статьи в своем журнале в ответ на статьи оппонентов, где открыто обвинил их в том, что они ничего не понимают в физической химии. После чего оппоненты поручили своим ассистентам и другим ученикам провести исследования, которые, как они надеялись, покажут, что мы не правы и не сможем объяснить их результаты. Но в действительности всегда легко было найти объяснение новым теориям растворов, в то время как никаких объяснений с другой стороны не было дано. Таким образом, и с нашей стороны, и со стороны оппозиции было собрано большое количество материала, благоприятствующего новым теориям.

Было еще два других благоприятных обстоятельства для прогресса теории диссоциации. В то время Оствальд опубликовал свой большой труд по общей химии, в котором он использовал теорию диссоциации⁷. Другим благоприятным обстоятельством было то, что Оствальд открыл в Лейпциге первую в мире лабораторию физической химии, куда приезжали ученые из всех стран мира, чтобы быть посвященными в новые взгляды. Меньше всего было ученых из Германии. Очень много было американцев. Оствальд был гением. Он передавал свой энтузиазм к большой работе. . . ученикам, и они уезжали в разные части света и работали над физико-химическими проблемами, применяя теорию Вант-Гоффа и теорию диссоциации для объяснения своих результатов.

Итак, очень быстро новая теория диссоциации завоевала большинство. Я рад сообщить, что эта работа продолжается до сих пор и что особенно американцы работают в старых классических направлениях. Здесь очень много лабораторий, где старые традиции превалируют более чем в какой-либо другой стране, даже в Герма-

⁷ Речь идет об учебнике В. Оствальда «Lehrbuch der allgemeinen Chemie». Bd. 1. Stöchiometrie. Leipzig, 1884. 855 S.; Bd. 2. Verwandtschaftslehre. 1887. 909 S.; 2-е изд.: Bd. 1. 1891. 1163 S.; Bd. 2. 1893. 1104 S. — Ю. С.

нии. Вант-Гофф, к сожалению, умер, Оствальд оставил химию и занялся другими областями науки, в наибольшей степени философией. Сейчас теория диссоциации пришла к определенной степени завершенности. Конечно, многое предстоит еще сделать в ней, и мы имеем большое количество вопросов, касающихся растворов. Поэтому настало время широко применять теорию растворов. Растворы играют важнейшую роль в мире; ведь еще алхимики говорили, что ничто, кроме растворов, не действует химически. Растворы наполняют океаны, растворы бегут в наших венах, и растворы образуют главную часть всех организмов; жизнь обязана растворам так же, как и химической активности. Грубо говоря, земные и небесные тела в основном состоят из растворов, так как их главные части являются смесями различных жидких веществ. Почему бы нам не применить то, что мы знаем о растворах, для решения различных интересных проблем, касающихся этих тел? Применяя представления о растворах, мы уже выяснили фундаментальные проблемы различных наук, особенно физиологии и биологии. Это очень интересно, и в настоящее время в данном направлении здесь, в Америке, проводятся прекрасные работы; я с величайшим уважением и надеждами отношусь к этим работам, так как ясно, что биология будет ведущей и наиболее практической наукой в ближайшем будущем. Она имеет отношение к жизни, а мы — живые организмы. . . поэтому физиология, или наука, относящаяся к жизни, будет иметь самое большое влияние из всех наук на законы развития человечества.

Возможно, я говорил слишком широко, касался всех вопросов, которые мне так близки, поэтому буду заканчивать свое выступление. . .

Получая эту медаль, учрежденную в честь нашего великого мастера Вилларда Гиббса, хочу выразить надежду, что очень многие члены вашего Общества, в данном случае мои коллеги, в ближайшие годы получат эту медаль. Сердечно вас благодарю.

Приложение III

В. А. Кистяковский

Гипотеза (Планка)—Аррениуса *

(Планк)-аррениусовская гипотеза состоит в высказанном и доказываемом ими на основании физических и некоторых химических свойств слабых растворов предположений, что растворенные в этих

* Утверждена в качестве кандидатской диссертации 30 января 1889 г. (Представлена проф. Н. А. Меншуткину в декабре 1888 г.). Архив АН СССР. Ф. 610. Оп. 1. Д. 1. Л. 2—44. Печатается с некоторыми сокращениями.

последних электролитические тела находятся в состоянии электролитической диссоциации, или, лучше сказать, расщеплении на ионы. Согласно этой гипотезе, ионы не напоминают нам веществ, получаемых при обыкновенной диссоциации (т. е. такой, при которой восстанавливаются химические свойства тел), ибо эти ионы обладают чрезмерными зарядами электричества «*enormen elektrischen Ladungen*» (Оствальд. *Z. f. ph. Chem.* II, стр. 271). Этот заряд мешает ионам действовать на воду, переходить в газообразное состояние и т. п. В конце своей статьи я докажу, что этим электрическим зарядом просто стремятся объяснить отсутствие в полученном таким расщеплением ионе энергии, затраченной раньше на соединение его с другими ионами, так что в растворах, согласно их гипотезе, мы имеем расщепившиеся ионы без той энергии, которой они обладают во всех прочих случаях; произошла диссоциация, а энергия не восстановилась.

Например: K_2SO_4 в слабом растворе распадается на K , K , SO_4 ; причем ни K не действует на воду, ни O не выделяется в газообразном состоянии. . .

Первые явления, которые навели Аррениуса, да, по всей вероятности, и Планка, хотя он об этом и не упоминает, на предположение существования диссоциации в слабых растворах, были отклонения от требуемого на основании гипотезы Вант-Гоффа равенства газообразного и осмотического давления. Вант-Гофф принял, что нормальное осмотическое давление P может быть выражено той же формулой, как и газообразное, $P = RT / (Av)$, где A есть механический эквивалент $1/423$, v — величина, пропорциональная

С кандидатской диссертацией В. А. Кистяковского я впервые ознакомился в 1956 г., когда работал над книгой «История учения о растворах» (М.: Изд-во АН СССР, 1958). На страницах этой монографии (стр. 300—303), а также в статье «О неопубликованной работе В. А. Кистяковского „Гипотеза Планка—Аррениуса“», опубликованной в «Журнале физической химии» (1956. Т. 30, вып. 8. С. 1910—1915), рассмотрено основное содержание диссертации Кистяковского и обращено внимание на то, что через год после появления теории Аррениуса в Петербургском университете молодой русский ученый изложил основные положения теории электролитической диссоциации и высказал свои сомнения в справедливости некоторых из них. Для понимания восприятия учеными теории Аррениуса диссертация Кистяковского дает интересный материал. Особого внимания заслуживает идея Кистяковского о том, что «гидратация идет в направлении ионов». По этому поводу сам Кистяковский писал в 1929 г.: «В нашей непечатанной кандидатской диссертации 1888 г., а затем в работе, сделанной в Лаборатории Оствальда, мы стали на почву гидратов ионов». См.: *Кистяковский В. А.* Теория электролитической диссоциации Аррениуса и эволюция современной химии // Труды Комиссии по истории знаний. Л.: Изд-во АН СССР, 1929. С. 13. — Ю. С.

объему, занимаемому частицей тела, T — абсолютная температура. Но данная формула не удовлетворяет всем случаям осмотического давления, именно, иногда оно получается больше:

$$P_1 = \frac{RT}{Av} i.$$

Чем объяснить это увеличение давления? Вант-Гофф принимает, что при нормальном осмотическом давлении частицы в растворе находятся в том же состоянии, как в газе. Математически это выражается так, что $P = M \cdot \text{const}$, где M — число частиц в единице объема (формула $P = M \cdot \text{const}$ выводится из $P = RT/(Av)$, т. к.

$$\frac{1}{v} = \frac{R}{mv_1},$$

v есть величина обратно пропорциональная M — числу частиц), исходя из второй формулы мы получаем $P_1 = M \cdot i \cdot \text{const}$, ясно, что во второй формуле можно для объяснения увеличения давления P принять увеличение числа частиц, т. е. $M_i = M_1$ и $P_1 = M_1 \cdot \text{const}$. Чем объяснить увеличение числа частиц в случае P_1 , когда для P мы приняли их состояние, одинаковое с газообразным, — остается принять расщепление частиц. О том, в каком направлении идет это расщепление, можно составить себе понятие из анализа явлений электропроводности. Для объяснения явлений электропроводности еще Clausius принял, что в растворах часть частиц находится расщепленной на свои ионы, и признавал за этими ионами независимое друг от друга движение; пользуясь этой необходимостью, Аррениус, а вслед за ним Оствальд, найдя математическую зависимость между электропроводностью раствора и отклонением его от нормального осмотического давления, предыдущее явление расщепления частицы признали идущим именно в направлении расщепления на ионы. Математическая зависимость дала им возможность с большей вероятностью утверждать, что при прохождении тока через растворы в электропроводности участвуют только частицы, находящиеся в состоянии расщепления на ионы.

Зависимость, которую установил Аррениус (*Z. f. phys. Chem.* I т., стр. 631), выражается формулой $i = 1 + (K - 1) \alpha$, где i есть отклонение от нормального осмотического давления, а α есть отношение между данной электропроводностью раствора и максимальной.

Следующий ряд рассуждений привел Аррениуса к выводу означенной формулы.

Данная молекулярная электропроводность раствора зависит от числа частиц, распавшихся в растворе на ионы, следовательно, она пропорциональна числу распавшихся частиц.

Возрастание молекулярной электропроводности с прибавкой растворителя к раствору идет параллельно с возрастанием степени расщепления, т. к. i с разбавлением раствора увеличивается (. . .)

Аррениус (Wied. Ann. 30 т., стр. 51, 1887) показал, что вычислить электропроводность смеси двух растворов с общим растворителем возможно, если предварительно известна электропроводность изогидрической смеси (Z. f. ph. Chem. стр. 284, II т., 1888). Изогидрическими он называет такие два раствора, при смешении которых электропроводность не изменяется, т. е. абсолютная равна сумме обеих электропроводностей, а молекулярная равна арифметической средней (т. е. если 3 объема одного раствора смешать с 1 объемом другого и молекулярная электропроводность первого $=a$, второго $=b$, то относительная электропроводность смеси будет $= (3a+b)/4$).

Случай изогидрии можно себе представить так, что хотя смешение двух растворов и происходит, но количество воды, действующее на каждый из растворителей, не меняется, и, следовательно, та степень разложения или расщепления на ионы, которая была до смешения в каждом растворе, осталась и после смешения. Явление расщепления на ионы (уже раньше я указывал) Аррениус, Оствальд, Вант-Гофф и другие признают идущим совершенно тождественно с явлениями газообразной диссоциации. А потому, пользуясь законами газообразной диссоциации, мы можем вывести, какие именно растворы представляют изогидрию, т. е. при смешении не изменяют степени диссоциации на ионы.

< . . . > Выходя из этого общего положения, Аррениус выводит также (согласно с законами изогидрии) влияние присутствия нейтральных солей на скорость некоторых химических реакций. Но прежде чем разбирать этот частный вопрос, я опишу то общее представление о скорости химической реакции в слабых растворах, которое дает Оствальд в своей статье (Z. f. phys. Chem. II т., стр. 270—283, 1888). Он полагает, что химическая реакция в растворе идет в зависимости только от диссоциировавшей части растворенного вещества и, следовательно, константы (относительные), полученные для различных химических реакций, должны быть близки к относительной электропроводности. Причем мы имеем три рода химических реакций, первый, где только отрицательные ионы действуют на какое-либо вещество, например растворение Zn в кислотах.

Скорость этой реакции зависит от степени диссоциации кислоты и от скорости блуждания отрицательного иона. Второй род химической реакции, когда выделяется отрицательный ион, а водород вступает в соединение с чем-либо. И наконец, третий, наиболее частый, когда происходит двойное разложение, тогда реакция зависит от степени разложения и скорости блуждания обоих ионов. Так что должна быть известная близость между относительными скоростями химических реакций и относительной электропроводностью растворов. Степень этой близости обуславливается тем, что

большинство химических реакций зависит от скорости блуждания отрицательного иона, который наименее влияет на изменение электропроводности, т. е. скорость блуждания Н-иона превосходит приблизительно в 5 раз скорость блуждания отрицательных ионов, а потому и отступление химической константы скорости от молекулярной электропроводности для данного раствора, для которого степень диссоциации одна и та же, влияние водорода одно и то же (как и для электропроводности), зависит от влияния отрицательного иона.

Константы скоростей для различных кислот зависят только от скорости блуждания отрицательного и положительного иона, если степень их диссоциации одинакова. Поэтому понятно, что константы скоростей между собой должны быть очень близки (. . .)

Гипотеза Планка и Аррениуса в сущности до сих пор не подвергалась никакой серьезной критике, хотя против нее и выступал такой авторитет, как Видеман (*Z. f. ph. Chem.* II т., 4 т[етрадь], стр. 241, 1888), но сделанные им возражения были с легкостью опровергнуты Оствальдом, и в сущности только одно из них заслуживает внимания, а именно касавшееся аддитивных свойств слабых растворов.

Видеман утверждает, что, во-первых, отклонения от нормальной t° понижения замерзания солей в воде имеют своим источником то, что, кроме молекул соли, в воде находятся еще до замерзания ее твердые молекулы, которые и увеличивают нормальную t° понижения замерзания. . .

Во-вторых, он утверждает, что аддитивные свойства растворов не есть доказательство диссоциации растворенного вещества, так как они присущи и твердым телам.

В-третьих, он полагает, что явления электропроводности, примененные для доказательства гипотезы, не могут быть использованы таким образом по причине их большой сложности.

Оствальд возражает Видеману, что гипотеза о влиянии твердых частиц воды на молекулярную t° понижения замерзания раствора нуждается в множестве побочных гипотез, чтобы объяснить, почему для некоторых тел t° понижения замерзания раствора является нормальной. Почему, наконец, она различна для эквивалентных количеств NaCl , CaCl_2 , CuSO_4 , между тем влияние одних и тех же твердых частиц воды должно было бы одинаково сказываться. Относительно аддитивных свойств слабых растворов он говорит, что хотя они и не подтверждают гипотезы Аррениуса, но сами по себе ей не противоречат.

Наконец, казавшаяся сложность явлений электропроводности новой гипотезой упрощена.

Сделаны также возражения Видеману и Планком (*Z. f. phys. Chem.* II т., стр. 343) и Аррениусом (*Z. f. ph. Chem.* II т., 7 т[ст-

радь], стр. 504), но они по существу нового ничего не прибавляют к возражениям Оствальда.

Если отбросить общий взгляд на гипотезу диссоциации в слабых растворах, то выступает с ясностью, что найдена известная законность, обнаруживающаяся в целом ряде явлений (i), которую пытаются объяснить диссоциацией растворенного вещества. Применение этой гипотезы дает тем более удовлетворительные результаты, чем проще законность (т. е. когда $i=1$, или в очень разбавленных растворах близко к 2, и т. п.). Если же применить эту гипотезу, не говоря уже о концентрированных растворах, но даже к растворам слабым, но все-таки таким, где i не достигает предела, то получаются совсем противоположные результаты; я не говорю, конечно, об i , вычисленном из осмотического давления или t° понижения замедления раствора и понижения давления, т. е. относительные i вполне однородны и пока не замечено их отступлений одного от другого, да, по всей вероятности, и не будет; я говорю об отступлении этого i от i , вычисленного из явлений электропроводности ($i=1+\alpha(K-1)$), или обратно, отступлений $i=1+\alpha(K-1)$ от $i=T/T_{\text{ном}}$. . . Объяснить эти отступления теми гипотезами, которые высказывает Аррениус, т. е. притяжением воды и образованием комплексов, мне кажется, невозможно, потому что, согласно с гипотезой диссоциации, эти оба побочных явления должны б были влиять только на число диссоциировавших частиц, что повлекло б, конечно, одинаковые изменения как $i=T/T_{\text{ном}}$, так и $i=1+\alpha(K-1)$.

< . . . > Для более концентрированных растворов гипотеза пока совсем не применялась. Да если и применить, то получаются данные, не согласные с гипотезой.

< . . . > Мне кажется, принимая во внимание, что для многих тел эти отступления еще больше и что они существуют для всех тел (по крайней мере, судя по имеющимся данным), нужно признать, что гипотеза применима только к наиболее разбавленным растворам.

Между тем по существу разбавленные растворы ничем не отличаются от более или менее концентрированных. Они обладают теми же i , т. е. той же предполагаемой диссоциацией. Почему же данные для этих i не согласны с гипотезой? Можно, конечно, указать на то, что вообще физические законы наиболее точны в простейших случаях, а во всех более сложных они затемняются побочными явлениями, о которых мы пока не можем составить себе представления. Но, мне думается, в этом случае гипотеза диссоциации заключает в себе условия, которые для обоих i , благодаря одному и тому же влиянию побочных явлений на степень диссоциации, окажутся одинаковы. Абсолютно, конечно, этого не может быть, но, по крайней мере, эти явления побочные, как образование комплексов, на которые указывает Аррениус, должны одинаково отразиться на обоих i .

Итак, первый недостаток гипотезы тот, что, объясняя удовлетворительно наиболее простые случаи законности, она не объясняет более сложных и даже включает в себе данные, которые наводят на мысль, что, пользуясь ею, это сделать будет невозможно (если применить гипотезу без поправок к электропроводности таких солей, как NH_4Cl — до KJ , то, например, для KJ придется признать почти полную диссоциацию).

Но не это главным образом делает шатким это прекрасное нагромождение фактов на одну и ту же опору. Видимое явление, физическое ли, химическое, влечет за собой ряд невидимых молекулярных изменений, они проявляются наружу обыкновенно в виде какой-нибудь энергии, которая по порядку должна быть ниже энергии невидимого явления. Таким вполне невидимым явлением в данном случае оказывается и диссоциация NaCl на Na и Cl , с той разницей, что и результаты этого явления для нас невидимы, т. е. теплота должна быть поглощенной (что я надеюсь доказать дальше), но не эта скрытость результата делает явление диссоциации неправдоподобным, а полное его несогласие с принципом сохранения энергии, если не признать существования электрических зарядов, эквивалентных — 1000 calor и — $10\,000 \text{ calor}$, зарядов, которые ничем особым не проявляются и которые почему-то, будучи энергией порядка высшего, чем теплота, в данном случае не переходят в теплоту, подобно тому, как это мы имеем во всех случаях, и только нужны особые условия, чтобы получить электрический ток вместо теплоты, да и то ток, ничего не имеющий общего с данным накоплением электричества: таких условий в данном случае нет.

Итак, первое положение, которое я берусь доказать, то, что теплота, долженствующая быть поглощенной при разложении на ионы, нигде не проявляет себя как таковой и, следовательно, эквивалентна мнимым электрическим зарядам.

Второе, что электрические заряды есть понятие, не гармонирующее со многими из положений, установленных в науке.

Третье, что если диссоциация и есть, то она совершается без поглощения энергии, что противоречит принципу сохранения энергии.

< . . . > Хотя мне удалось собрать и не много фактов в подтверждение высказанного мною предположения, но, ввиду того, что эти факты имеют общее значение для целого класса соединений, я думаю, что мое первое положение, т. е. что теплота, поглощаемая при диссоциации, эквивалентна мнимым электрическим зарядам, — может считаться почти доказанным.

Возможны ли электрические заряды, эквивалентные нескольким тысячам малых калорий? Возможна ли задержка (странная) энергии и сосредоточение ее на атомах, когда она при разложении

солей должна была выделиться? Наблюдалось ли что-либо подобное в других случаях? Мне кажется, можно сказать нет.

Оствальд, впрочем, приводит опыт, который говорит, по его мнению, в пользу того, что заряды могут накапливаться на атомах и этим опытом пытается объяснить даже силу несжимаемости электричества, то, что атомы не соединяются друг с другом и не действуют также на воду. Опыт его (*Z. f. ph. Chem.* II т., 5 т[етрадь], стр. 271) состоит в том, что он в двух сосудах, сообщающихся сифоном, наполненным KCl (равно как и сосуды), разлагает KCl посредством статической индукции на один из сосудов. Отнимает сифон и предмет наэлектризованный, тогда в одном сосуде скапливается (+), в другом (-) электричество, которые [обусловлены] соответствующими ионами. Для доказательства этого он соединяет платиновой проволокой один из сосудов с землей, и у него проволока поляризуется. Мне кажется, что этот опыт только подтверждает высказанную мною мысль, что подобные заряды при обыкновенных условиях существовать не могут, а если они вообще и существуют, как в опытах Оствальда, то при возможности перейти в какую бы то ни было энергию или возможности проявить себя они должны бы были проявиться. Ничего подобного для растворов мы не имеем, т. к., сколько бы мы не соединяли их проволокой с землей, мы электрических токов, зависящих от якобы существующих электрических зарядов, не получили бы. И степень диссоциации, или, лучше сказать, коэффициент i , несколько не изменится, соединяем ли мы проволокой раствор с землей или нет. Мне кажется, что становится очевидным невозможность существования электрических зарядов. Тогда откуда же берется огромная энергия, долженствующая способствовать разложению электролитов на ионы? Ей неоткуда взяться, а следовательно, и разложения на ионы нет.

Почему же получаются такие странные совпадения для i ?

Почему они так гармонируют с гипотезой диссоциации на ионы?

Мне кажется, что точно решить этот вопрос пока еще нельзя, но уже виднеется тот путь, идя по которому можно будет разрешить вопрос. Дело не в диссоциации! На основании многих фактов, долголетней работой собранных, профессор Менделеев пришел к заключению*¹, что «растворы представляют жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных, нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, судя по природе составляющих начал».

Если мы с этой точки зрения посмотрим на растворы, то становится очевидным, почему иногда свойства растворенного тела ка-

*¹ «Исследование водных растворов по удельному весу», стр. XI (предисловия).

жуются как бы свойствами его ионов. Дело в том, что если гидратация идет в направлении ионов, т. е. образуются новые частицы, формула которых может быть написана $\text{Na}_n(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$, а мы будем изучать факты, при которых эта гидратационная вода отнимается (понижение заморзания, понижение давления), то понятно, что полученные числа будут пропорциональны не числу частиц, а числу ионов, т. к. H_2O отнимается не от частицы, а от иона. Но почему же явления электропроводности тоже совпадают с i , полученным отсюда? Прежде чем говорить об этом, я приведу тот логический ряд мыслей, который меня привел к заключению, что именно уклонение i объяснено своим происхождением гидратации.

Когда я впервые познакомился с законами, открытыми Вант-Гоффом, законами, делающими приложимыми Авогадровские обобщения и к слабым растворам, мне тогда же показалось странным полное отсутствие влияния воды, в случае слабых растворов, на изменение свойств частицы.

Вот это-то влияние, мне кажется, и есть открытый коэффициент i . Единственное же известное нам влияние воды — это ее способность образовывать гидраты, следовательно, в гидратации и нужно искать разрешения вопроса, что такое i .

Гидратация веществ бывает весьма разнообразна. Мы имеем конституционную воду, гидратную воду (я называю воду гидратной, например $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и т. п.), наконец, имеем гидратную воду, легко выделяющуюся и весьма трудно выделяющуюся, и в конце концов мы имеем почти незаметный переход от гидратной воды к воде, поглощаемой телами в силу гидроскопии. Вот одна из форм таких соединений, по всей вероятности, и есть гидратация в направлении ионов.

< . . . > Все электролиты образуют соединение формы $\text{A } n\text{H}_2\text{O} + \text{B } n\text{H}_2\text{O}$, $n(\text{AB}) + \text{H}_2\text{O}$. Равновесием этой системы и объясняется величина i .

< . . . > С увеличением воды соединения $n(\text{AB}) + \text{H}_2\text{O}$ переходят в соединения $\text{A } n\text{H}_2\text{O} + \text{B } n\text{H}_2\text{O}$, и, таким образом, при максимальном разжижении существуют только последние, для них-то электропроводность равняется определенной величине.

< . . . > Полное совпадение i для μ_∞ и для $i = T/T_{\text{погм}}$ при очень больших разбавлениях становится понятным. Так как отсутствуют части из $n(\text{AB})\text{H}_2\text{O}$. Что $i = 1 + \alpha(K-1)$ совпадает с $i = T/T_{\text{погм}}$ для μ_∞ (макс.), это понятно из того, что i будет как и в первом, так и во втором случае пропорционально числу ионов.

< . . . > Я не берусь дальше применять этих положений к данным для растворов, скажу только, что проверка фактами очень трудна благодаря сложности вопроса, и я упомянул об этих моих предположениях главным образом потому, что они дают возможность, не вы-

ходя за предел известных нам явлений, объяснить общность i для целого ряда физических и химических свойств растворов.

Я не упоминал о способе объяснить выставленными мною положениями химических и электрических законностей, о которых упоминалось в моей работе, скажу, что легко согласовать с гипотезой растворов — как гидратов в состоянии диссоциации тех же гидратов, и что я, не имея никаких фактических данных о действительной гидратной форме, в которой находятся вещества в растворах, не буду упоминать об этих предположениях. Что же касается термохимических данных, то они, конечно, не противоречат гипотезе гидратации, но мои попытки найти в них подтверждение этой гипотезе пока не привели ни к чему, что, должно быть, зависит от скудости данных для того, чтобы было возможно себе представить действительную термомеханику растворения.

Приложение IV

Письма С. Аррениуса к В. Оствальду и Г. Тамману ¹

С. Аррениус — В. Оствальду
20 ноября 1888, Упсала

Как я уже писал Нернсту, Академия наук 14 ноября избрала д-ра Хассельберга, нулковского физика, преемником Эдлунда. Единственное мое утешение состоит в том, что выбор между Хассельбергом и мной продолжался очень долго и что больше ни о ком не было речи всерьез. То что я провалился, зависит в большой мере от того, что один член комиссии, который всегда работал против меня, характеризовал мои взгляды как весьма сомнительные, так как на них были нападки (со стороны Э. Видемана) ². После такого решения Академии я счел наиболее правильным вернуться в Германию, во-первых, потому, что я могу работать там во многих лабораториях в гораздо более благоприятных условиях, чем дома, во-вторых, потому, что там я могу найти лиц, интересующихся теми же вопросами, что и я. Третьего дня я долго обсуждал это с Петтерсоном; он согласился с тем, что мои планы правильны. Но я останусь дома до 1889, чтобы отпраздновать здесь рождество. В начале января я, вероятно, поеду в Лейпциг поработать в твоей лаборатории, конечно, в предположении, что у тебя есть место. После этого я думаю в летнем семестре заняться опытом Ландольта ³, так как уже

¹ Перевод с нем. Т. Н. Кладо. Примечания Ю. И. Соловьева.

² Речь идет о критической статье немецкого физика Э. Видемана «Über die Hypothese der Dissociation der Salze in sehr verdünnten Lösungen» (Ztschr. phys. Chem. 1888. Bd. 2. S. 241—242).

³ Ганс Генрих Л а н д о л ь т (1831—1910), немецкий физико-химик, в 1880—1891 гг. — профессор Берлинского сельскохозяйственного

говорил об этом с ним и так как, вообще, будет очень полезно ближе познакомиться с известными людьми в Еерлине и с господствующими там взглядами.

В Лейпциге я прежде всего хочу изучить влияние нейтральных солей (в некоторых не исследованных подробно случаях) на инверсию тростникового сахара; мне нужно выяснить это влияние до редактирования моей работы, выполненной в прошлом году в Лейпциге. А затем нужно в сущности исследовать бесчисленное множество вопросов, которые возникли у меня при чтении лекций. Конечно, с тобой мне хотелось бы говорить об этом лишь тогда, когда я решу что-нибудь определенное.

Есть еще одна вещь, которой я охотно занялся бы, — но пока должен отложить ее в сторону, — именно, весьма странная в некоторых частях критика Видемана по поводу моих воззрений на проводимость воздуха. Эти опыты я, конечно, не могу выполнить в Лейпциге, но, может быть, в Берлине, или в Граце, или в Страсбурге у Кольрауша. Было бы очень приятно услышать твое мнение об этом.

Мои перспективы здесь в Швеции в сущности неплохи, несмотря на понесенное поражение, а в будущем году освободится профессура, а также место лаборанта в Высшей школе. Для меня было бы крайне полезно читать лекции. Но в Германии это не выйдет.

С искренними приветами тебе, твоей супруге и детям, а также Нернсту.

Твой благодарный и верный друг
Сванте Аррениус.

С. Аррениус — В. Оствальду

11 августа 1890, Упсала

Дорогой друг!

Приехав в Берлин, я посетил Ландольта и Кундта ⁴. Они оба были необычайно любезны, и Ландольт рассказал мне, что сейчас в Берлине нет ни одного противника ионов, исключая Рюдорфа ⁵.

института. Автор «Физико-химических таблиц» (1883) (совместно с немецким физиком Р. Бернштейном), получивших широкую известность среди специалистов — химиков и физиков. Таблицы содержали многочисленные физические константы различных химических соединений, растворов и сплавов.

⁴ Август Адольф Кундт (1839—1894), немецкий физик. С 1888 г. — профессор Берлинского университета. Создал первую интернациональную школу физиков-экспериментаторов.

⁵ Фридрих Рюдорф (1832—1902), немецкий физик и химик. С 1883 г. — профессор ремесленного училища в Берлине.

Кундт также сказал мне прямо, что он теперь вполне перешел к понидам, и выразил надежду, что ему удалось своими прежними возражениями помочь нашему делу. Это звучало теперь совсем иначе, чем шесть месяцев назад, когда я туда ездил. Яна ⁶ я также видел, он работает у Ландольта с электроповоротом плоскости поляризации света и нашел у солей строго аддитивные свойства. Он прекрасно чувствует себя в Берлине и очень доволен, что покинул Грац. В Лейпциге я слышал, что Раммельсберг ⁷ хочет уходить и что Ландольта прочат в его приемники. Этот слух, по-видимому, ни на чем не основан и вызван лишь тем, что в данное время Раммельсберг свободен от службы. Он совершенно не думает об уходе. У старого Гельмгольца я не был, у него, кажется, все хорошо; вообще, в Берлине все выглядит здоровыми, в противоположность Лейпцигу. Кундт все еще жжет золото на фарфоре, Ландольт хочет исследовать, не изменяют ли химические процессы хоть в ничтожной мере веса реагентов ⁸. Лаборатории были довольно пусты, как всегда бывает здесь. Я пробыл в Берлине два дня и затем через Штеттин ⁹ проехал в Стокгольм, причем все время была чудесная погода. В Стокгольме и здесь все мертво; жизнь начнется лишь через две недели. Семью я нашел в полном благополучии. Так как из Стокгольма все уехали, мне надо узнать, когда люди вернутся, чтобы выяснить свои дела. Мне совершенно необходимо быть здесь и заботиться о своих интересах, иначе у меня ускользнет и маленькое место в Стокгольмской высшей школе. Мой противник Хассельберг деятельно работает в пользу своей кандидатуры, а так как он сидит в Стокгольме и имеет влиятельных друзей, то и мне не приходится лениться. Наилучшее время для агитации — начало семестра (1 сент.), а это как раз совпадает со съездом в Лидсе, так что мне фактически придется оставить мысль о поездке туда.

< . > Я еще не начал редактировать свою статью о газах, хотя уже неделю нахожусь дома. Я охотно произвел бы несколько опытов с диффузией, но сейчас никакие, даже такие, не слишком сложные, опыты для меня неосуществимы; я надеюсь, однако, что история со Стокгольмом не затянется слишком долго, и я уже до рождества буду иметь возможность экспериментировать.

⁶ Ганс Ян (1853—1906), немецкий физико-химик. С 1896 г. — профессор Берлинского университета. Автор известного в свое время учебного пособия по термодинамике.

Карл Раммельсберг (1813—1899), немецкий химик. С 1883 г. — профессор Берлинского университета.

⁸ Речь идет о начале классических исследований Г. Ландольта, посвященных экспериментальному доказательству справедливости закона сохранения веса веществ при химических превращениях.

⁹ Ныне Щецин — город и порт Польше.

Так как меня очень интересуют разговоры в Лидсе и Бремене, особенно твоя большая речь ¹⁰, то, поскольку все это, вероятно, хоть отчасти уже напечатано, я был бы тебе крайне благодарен, если бы ты был так любезен прислать мне печатные материалы, относящиеся к физической химии. Конечно, лишь в том случае, если это не будет слишком трудно.

Прошу, конечно, передать привет Вант-Гоффу и Вокеру. Надеюсь, что твоя жена поправляется. С наилучшими пожеланиями тебе и детям.

Твой верный друг
Сванте Аррениус.

Клеве был здесь несколько дней, так что я мог передать твой привет, за который он очень благодарил. Он сейчас, как говорят, очень старается в мою пользу, но, к сожалению, не имеет особого влияния.

С. Аррениус — В. Оствальду

26 октября 1890, Упсала

Дорогой друг!

Сердечно благодарю за твое милое письмо, речь и приветы из дома. Что касается большой речи, то из-за расположения ко мне ты слишком переоценил мою работу. Конечно, это доставило мне большое удовольствие, особенно потому, что люди здесь ее читали и теперь признают, что, наконец, следует сделать что-то для меня. По крайней мере, мне так кажется. Я надеюсь поэтому, что дома обо мне все же позаботятся, тем более, что возникают опасения совсем потерять меня для родины. Я был недавно в Стокгольме, кажется, я об этом заранее не писал [тебе], и узнал, что год назад место преемника Ангстрема было обещано Хассельбергу в виде добавочной работы. Теперь, однако, многое изменилось в мою пользу. Это в значительной мере вызвано тем, что Линдштедт ¹¹ за это время ездил в Германию и узнал там столько лестного про меня, что счел своим долгом раструбить об этом возможно шире. Это очень влиятельный человек. Конечно, в этом деле я очень многим обязан и тебе, но он, к своему — а также и к моему — удовольствию, слышал крайне благоприятные высказывания обо мне с самых различных сторон, например Лоренца ¹² в Копенгагене. Дальше, Петтерсон был в Анг-

¹⁰ Речь идет о докладе «Старое и новое в химии», с которым В. Оствальд выступил в сентябре 1890 г. на Заседании немецких естествоиспытателей и врачей в Бремене.

¹¹ Андерс Линдштедт (1854—1939), шведский математик и астроном. С 1886 г. — профессор Высшей школы в Стокгольме.

¹² Людвиг Лоренц (1829—1894), датский физик-теоретик.

лии, и там также подогрели его симпатии ко мне. А тут, наконец, большая речь из Бремена. Это переполнило чашу даже и для самых упрямых. Теперь люди готовы уже верить самым несообразным вещам.

Так, распространился слух, что меня прочтут в приемники Больцмана, и мне стоило больших трудов это опровергнуть. А на деле было лишь то, что философский факультет в Гране предложил меня экстраординарным профессором по физической химии. Факультет не произнес своего суждения, тем более министерство, и, вообще, еще совершенно неизвестно, получится ли из этого что-нибудь. Петтерсон рассказал мне, что кто-то в Англии говорил с ним о приглашении меня туда. Больше я ничего об этом не узнал. В общем, все это пока лишь симптомы, хотя и очень приятные.

Я не писал тебе раньше потому, что был все время занят редактированием своей работы по проводимости газов. Эта работа доставила мне много радости, но и много труда. Мне пришлось в большой степени ее переделать, потому что при редактировании обнаружилось новые точки зрения. Кроме того, она еще и выросла в длину. Через несколько дней я пошлю рукопись Видеману. Надеюсь, даже Эйльгард¹³ и Дж. Дж. Томсон¹⁴ увидят, что их старания продолжить исследование будут довольно-таки бесполезны, если они будут по-прежнему идти по тому пути, на который вступили.

Я получил предварительное сообщение из Wien. Berichte¹⁵ и через некоторое время пришлю тебе отгиск. Пожалуй, лучше обойтись без реферата, пока не выйдет подробная статья, ибо само это предварительное сообщение и есть лишь весьма неполный реферат. Я слышал, что Эйльгард натравил на меня одного ученика в Appalen относительно кристаллизационной воды. К сожалению, журналы приходят сюда так поздно, что я еще не успел ознакомиться с этим опусом. Бедный Эйльгард, мы теперь так далеко, что нам не приходится думать о нем. Что случилось с его средней длиной пути как объяснением для скорости реакции и где его огромная работа о солях уранила, которой он хотел уничтожить теорию диссоциации? А теперь он получит мало удовольствия и от своей работы о газах.

С 1866 г. — профессор Датской военной академии в Копенгагене, один из авторов электромагнитной теории света (1867).

¹³ Эйльгард В и д е м а н (1852—1928), немецкий физик.
С 1886 г. — профессор Университета в Эрлангене. Сын Г. Видемана.

¹⁴ Джозеф Джон Томсон (1856—1940), английский физик.
С 1884 г. — профессор Кембриджского университета, член Лондонского Королевского общества (1884).

¹⁵ Речь идет о реферате С. Арпениуса «Über das elektrische Leitungsvermögen von Salzdämpfen in der Bunsenflamme» (Sitzungsber. Wien. Akad. 1890. Bd. 19, Abt. 2. S. 731). [Об электрической проводимости паров соли в пламени горелки Бунзена.]

Ему еще долго следовало бы учиться житейской мудрости у своего отца ¹⁶.

От Нернста я узнал, что Гитторф вполне здоров и очень интересуется нашим делом. Это радует меня, тем более что я слышал от кого-то, будто он психически болен. Он хочет, однако, ввести другое название для электролитической диссоциации. Петтерсон говорит, что таково же было и содержание речи Армстронга ¹⁷, который находит это название неподходящим. Пикеринг ¹⁸ всю дорогу в Эдинбург говорил с Петтерсоном и горько жаловался на то, что никто ему больше не верит и что его большие работы больше не печатаются. Однако его выступление против Менделеева было очень хорошо ¹⁹. Хотел бы я знать, как теперь Менделеев ворчит у себя дома. Может быть, в эти беспокойные времена ему приходится много возиться с политикой ²⁰.

Теперь (с 15 ноября по 1 февраля) я, вероятно, буду работать у Хаммерстена ²¹ по диффузии. Когда я просил Хаммерстена о разрешении, он был со мной исключительно любезен. Я уже при проезде через Лейпциг говорил о том, чего жду от этих опытов. Если бы только они теперь удалась.

Мое здоровье непоколебимо, а мои многочисленные товарищи очень меня радуют. В надежде, что твоя жена поправится, прошу передать ей мои лучшие пожелания. Тебе и детям шлю сердечный привет.

Твой верный друг
Сванте Аррениус.

¹⁶ Густав В и д е м а н (1826—1899), немецкий физик. С 1887 г. — профессор физики Лейпцигского университета. Редактор и издатель известного журнала «Wiedemann's Annalen».

¹⁷ Генри Эдуард А р м с т р о н г (1848—1937), английский химик. С 1876 г. — член Лондонского Королевского общества. В 1890 г. в Лидсе выступил с критикой теории электролитической диссоциации.

¹⁸ Спенсер П и к е р и н г (1858—1920), английский химик, с 1890 г. — член Лондонского Королевского общества. С 1885 по 1896 г. опубликовал около 100 статей, посвященных изучению растворов. За большое усердие в отыскании изломов (по-немецки Knick) школа Оствальда дала ему прозвище «Кникеринг».

¹⁹ С. Аррениус здесь ошибается. С. Пикеринг был последовательным сторонником химической теории растворов Менделеева.

²⁰ Видимо, С. Аррениус знал, что в марте 1890 г. Д. И. Менделеев вынужден был покинуть Петербургский университет в связи с конфликтом с министром просвещения Деляновым.

²¹ Олов Х а м м е р с т е н (1841—1932), шведский биохимик, профессор физиологии и медицинской химии Упсальского университета.

3 августа, 1891, Упсала

Дорогой друг!

Сердечно благодарю за твое последнее письмо. Сейчас я получил из Гисена известие о представлении²², за которое очень благодарен. Официальное представление еще не поступало. Из Граца также пришло извещение, что факультет представил меня министру на утверждение в экстраординарной профессоруре. Из этого вряд ли что получится. Но все же это меня очень порадовало. Конечно, это значительно улучшит мое положение в Швеции и дает прекрасную моральную поддержку. Стокгольмское место замещается всегда только на один год. Правда, тот, кто его занимает, почти всегда выбирается вновь, и поэтому интриганы редко отказываются от удовольствия заводить свою игру ежегодно. Мое положение по отношению к этим людям сейчас много приятнее, чем было бы без этой поддержки. Может быть, как говорил Клеве, ныне Шведский рейхстаг, обычно весьма экономный, не сможет противостоять давлению и предоставить мне экстраординарную профессоруру. Иначе нельзя было бы рассчитывать на то, что предложение здешнего факультета могло бы быть принято.

Меня очень радует, что мое возражение против Траубе²³ (Пикеринга и Фитцджеральда) тебе понравилось, и я был бы вполне доволен, если бы мне удалось убедить читателей *Berichte*²⁴. Ибо очень важно иметь на своей стороне общее мнение своих товарищей по работе. Мне служат в этом отношении барометром высказывания здешних химиков, которые сейчас очень дружелюбно ко мне настроены. Они все сочли абсолютно необходимым дать ответ Траубе; даже Нернст спрашивал меня, считаю ли я цифры Траубе правильными, а Мейергофер назвал обвинения Траубе «внушающими беспокойство». Что же должны были думать другие, на кого не упал и слабый отблеск физической химии? Вчера я читал твои отзывы о Траубе и Пикеринге; боюсь, что они несколько не убедят этих людей, а только приведут их в раздражение, так что они всеми силами будут стараться помешать принятию диссоциационной гипотезы. Кроме того,

²² Кандидатура С. Аррениуса предлагалась для избрания профессором Гисенского университета.

²³ Исидор Траубе (1860—1943), немецкий физико-химик. В 1890—1897 гг. — приват-доцент Университета в Берлине. В 1890 г. опубликовал статью «Ueber die Dissociationshypothese von Arrhenius» (*Berichte*. 1890. Bd. 23. S. 3519—3530), в которой выступил с критикой основных положений теории Аррениуса.

²⁴ Речь идет о статье С. Аррениуса «Bemerkungen zu Hrn. I. Traubes kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissociation» [Замечания к критике г-ном И. Траубе гипотезы электролитической диссоциации.] (*Berichte*. 1891. Bd. 24. S. 224—231).

Траубе ведь основывался на последних определениях Рауля, а потому полагал, не без причины, что наблюдал правильно (для тростникового сахара). В отношении Пикеринга нужно признать, что он наблюдал как следует, а собрание тщательных наблюдений может быть для нас только полезно. Что и П., и Т. подчас выступают несколько вызывающе, это придает им некоторый оттенок комизма. Во всяком случае, как бы я ни был «зелен», я не перенес бы такой критики, какой подвергли Траубе и Пикеринга. Я даже испугался, что мой опус против Т. и К° слишком резок.

В Эрлангене в последнее время также слышится много нападок на гипотезу диссоциации. Самое замечательное выступление принадлежит самому Э. В.²⁵ в Физико-медицинском обществе, где он утверждал, что замена хлором брома в любом соединении, напр. HCl или KCl, всегда вызывает одно и то же образование тепла. Положительный радикал может иметь какой угодно состав. Я посмотрел и нашел в примере, приведенном В., (K, Cl)—(K, Br)=(H, Cl)—(H, Br), цифры 105 K и 136 K; В. упустил из виду привести цифровые данные. Я, вероятно, отвечу вполне кратко; он в своей великой зрелости сделал ошибку²⁶. Knoblauch (т. е. Э. В.) выискивал в литературе случаи, когда окраска различных солей одного и того же радикала оказывалась несколько различной. Любопытно, что у соединений хрома он допускает гидролиз (и правильно), чтобы не оказаться жертвой гипотезы диссоциации, но не применяет той же идеи у Си- и Al-эозина, хотя, согласно его описаниям, эти соединения имеют почти тот же спектр, как и сам эозин.

Меня колоссально обрадовало бы, если бы ты осуществил свои намерения и приехал ко мне. Конечно, у меня хватило бы времени побыть с тобой. Я уже так давно отошел от европейских мыслей, что чувствую себя совсем заплесневевшим. Твое пребывание было бы желанной струей свежего воздуха в моем уединении. Я даже не смею надеяться на такое счастливое событие. Клеве здесь, остальные придут к 1 сентября. Ты, как желанный гость, не откажешься поселиться у меня. А потом мы совершим вместе какую-нибудь небольшую поездку и навестим наших друзей в Стокгольме (а может быть, и в Христиании). С искренними приветами твоей жене и детям и тебе лично твой верный друг Сванте Аррениус.

Р. S. Сердечно благодарю за твои старания относительно Копенгагена. К сожалению, Томсен²⁷ меня не особенно жалует.

²⁵ Эйльгард Видеман.

²⁶ См.: Arrhenius S. Bemerkungen zu Herrn E. Wiedemanns Aufsatz. «Über Neutralisationswärmen» // Ztschr. phys. Chem. 1891. Bd. 8. S. 419—424. [Замечание к статье Э. Видемана «О теплоте нейтрализации»].

²⁷ Ханс Петер Томсен (1826—1909), датский термохимик. В 1888—1909 гг. — президент Датского Королевского общества наук в Копенгагене.

19 сентября 1891, Стокгольм

Дорогой друг!

Сиюю сейчас в собственной лаборатории и пишу. Мое назначение состоялось 14 дней назад ²⁸. Лекции (2 часа в неделю) по электричеству и магнетизму начались третьего дня. Я могу похвалиться, по здешним условиям, усердно посещаемыми занятиями. В понедельник начнутся практические упражнения. Я буду иметь возможность заниматься с 8—10 практикантами (специалистами). Институт состоит из 6 комнат, из них одна — очень хорошая мастерская с прекрасным механиком, который будет в моем распоряжении всего три дня в неделю; лекционный зал, служащий одновременно рабочей комнатой для начинающих, библиотека и экспедиционная комната, а рядом с ней — комната, находящаяся лично в моем распоряжении, бывшая оптическая комната, где можно заниматься с практикантами, и большая комната для более опытных работников. Кроме того, имеются две проходные комнаты, которые в случае необходимости также могут быть устроены для практикантов. Сколько я знаю, из моих теперешних практикантов никто не собирается заниматься физико-химическими исследованиями, но я твердо оставил за собою право организовать такие упражнения. Мне, конечно, было бы всего приятнее, если бы здесь основалась маленькая физико-химическая колония под моим руководством. может быть, со временем это желание исполнится хоть отчасти. Ты как-то писал мне, что у тебя полно [учеников], как я был бы счастлив, если бы от этого избытка хоть кто-нибудь нашел дорогу в наши отдаленные страны. Приборы здесь прекрасные, они все самого недавнего изготовления и наилучшего качества. Мой предшественник, Ангстрем ²⁹, был специалист по приборам и прекрасно обеспечил эту часть.

Как я уже сообщал раньше, мое содержание составляет 3300 шк. [шведских крон]. Средства на опыты составляют 1120 шк. в год и, кроме того, у меня есть ассистент с содержанием 700 шк. С этими вспомогательными средствами я мог устроиться очень хорошо и выделить еще порядочно времени для своих собственных работ. Сейчас я целиком занят диффузией; мое назначение, переезд, прием института отняли у меня несколько дней от редактирования. С диффузией дело обстоит так, что тут все связано между собой, так что приходится сопоставлять все возможные соображения по

²⁸ 5 сентября 1891 г. С. Аррениус был утвержден профессором Высшей школы в Стокгольме.

²⁹ Кнут Ангстрем (1857—1910), шведский физик, сын А. И. Ангстрема. В 1885—1891 гг. — преподаватель физики в Высшей школе в Стокгольме.

проводимости, внутреннему трению, упругости пара, осмотическому давлению, точке замерзания, степени диссоциации. Поэтому работа и подвигается так медленно. Но теперь я усердно за нее засяду и буду использовать свое свободное время на редактирование, чтобы скорее иметь возможность начать новые опыты.

У меня есть также надежда, правда, еще очень неопределенная, получить от Академии сумму на продолжение моих исследований по электролитической диссоциации (от 1300 до, возможно, 2600 шк.); тогда я смог бы добыть превосходные приборы. Итак, одним словом, я сейчас на седьмом небе. Моя мать и другие родные были очень рады, что я смогу оставаться рядом с ними; я, конечно, тоже. Друзей у меня здесь столько же, сколько и в Германии, так что в этом отношении потенциал является довольно постоянным по всей Германии, Австрии, Швеции, Дании и Голландии.

Нерст, как я узнал, к моей великой радости, очень хорошо устроен в Геттингене, в Гисен поедет Тамман или, вероятнее, Бекман. Очевидно, физическая химия должна теперь воспарить выше, чем когда-либо. . . Наши милые противники все время говорили: «Это для нас слишком быстро», надеюсь, скоро они убедятся, что дело пошло еще быстрее.

Искренний привет тебе, твоей супруге и детям, а также прочим лейпцигским друзьям; надеюсь, ты отдохнул на каникулах и теперь чувствуешь себя вполне хорошо.

Твой верный друг
Сванте Аррениус.

С. Аррениус — В. Оствальду

13 марта 1893. Стокгольм

Дорогой друг!

Вчера сюда прибыли д-р Абегг³⁰ и г. Фанъюнг³¹. Радость моя неописуема. А приветы, привезенные мне г. Фанъюнгом от тебя, и все, что он рассказал о твоих исключительно милых отзывах обо мне, совсем вывели меня из равновесия. Я со вчерашнего дня нахожусь в состоянии совершенно неизмеримой радости, и мне кажется, что я никогда не переживал таких счастливых дней.

Я ведь обязан тебе почти всем в моей научной карьере, благодаря тебе я стал приват-доцентом в Упсале, благодаря тебе меня пригласили в Гисен и люди отнеслись ко мне с таким вниманием, что я мог получить хотя и скромное, но все же очень приятное тепереш-

³⁰ См. примечание на стр. 44 данной книги.

³¹ Игнац Фанъюнг, родом из России, ученик В. Оствальда. В 1893—1894 гг. работал в лаборатории Аррениуса под его руководством. В феврале 1895 г. И. Фанъюнг внезапно умер. В письмах к В. Оствальду С. Аррениус сожалел, что потерял усердного ученика.



**Автор книги с дочерью С. Аррениуса
Анной-Лизой Аррениус-Вольд на даче В. Оствальда «Энергия»
(ГДР, Гроссботен, 1978)**

нее положение. А теперь, когда, вероятно, здесь будет замещаться кафедра физики, ты посылаешь мне учеников из-за границы, которые приобретают здесь известность и производят такое впечатление, что для меня сглаживает все трудности, и мои перспективы на прочное, лучшее положение колоссально возросли. Я принимаю это все с глубочайшей благодарностью, хотя и не представляю себе, чем я заслужил такое исключительно хорошее отношение, и чувствую себя до известной степени неловко, потому что никак не могу отблагодарить тебя за твою доброжелательность. Я буду стараться, заботливо воспитывать и как можно лучше развивать ростки таланта, дремлющие в посланных тобою учениках. Но ведь это моя обязанность и связано с моими собственными интересами, так что это выглядит совсем эгоистично.

Сейчас я хочу рассказать тебе, а, может быть, главным образом твоей жене, кое-что, от чего я в последнее время нахожусь в восторженном состоянии. В прошлом семестре я пригласил в качестве частной ассистентки Физического института молодую девушку, фрейлейн С. ф. Рудбек, которая должна была мне помогать в моих работах. У нее примерно образование немецкого доктора, а здесь она сдала кандидатские экзамены с отличием. Притом она обладала (и обладает) не только теоретическими познаниями, но и в практическом отношении превосходит всех самых способных девушек, каких мне приходилось видеть, — так, например, она в течение семи лет жила вполне самостоятельно и, несмотря на это, в последние три года занималась с успехом, о каком я упомянул. Дело в том, что родители пытались удержать ее от занятий, к которым она всегда имела величайшую склонность. Особенно ее интересует физическая химия, но у нее, вообще, очень разнонаправленные научные интересы. Кроме того, у нее редкое здоровье и благодаря этому — оптимистический взгляд на жизнь и приветливое отношение к людям. Видясь ежедневно с этой девушкой, одаренной наилучшими качествами, я постепенно проникался все возрастающим восхищением ею и, наконец, попросил ее руки. После всяческих переговоров эта попытка увенчалась полным успехом. Теперь мы оба надеемся, и у нас есть на то все основания, прожить вместе долгую жизнь, полную самого глубокого и чистого счастья. Через несколько месяцев мы предполагаем официально обручиться, а примерно через год мы, надеемся, поженимся.

Кто мог еще полгода назад представить себе самым отдаленным образом, что я когда-либо смогу влюбиться!

Напоследок немножко науки. Благодарю за твои две последние статьи. Из одной, об электролитической диссоциации воды, я усматриваю с великой радостью, как чрезвычайно близок ход мысли у нас обоих. В одной работе о поляризации, где я, в общем, стараюсь подтвердить тот взгляд, что при электролизе щелочных солей вода не разлагается первично, я произвел одно вычисление, вполне сходное с твоим, хотя исхожу при этом из цифр Леблана³², и прихожу к результату, что значения Кольрауша примерно в пять раз больше, чем истинная проводимость воды. Это вычисление дает, вообще, почти тот же результат, что и еще не опубликованные результаты опытов Шильдса³³ (они, правда, уже представлены в здеш-

³² Макс Л е б л а н (1865—1943), немецкий физико-химик. Ученик и ассистент В. Оствальда в 1891—1895 гг. С 1895 г. — профессор Лейпцигского университета.

³³ Джон Ш и л ь д с (1869—1920), английский физико-химик. Ученик В. Оствальда и С. Аррениуса. В 1893 г., совместно с В. Рамзаем, исследовал зависимость поверхностного натяжения различных жидкостей от температуры.

ною Академию) по гидролизу растворов солей натрия. Сейчас я читаю корректуру шведского издания и вскоре пошлю тебе рукопись. Я давно уже занимаюсь отклонением солей от закона разбавления и надеюсь, наконец, иметь возможность изложить свои опыты в письменном виде. К полной ясности, однако, мне еще не удалось прийти.

С искренними приветами и пожеланиями от меня и моей невесты тебе, твоей супруге (особенно) и твоим милым детям от твоего, полного радости и признательности, любящего

Сванте Аррениуса

Привет также всей лаборатории. . .

С. Аррениус — Г. Тамману

7 июля 1908, Эребро

Дорогой друг!

Благодарю тебя от души за твое последнее милое письмо. Я сижу сейчас вот уже 4 дня в маленьком городке в средней Швеции и у меня не слишком много дела. Пользуюсь этим случаем, чтобы немного привести в порядок свою корреспонденцию. Послезавтра я уже буду в Стокгольме.

То, что ты говоришь о печальном положении в С. Петербурге ³⁴, близко совпадает с мнением большинства русских. От этого положения зависит и то, что так много русских едут в Стокгольм. Пока я был здесь, меня регулярно посещали трое русских профессоров, проводящих здесь каникулы. Д-р Гарднер* работает опять у меня и взял с собой даже ассистента, Максимова. Кроме того, у меня физиолог Тэйлор — специалист по энзимам — из Беркли, и начнет работать, как только что-нибудь выяснит. Мне кажется, что в ближайшее время в этой области будет очень много работ, так что можно будет дать ее обзор с физико-химической точки зрения. Коллоидисты, наверное, внесут не очень много в смысле выяснения. Белковые тела ведут себя совсем не так, как неорганические коллоиды, и потому к последним теряется значительная часть того интереса, который с ними связывался.

Я этим летом остаюсь дома и только к концу августа собираюсь уехать, чтобы прочесть в Страсбурге несколько лекций по «космогоническим вопросам», что я обещал моему старому другу — Скраупу ³⁵. Я раскаялся в этом обещании; с годами становишься все

³⁴ С. Аррениус, видимо, имел в виду обстановку в России, связанную с поражением революции 1905—1906 гг.

* Он был некоторое время в Геттингене и говорил о тебе с большим воодушевлением. — [С. А].

³⁵ Зденко Ханс Скрауп (1850—1910), австрийский химик-органик. С 1887 г. — профессор Университета в Граце; с 1906 г. — профессор Венского университета.

менее пригодным к таким вещам, которые надо предоставить растущей молодежи. И также не был в Вене на Съезде Бунзеневского общества, что некоторые друзья находят необъяснимым. Но мне не стоило тратить три дня почти туда и обратно, чтобы провести четыре дня в городе, хотя бы даже таком прекрасном и приятном, как Вена. Кроме того, меня приглашают на все конгрессы, какие собираются здесь, и в моем положении я не могу это отклонить. Например, Шведский съезд архитекторов попросил меня сделать доклад об архитектурной акустике. Я основательно занялся этой темой и должен сказать, что она меня очень заинтересовала. Она лежит несколько в стороне от больших дорог физики, и архитекторам пришлось в значительной мере решать вопросы самим. Они при этом выработали «теории», которые граничат со слабоумием и приводят к величайшим глупостям. Я думаю поэтому, что им можно принести большую пользу, и склонен постараться это сделать, как только будет готово здание моего института ³⁶. Но с этим пока дело приняло другой оборот. Именно с 1 апреля началась стачка у строителей, иначе дом уже давно был бы покрыт крышей. Теперь надеются, что это неестественное положение с 15 июля будет прекращено, и тогда я надеюсь, вопреки всем затруднениям, к маю 1909 туда перебраться. Это будет целый поворотный пункт в моей жизни, я надеюсь, что после этого смогу 15—20 лет работать без помех над проблемами, которые меня интересуют.

У милого Вант-Гоффа дело обстоит, действительно, очень грустно. Его зять, насколько я понимаю, от огорчения и тяжелого положения лишил себя жизни. Это очень сильно повлияло на тестя, ослабленного болезнью. Оствальда я увижу в Зальцбурге; он также будет там читать доклады, — он ведь совсем, точно юноша, повсюду разъезжает и агитирует ³⁷. Его агитация против т. наз. классического образования, по-видимому, нашла благодарную почву, и правильно. В этом направлении остается очень много сделать в Германии и еще больше в Англии.

Летом я, вероятно, буду занят отзывами о соискателях Нобелевской премии; осенью думаю снова поработать над кровью, как прошедшей весной. В общем, у меня все хорошо во всех отношениях.

Тебе шлет сердечный привет твой неизменно преданный
Сванте Аррениус.

³⁶ Речь идет о Нобелевском физико-химическом институте.

³⁷ В. Оствальд агитировал за создание мирового языка (эсперанто). В 1907 г. Оствальд был в Париже, где участвовал в конференции, посвященной международному языку.

Именной указатель *

- Абегг Р. (Abegg R.) 44, 96, 138, 161, 209, 308
 Алексеев П. П. 129
 Ангстрем А. Й. (Ångström A. J.) 14, 307
 Ангстрем К. (Ångström K.) 43, 306, 307
 Андерссон (Andersson) 46
 Андре С. А. (Andrée S. A.) 49, 50, 259
 Аристарх 212
 Армстронг Г. (Armstrong G.) 89, 141, 147, 153, 304
 Аррениус Г. (Arrhenius G.) 10, 11, 13, 23
 Аррениус И. (Arrhenius J.) 11
 Аррениус О. (Arrhenius O.) 46, 96, 259
 Аррениус Свен (Arrhenius Swen) 46, 260
 Аррениус Сигрид (Arrhenius Sigrid) 11
 Аррениус Э. (Arrhenius E.) 46, 260
 Аррениус-Вольд А.-Л. (Arrhenius-Wold A.-L.) 10, 46, 260, 309
 Архимед 66
 Байер А. (Bayer A. J.) 53
 Байлис В. М. (Bayliss W. M.) 92
 Барзиловский 180, 181
 Барлинг (Barling) 86
 Бартоли А. (Bartoli A.) 129, 215
 Баумгарт К. К. 72
 Бах А. Н. 135
 Бекетов Н. Н. 128, 140, 151, 153
 Беккерель А. А. (Becquerel A. A.) 54
 Бекман Э. О. (Beckman E. O.) 36, 48, 150, 308
 Берглинд (Berglind) 12
 Бергман Т. (Bergman T.) 68
 Беринг Э. А. (Bering E. A.) 58
 Бертоло М. (Berthelot M.) 272, 285
 Бертолле К. (Berthollet C. L.) 281, 282
 Берцелиус Я. (Berzelius J. J.) 11, 12, 25, 54—56, 77, 123
 Бете Х. А. (Bethe H. A.) 222
 Богуский И. Г. 26
 Боденштейн М. (Bodenstein M.) 198—200
 Бодлендер Г. (Bodländer G.) 161
 Бойль Р. (Boyle R.) 49
 Больцман Л. (Boltzmann L.) 29, 41, 47, 48, 66, 259, 287, 303
 Бородовский В. А. 82
 Брөггер В. (Brögger V.) 53
 Бредиг Г. (Bredig G.) 46, 49, 109
 Бродский А. И. 185
 Бубанович 73
 Бусфилд В. Р. (Bousfield W. R.) 152
 Бути (Bouty) 277
 Бьеррум Н. (Bjerrum N.) 185
 Вааге П. (Waage P.) 107
 Вагнер (Wagner) 48
 Вальден П. И. 37, 40, 72, 73, 77, 85, 91, 95, 97, 153, 162, 174, 175—180, 182—184
 Вальсон (Valson) 274, 275, 283
 Вальта Э. Ф. 201
 Ван Гизе см. Гизе ван
 Ван-дер-Ваальс И. Д. (van der Waals J. D.) 112, 150, 170
 Ван Лаар см. Лаар ван
 Вант-Гофф Я. Г. (van't Hoff J. H.) 5, 6, 8, 18, 31, 33—35, 41, 45, 48, 53—56, 60, 65, 85, 96, 106—113, 116, 118, 119, 135, 139, 145, 147—150, 153, 174, 183, 186, 190, 191, 198, 199, 206, 259, 262, 264, 269,

* Указатель составлен Н. Г. Явкиной. На странице, выделенной курсивом, помещены биографические сведения об ученом.

- 279, 287, 288, 290—293, 298, 302, 312
- Варбург Э. (Warburg E.) 47, 54
- Вебер В. (Weber V.) 161
- Вебер П. (Weber P.) 224
- Вернадский В. И. 226, 230
- Вернер А. (Werner A.) 171, 172
- Видеман Г. (Wiedemann G.) 23, 47, 48, 307, 304
- Видеман Э. (Wiedemann E.) 136, 289, 294, 299, 300, 303, 306
- Викрамасингх Н. Ч. (Wikramasingh N. Ch.) 226
- Вильгельми Л. Ф. (Wilhelmy L. F.) 192
- Вильямсон А. В. (Williamson A. W.) 57, 124, 282, 283
- Витт (Witt) 46
- Вокер Д. (Volker J.) 40, 149, 302
- Вольта А. (Volta A.) 188
- Вуд Р. (Wood R.) 86
- Гадолин А. В. 12
- Галилей Г. (Galilei G.) 212
- Гальвани Л. (Galvani L.) 188
- Гарднер Д. Д. 68, 69, 73, 311
- Гейгер Х. В. (Geiger H. V.) 89
- Гей-Люссак Ж.-Л. (Gay-Lussac J. L.) 281—283
- Геккель Э. (Haeckel E.) 85
- Гельм Г. (Helm G.) 48
- Гельмгольц Г. (Helmholtz H.) 127, 161, 191, 224, 279, 288, 301
- Гесс Г. И. 117
- Гиббс Дж. В. (Gibbs J. W.) 279, 280, 290
- Гизе ван Ч. Р. (Hise van Ch. R.) 95
- Гитторф И. В. (Hittorf J. W.) 47, 102, 111, 126, 130, 269, 304
- Гледстон Д. (Gladston J.) 275
- Голицын Б. Б. 79
- Гольдманский В. И. 204
- Гольдшмидт Г. (Goldschmidt G.) 53
- Горбов А. И. 145
- Горстман А. (Horstmann A. F.) 137, 170, 191
- Гринберг М. (Grinberg M.) 224
- Грот Я. К. 12, 13
- Гроттус Т. (Grotthus Th.) 57, 121—126
- Гротриан (Grotrian) 267, 277
- Гулл Г. (Hull H.) 215
- Гульдберг К. М. (Guldberg C. M.) 107, 279
- Гьельт Э. (Gjelt E.) 54
- Дальтон Дж. (Dalton J.) 281
- Даммер О. (Dammer O.) 153
- Дебай П. (Debye P.) 185
- Деянов И. Д. 300
- Демокрит 57
- Демьянов Н. Я. 167
- Демэран (De-Mairan) 215
- Джонс Г. К. (Jones H. C.) 45, 84, 90, 170, 171
- Долби Р. (Dolby R.) 149
- Дректельн (Drecteln) 41
- Дэви Г. (Davy H.) 89, 122, 123
- Дюбуа-Реймон Э. Г. (Dubois-Reimond E. G.) 158
- Жданов 26
- Зеeman П. (Zeeman P.) 53
- Зелинский Н. Д. 175
- Зилов П. А. 41
- Зоммерфельд А. (Sommerfeld A.) 48
- Измайлов Н. А. 182
- Иогансен Я. (Johansen J.) 50
- Иогансон М. (Johanson M.) 46, 259
- Йолм В. (Jolm V.) 45
- Каблуков И. А. 38, 39, 41, 69, 73, 76, 91, 97, 139, 144, 145, 151, 165—169, 173, 175, 179, 180
- Кант И. (Kant I.) 212, 213
- Каррара Г. (Carrara G.) 84, 174, 175
- Кассо Л. А. 79
- Каяндер Н. Н. 26, 27, 127—129
- Кеплер И. (Kepler I.) 216
- Кистяковский В. А. 38—41, 83, 149, 150, 167, 169, 261, 290, 291
- Китасато И. (Kitasato I.) 58
- Клаузиус Р. (Clausius R.) 18, 57, 124—126, 129, 134, 218, 263, 282—284, 286
- Клеве П. Т. (Kleve P. T.) 11, 13, 14, 16, 17, 53, 54, 132, 284, 286, 287, 305, 306
- Клейн (Klein) 267
- Ковальский А. 201

- Колли Р. А. 127
 Кольтрауш Ф. В. (Kohlrusch F. W.) 23, 26—28, 29, 30, 41, 47, 51, 57, 96, 102, 108, 127, 150, 215, 259, 267, 275, 276, 287, 300, 310
 Кольцов Н. К. 8, 187
 Кондратьев В. Н. 203
 Коновалов Д. П. 133, 145, 150, 153, 167
 Коперник Н. (Kopernik N.) 212
 Космовичи К. Б. (Kosmovichi K. B.) 226
 Костицын В. А. 220
 Козн Э. (Cohen E.) 45, 85, 174
 Крамерс Х. (Kramers H.) 200
 Крапивин С. 175
 Кромтон (Cromton) 141
 Крукс У. (Crookes W.) 95
 Кундт А. (Kundt A.) 32, 33, 300, 301
 Курнаков Н. С. 145
 Кюри М. (Curie M.) 54, 86
 Кюри П. (Curie P.) 54
 Лаар ван Я. (Laar van J.) 184
 Лавуазье А. (Lavoisier A. L.) 49
 Лагергрэн (Lagergren) 46
 Лагермак (Lagermak) 12
 Лазарев П. П. 80, 81, 91, 99, 186, 187
 Ландольт Г. Г. (Landolt H. H.) 299—301
 Лаплас П. (Laplace P.) 213, 214
 Леб Ж. (Loeb J.) 84, 85, 187, 226
 Лебедев П. Н. 32, 79, 80, 81, 215, 216, 218
 Лебедева В. А. 81
 Лебединский В. К. 212
 Ле Блан М. (Le Blanc M.) 310
 Лейбниц Г. (Leibniz G.) 212
 Ленц Р. Э. 16, 26, 27, 102, 129, 130
 Ленц Э. Х. 16
 Либих Ю. (Liebig J.) 224
 Линдаген С. А. (Lindagen S. A.) 17
 Линдштедт А. (Lindstedt A.) 302
 Лодж О. (Lodge O.) 86, 114, 115, 147
 Ломоносов М. В. 215, 218
 Лондон Е. С. 70, 71
 Лоренц Г. А. (Lorentz G. A.) 53, 86
 Лоренц Л. (Lorentz L.) 302
 Лорн Т. М. (Lowry T. M.) 152
 Лоуэлл Дж. (Lawell J.) 83
 Луггин 46, 49
 Льюис Г. Н. (Lewis G. N.) 184, 185
 Мадсен Т. (Madsen T.) 45, 58, 60—62, 259
 Максвелл Дж. (Maxwell J.) 197, 215
 Максимов А. 69, 314
 Мебиус С. (Mebius S.) 17
 Мейер В. (Meyer V.) 48, 198
 Мейер Л. (Meyer L.) 18, 33, 134, 191, 270
 Мейер (Meyer) 12
 Мейергофер В. (Meyerhoffer V.) 137, 309
 Менделеев Д. И. 12—14, 16, 26, 27, 41, 50, 72, 87, 96, 127, 129, 140—145, 150, 153, 167, 168, 297, 304
 Меншуткин Н. А. 26, 27, 41, 290
 Мечников И. И. 64
 Миолати А. (Miolati A.) 171, 172
 Моргенрот Ю. (Morgenrot J.) 61
 Моризц (Moriz) 12
 Морозов Н. А. 182
 Моцарт В. А. (Mozart V. A.) 101
 Нансен Ф. (Nansen F.) 50
 Нернст В. Ф. (Nernst W. F.) 29, 30, 36, 43, 48, 51, 96, 97, 114, 137, 139, 149, 150, 152, 153, 155—159, 163, 165, 167, 186, 187, 196, 200, 201, 206, 222, 299, 304, 305, 308
 Николс Э. (Nichols E.) 215
 Нильсон Л. Ф. (Nilson L. F.) 13
 Нобель А. (Nobel A. B.) 52, 69
 Ньютон И. (Newton I.) 213, 214
 Орбинский А. Р. 209
 Оскар Второй 13
 Оствальд В. (Ostwald W.) 18, 19—29, 31, 33, 35—38, 41, 43—45, 47—49, 53, 57, 61, 64, 65, 68, 74, 75, 77, 78, 85, 90, 97, 104, 108, 114, 118, 119, 129, 132, 134, 136—140, 143, 145—149, 153, 155, 158, 160, 162—164, 169, 171, 183, 184, 186, 194, 198, 206, 209—211, 259, 261, 267, 274—278, 286—

- 295, 297, 299, 302, 305, 307—
310, 312
- Навлов И. П. 70, 71, 99
Пальмер В. (Palmer W.) 31
Перрин (Perrin) 222
Петтерсон С. О. (Pettersson S. O.)
18, 53, 107, 299, 302, 304
Пикеринг С. (Pickering K.) 141,
146, 147, 304—306
Планк М. (Plank M.) 32, 33, 35,
48, 112, 140, 157, 287, 288,
291, 294
Плесков В. А. 185
Плотников В. А. 174, 179—182
Поляни М. (Polanyi M.) 203
Пуанкаре А. (Poincaré A.) 121,
219
Пфеффер (Pfeffer) 60
- Рамзай В. (Ramsay W.) 145, 146,
149, 310
Раммельсберг К. (Rammelsberg
K.) 305
Рауль Ф. М. (Raoult F. M.) 45,
113, 130, 131, 150, 174, 264,
267, 271, 277, 278, 283, 284,
287, 306
Резерфорд Э. (Rutherford E.)
66, 89
Рейхер Л. Т. (Reicher L. T.) 35,
183, 288
Реформатский С. Н. 180, 181
Рихтер Г. Э. (Richter G. E.) 224
Рихтер И. В. (Richter J. V.) 49
Розенберг Я. О. (Rosenberg
J. O.) 53
Ротмунд (Rotmund) 46, 49, 77
Рошковский Д. 45, 46, 49
Рудбек С. (Rudbek S.) 45, 259,
310
Рэлей Д. (Rayleigh J.) 131
Рюдорф Ф. (Rüdorff F.) 264, 300
- Саханов А. Н. 182
Сведенборг Э. (Swedenborg E.)
210, 211
Северцов А. Н. 182
Сезерленд Г. (Sutherland W.) 185
Семенов Н. Н. 5, 6, 68, 198,
199, 201, 202, 204, 205
Семенченко В. К. 185
Сент-Клер Деви́ль А. Э. (Saint-
te-Claire Deville H. E.) 125,
132
- Силлиман эль А. (Silliman el A.)
83
Силлиман Б. (Silliman B.) 83
Силлиман эль Х. (Silliman
el H.) 83
Скрауп З. Х. (Skraup Z. H.) 311
Смитхеллс А. (Smithhells A.) 146
Содди Ф. (Soddy F.) 66
Соколов А. П. 150
Сперанский А. В. 41
Столетов А. Г. 41
Стони Г. (Stony G.) 161
Страдынь Я. П. 208
Стриндберг (Strindberg) 46, 50
Струве О. В. 12
- Талэн Т. Р. (Thalén T. R.) 14,
15, 17, 24, 25, 36
Тамман Г. Г. (Tammann G. H.)
35, 36, 40—44, 47, 49, 51, 52,
63, 70, 72, 73, 96, 97, 141,
149, 206, 210, 211, 261, 299,
308, 311
Тейлор А. Е. (Taylor A. E.) 69
Тёрнеблад Р. (Törnebladh R.)
55, 56
Тигерштедт Р. А. (Tigerschedt
R. A.) 70
Тиндаль Дж. (Tindal J.) 86
Титов А. А. 74, 82, 91
Томсен Х. П. (Thomsen H. P.)
272, 286, 306
Томсон В. (лорд Кельвин)
(Thomson W.) 47, 133, 151, 224
Томсон Дж. Дж. (Thomson J. J.)
82, 303
Траубе И. (Traube I.) 136, 137,
305, 306
Тэйлор Х. (Taylor H.) 314
Тюнберг К. (Tünberg K.) 11
- Умов Н. А. 182
Урех Ф. (Uhrech F.) 192
Уэллс Г. Дж. (Wells G. J.) 92
- Фаньюнг И. 45, 312
Фарадей М. (Faraday M.) 87, 105,
123
Ферсман А. Е. 218
Финкельштейн Б. И. 185
Финкельштейн В. С. 185
Фитцджеральд Дж. (Fitzgerald J.)
147, 148, 305
Фитцпатрик Т. (Fitzpatrick T.)
132, 173

Фишер Э. (Fischer E. G.) 53,
54, 137
Фогт Я. (Fogt J.) 53
Фольмер Д. (Volmer D.) 174
Франс А. (France A.) 96
Фриз де (De Vries) 60
Фуосс Р. М. (Fuoss R. M.) 185

Хаммерстон О. (Hammersten O.)
304
Харитон Ю. Б. 201
Хассельберг Г. (Hasselberg G.)
36, 47, 299, 301, 302
Хвольсон О. Д. 91
Хижин 70
Хиншелвуд С. Н. (Hinshelwood
S. N.) 198, 201, 202
Хойл Ф. (Hoyle F.) 226
Христиансен И. (Christiansen I.)
47, 54, 200
Худ Дж. (Hood J.) 192
Хюккель Э. (Hückel E.) 185

Центнершвер М. Г. 37, 177

Чаговец В. Ю. 186, 187
Чамичан Г. (Ciamician G.) 139,
169, 170
Чижевский А. Л. 82, 83, 209,
230
Чугаев Л. А. 91, 172

Шварц Л. 12
Шварцшильд К. (Schwarzschild
K.) 217, 226
Шилов Н. А. 92
Шильдс Д. (Schild's D.) 44, 310
Шипковский Б. А. 82
Шопен Ф. (Chopin F.) 101
Шпор И. (Schpor I.) 192
Штарк И. (Stark I.) 161
Шютц М. (Schütz M.) 72

Щербатской Ф. И. 91, 92

Эванс М. (Evans M.) 203
Эддингтон А. С. (Eddington
A. S.) 218, 222
Эдлунд Э. (Edlund E.) 15—17,
24, 25, 35, 36, 103, 283, 299
Эйлер Л. (Euler L.) 215
Эйлер (Euler) 76
Эйринг Г. (Eyring H.) 203, 204
Экгольм Н. (Ekholm N.) 207
Экstrand А. Г. (Eckstrand A. G.)
17, 136
Эмпедокл 57, 66
Эриксон (Ericson) 46
Эрлих П. (Ehrlich P.) 59—64,
259

Яковкин А. А. 78, 150, 151
Ян Г. (Jahn H.) 301
Янсон Ю. Е. 12
Янковский Г. 69

Оглавление

| | |
|--|-----|
| Предисловие П. Н. Семенова | 5 |
| Предисловие автора | 7 |
| Глава 1 | |
| Жизненный путь | 11 |
| Детство | 12 |
| Студент Упсальского университета | 12 |
| Становление ученого | 15 |
| Защита докторской диссертации | 17 |
| Поддержка В. Оствальдом «сумасшедшей» гипотезы | 19 |
| Годы работы в европейских лабораториях | 26 |
| В Рижском политехникуме | 27 |
| У Ф. Кольрауша в Вюрцбурге и у Л. Больцмана в Граце | 29 |
| Встреча с М. Планком | 32 |
| У Я. Вант-Гоффа в Амстердаме | 33 |
| В лейпцигской физико-химической лаборатории В. Оствальда | 36 |
| Научная карьера у себя на родине | 42 |
| Нобелевская премия | 52 |
| Исследования по иммунохимии | 58 |
| В Соединенных Штатах Америки | 65 |
| Директор Нобелевского физико-химического института | 69 |
| Сванте Аррениус и русские ученые | 72 |
| Вновь во Францию, Америке, Германии, Англии | 83 |
| Лекции во Франции и Америке | 83 |
| В Гамбурге на Съезде менистов | 85 |
| Тиндалевские лекции | 85 |
| Фарадеевская лекция | 88 |
| В годы войны | 90 |
| «Химия и современная жизнь» | 92 |
| Последние годы жизни | 96 |
| Глава 2 | |
| Создание теории электролитической диссоциации | 102 |
| Рождение гипотезы | 102 |
| «Исследования гальванической проводимости электролитов» (1884) | 103 |
| Союз двух теорий | 106 |
| «О диссоциации растворенных в воде веществ» (1887) | 114 |

| | |
|--|-----|
| Глава 3 | |
| Борьба за признание теории электролитической диссоциации | 120 |
| Исследования, утверждавшие идею о диссоциации вещества в растворе | 121 |
| Причины критического отношения химиков к теории электролитической диссоциации | 131 |
| Отношение русских ученых к теории электролитической диссоциации | 139 |
| «Битва с ионистами» в Лидсе | 145 |
| Продолжение дискуссий | 149 |
| Глава 4 | |
| Триумф теории | 155 |
| Разработка теоретической электрохимии | 155 |
| Реформа аналитической химии | 162 |
| Выяснение причин диссоциации электролита в растворе | 165 |
| Теория гидратации ионов | 166 |
| Теория электролитической диссоциации и координационная теория Вернера | 171 |
| Исследования неводных растворов | 173 |
| Проблема сильных электролитов | 183 |
| Изучение физиологического действия ионов | 186 |
| Глава 5 | |
| Создание фундамента химической кинетики | 190 |
| Выяснение физического смысла зависимости константы скорости реакции от температуры | 190 |
| Химическая кинетика и теория электролитической диссоциации | 194 |
| Гипотеза об «активных» молекулах | 195 |
| Изучение природы «активных» молекул | 198 |
| Глава 6 | |
| От мира ионов — в мир планет | 206 |
| Проблемы космической физики | 209 |
| Роль светового давления в космических явлениях | 215 |
| Распространение жизни в мировом пространстве | 222 |
| Заключение | 228 |
| Цитируемая литература | 231 |
| Глава 1 | 231 |
| Глава 2 | 235 |
| Глава 3 | 236 |
| Глава 4 | 238 |
| Глава 5 | 242 |
| Глава 6 | 243 |

| | |
|---|-----|
| Библиография трудов С. Аррениуса | 245 |
| Литература о С. Аррениусе | 258 |
| Основные даты жизни и деятельности Сванте Аррениуса | 259 |
| Приложения | 261 |
| Приложение I. С. Аррениус | |
| О диссоциации растворенных в воде веществ (Из докладов Шведской Академии наук от 8 июня и 9 ноября 1887 г.) | 262 |
| Приложение II. С. Аррениус | |
| Электролитическая диссоциация | 279 |
| Приложение III. В. А. Кистяковский | |
| Гипотеза (Планка)—Аррениуса | 290 |
| Приложение IV | |
| Письма С. Аррениуса к В. Оствальду и Г. Тамману | 303 |
| Именной указатель | 313 |

Научное издание

Соловьев Юрий Иванович

Сванте Аррениус
1859—1927

Редактор издательства Н. Г. Явкина
Художественный редактор Н. Н. Михайлова
Технический редактор Т. А. Калинина
Корректор А. Б. Васильев

ИБ № 46885

Сдано в набор 13.11.89

Подписано к печати 27.04.90

Т-03887. Формат 84×108¹/₃₂

Бумага офсетная № 1

Гарнитура обыкновенная новая

Печать высокая

Усл. печ. л. 16,8. Усл. кр. отт. 17,01. Уч.-изд. л. 19,2

Тираж 4050 экз. Тип. зак. 2118. Цена 1 р. 30 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., 90

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12