

МИКОЛА БЕКЕТОВ

ПІОНЕР ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

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

Н. Н. Бекетов, 1879

Харківський університет пишається тим, що перший у світі курс фізичної хімії прочитаний у Харківському університеті ще у 1865 році і лише потім, через приблизно 20 років, увійшов до програм університетів Західної Європи та Америки.

М. А. Ізмайлов, 1952



Микола Мчедлов-Петросян
доктор хім. наук,
професор,
завідувач кафедри
фізичної хімії
Харківського національного
університету імені В. Каразіна,
м. Харків

"ФІЗИКО-ХІМІЯ" МИКОЛИ БЕКЕТОВА ТА ДОЛЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО ВІДДІЛЕННЯ ХАРКІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Звичному словосполученню "фізична хімія" можна дати різні пояснення. Наприклад, у Хімічній Енциклопедії читаємо: "Фізична хімія — наука про загальні закони, що визначають будову та хімічні перетворення сполук при різних зовнішніх умовах".

Враховуючи, що хімічні реакції завжди пов'язані з різноманітними фізичними процесами, можна сказати, що фізична хімія вивчає взаємозв'язок хімічних та супровідних їм фізичних явищ. Можна також стверджувати, що ця наука з'ясовує закономірності хімічних процесів за допомогою положень фізики.

У 1752-1754 роках *Михайло Ломоносов* читав студентам Імператорської Санкт-Петербурзької академії наук курс "Вступ до істинної фізичної хімії". Він також розробив "План до курсу фізичної хімії" та програму експериментальних робіт, визначаючи цю науку як таку, що "роз'яснює на підставі положень та дослідів фізики те, що трапляється у змішаних тілах при хімічних операціях".

Фізична хімія сформувалася у своєму сучасному вигляді завдяки зусиллям багатьох вчених — *Бунзена, Клаузіуса, Кирхгофа, Фарадея, Девіля, Бертоло, Менделєєва, Меншуткіна, Гульдберга, Вааге, Гельмгольца, Гіббса, Беккереля, Вант-Гоффа, Оствальда, Арреніуса, Нернста* та інших.

Почесне місце у цій низці імен належить також і *М.М. Бекетову*.

Слід зазначити, що словосполучення "фізична хімія" траплялося навіть у алхіміків, не кажучи вже про хіміків 18-19 століть.

Але тільки *Микола Миколайович Бекетов* першим у світі ввів фізичну хімію як окрему дисципліну до університетської програми і прочитав перший курс фізичної хімії ("фізико-хімії") через 100 років після смерті *Ломоносова*, — у 1865 році в Харківському університеті.

У травні 1864 року *Микола Бекетов*, виконувач обов'язків ординарного професора на кафедрі хімії в Імператорському Харківському університеті, звернувся до фізико-математичного факультету з рапортом. Вказуючи на тісний зв'язок хімії з фізикою, він рекомендував факультету клопотати перед Міністерством просвіти про створення при факультеті, окрім наявних математичного та природничого відділень, ще третього — "відділення фізико-математичних наук".

У своїй доповіді на засіданні Ради факультету *Бекетов*, зокрема, говорив: "По своей цели — изучение общих свойств и строения материи, по своему исключительно опытному методу, наконец, по литературе, физика и химия вполне отделяются от так называемых естественных наук. С другой стороны, связь между химией и физикой с каждым днем увеличивается...".

Ліберальний статут 1863 року дозволяв університету самостійно вирішувати питання внутрішнього устрою, що уможливило вже у кінці 1864 року створити в Харківському університеті фізико-хімічне відділення (або фізико-хімічний розряд). Програму навчання хіміків на фізико-хімічному відділенні істотно поповнили математичними та фізичними дисциплінами, а курс "фізико-хімії" супроводжувався



Рис. 1. Микола Бекетов у 1856-1859 рр.



Рис. 2. Обкладинка підручника

практикумом, причому у хімічній лабораторії було обладнано 18 робочих місць. Випускниками відділення стали такі відомі хіміки та фізики, як *О. П. Ельтеков, Ф. М. Флавицький, М. О. Чернай, І. П. Осінов, М. Д. Пільчиков, В. Ф. Тимофєєв, Д. П. Турбаба* та інші.

Підручник *М. М. Бекетова* "Фізико-хімія" побачив світ у 1886 році. Ще раніше, у 1875 році, були видані його літографовані лекції з неорганічної хімії. В лекціях з фізичної хімії *М. Бекетов* розглядав властивості газів, рідин і твердих тіл, зв'язок між фізичними властивостями та хімічним складом, спектри простих тіл і сполук, термодинаміку і термохімію, електрохімію і фотохімію.

У 1872 році за його активною участю при університеті було створено Товариство дослідних наук, в якому було дві секції — фізико-хімічна та медична. Фізико-хімічна секція згодом перетворилася у Товариство фізико-хімічних наук при Харківському університеті, яке *Бекетов* очолював до 1886 року.

На жаль, в 1884 році новий університетський статут знову скасував університетську автономію. Фізико-математичний факультет було розділено на два відділення, фізико-математичне та природниче, фізико-хімічне відділення було ліквідовано (останній випуск відбувся у 1887 році), і обсяг викладання хімії скоротився.

Часто фундатором фізичної хімії у її сучасному вигляді вважають Вільгельма Оствальда, але у 1865 році йому було лише 12 років. Оствальд почав видавати журнал *Zeitschrift für physikalische Chemie* та організував у Лейпцизькому університеті сильний фізико-хімічний центр тільки у 1887 році, за іронією долі — у рік скасування в

Харкові фізико-хімічного відділення. В ті часи фізичну хімію називали також загальною хімією або теоретичною хімією. Так, книга *Оствальда* "Grundriss der allgemeinen Chemie" була видана російською мовою у 1911 році (рік смерті *М. М. Бекетова*...) у перекладі приват-доцента колоїдної хімії Петербурзького університету *фон Веймарна* під назвою "Основы физической химии".

Після переїзду *Бекетова* до Петербурга і він сам, і харківські вчені неодноразово намагалися відродити фізико-хімічне відділення, але усі спроби були відхилені Міністерством просвіти. Можливо, це підштовхнуло *Володимира Федоровича Тимофєєва* до переїзду у Київ, де у 1901 році йому вдалося заснувати кафедру фізичної хімії у щойно створеному Політехнічному інституті (у 2001 році ця кафедра відзначила своє сторіччя, у святкуванні якого довелося брати участь і автору цих рядків).

А у Харківському університеті кафедру фізичної хімії було офіційно створено лише за радянських часів; назвемо тут імена тільки декількох відомих хіміків, таких як *Г. Ю. Тимофєєв, Г. Є. Мухін, І. М. Францевич, С. С. Уразовський, Є. М. Гапон та М. А. Ізмайлов*.

ЖИТТЄВИЙ ШЛЯХ

Микола Миколайович Бекетов народився в ніч з 31 грудня 1826 року на 1 січня 1827 року (або з 12 на 13 січня 1827 року за новим стилем) у селі Алфер'ївка (пізніше — Нова Бекетівка) Пензенської губернії у родині морського офіцера *Миколи Олексійовича Бекетова*. Після домашнього навчання *Микола Бекетов* закінчив Першу Санкт-Петербурзьку гімназію, потім

поступив на відділення природничих наук філософського факультету Санкт-Петербурзького університету в 1844 році, а згодом перевівся до Казанського університету. Закінчивши його у 1849 році, *М. М. Бекетов* після повернення до Петербурга працює певний час у Медико-хірургічній академії. У 1853 році захистив магістерську дисертацію; протягом 1853-1855 років *Бекетов* — асистент кафедри хімії та технології Санкт-Петербурзького університету.

У червні 1855 року *М. Бекетов* був призначений екстраординарним професором Харківського університету. Кафедра хімії на той час перебувала у поганому стані; найгіршим було те, що практичних занять зі студентами не проводили. Двадцятивосьмирічний *Микола Бекетов* зробив усе можливе для виправлення ситуації. У лабораторії почали проводити роботи як власне навчальні (підготовка демонстраційних дослідів, практичні заняття студентів), так і науково-дослідні.

У травні 1858 р. *Бекетов* одержав закордонне відрядження строком на 15 місяців до Великобританії, Франції та Німеччини. Він познайомився з такими видатними вченими, як *Мітчелліх, Вьолер, Копп, Бунзен, Кекуле, Мариньяк, Девіль, Бертоло, Кагур, Дюма, Вюрц, Бальяр, Рено, Франкленд, Вільямсон, Гофман, Броді*. У Франції *Бекетов* був представлений Паризькому хімічному товариству та обраний його членом. У Парижі він закупив "разних інструментов и материалов" для лабораторії Харківського університету на виділену університетом суму у 1000 франків. Це відрядження, безперечно, зіграло велику роль у подальшому формуванні *Бекетова* як вченого.

У 1861 р. *Микола Миколайович* одружився з *Олеєю Карлівною Мільгоф*.

28 березня 1865 року на засіданні фізико-математичного факультету Харківського університету відбувся успішний захист докторської дисертації *Бекетова* "Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими". У тому ж році він стає ординарним професором Імператорського Харківського університету. У 1877 році за поданням *М. М. Зініна* та *О. М. Бутлерова* професор *М. М. Бекетов* був обраний членом-кореспондентом Імператорської Санкт-Петербурзької академії наук.

В кінці 1886 року *М. М. Бекетова* обрано академіком. Цим і закінчується тридцятидворічний харківський період діяльності вченого і починається двадцятип'ятирічний, теж дуже насичений, петербурзький період. Він переїздить до столиці; місцем його ро-



Рис. 3. Останній випуск фізико-хімічного відділення (розряду) — 1887 рік

боти стає Хімічна лабораторія Академії. Одночасно з 1887 по 1889 роки викладає хімію Спадкоємцю Цесаревичу (майбутньому Імператору *Миколі II*). У період з 1889 по 1911 роки п'ять разів був обраний Президентом Російського фізико-хімічного товариства.

Помер *М.М. Бекетов* 30 листопада (13 грудня) 1911 року у Петербурзі. За словами почесного академіка *І.О. Каблукова*, "... ім'я *М. М. Бекетова* разом з іменами *Д.І. Менделєєва* та *О.М. Бутлерова* буде занесене золотими літерами в історію науки в Росії".

Наукова діяльність *Бекетова* тривала понад 60 років. Заставши у студентські роки ще відлуння боротьби з теорією флогістону, *Бекетов* у старості встиг взяти участь в обговоренні проблеми радіоактивності, опублікувавши з 1904 по 1909 роки три статті, присвячені властивостям радію.

Більша частина наукових праць *М.М. Бекетова* присвячена питанню, яке зацікавило його ще у молодості, і яким він продовжував займатися до кінця життя. Це було питання про хімічну спорідненість.

У ПОШУКАХ РОЗГADКИ ХІМІЧНОЇ СПОРІДНENОСТІ

Саме поняття "хімічної спорідненості" прийшло зі стародавніх часів, і в нього у різні періоди вкладався різний сенс. Спорідненість можна розуміти як реакційну здатність. Зараз прийнято кількісною мірою хімічної спорідненості в загальному випадку вважати зміну енергії *Гіббса* при хімічній реакції; докладніше і точніше визначення можна знайти в підручниках з фізичної хімії.

Бекетов хімічну спорідненість розумів як "только те особенные химические свойства, которые в известной степени независимы от внешних условий и вместе с ними определяют направление химической реакции".

Проводячи свої експериментальні та теоретичні дослідження, *Бекетов* істотно прояснив цілу низку найважливіших питань фізичної хімії, головним серед яких є уявлення щодо хімічної рівноваги. Він показав, що зворотність є фундаментальною властивістю хімічного процесу. Було обґрунтоване включення водню до "відновлювального" ("витиснювального") ряду металів та визначено його місце у цьому ряду, відкрито явище алюмінотермії, виконані важливі термохімічні дослідження, вперше були одержані безводні оксиди лужних металів та описані їхні фізико-хімічні властивості.

При цьому вчений ніколи не обмежувався тільки експериментальними фактами, та й самі факти здобував майже виключно заради широких узагальнень. Скажімо, вивчення сполук металів з неметалами привело до формулювання "правила рівності паїв", а для інтерпретації зв'язку між питомою вагою елементів та їх здатністю витіснити один одного зі сполук було запропоновано модель, що вводила до розгляду міжатомні відстані.

Коли молодий *Микола Бекетов* починав свій шлях у науці, хіміки займалися передусім органічним синтезом, який уявлявся безкрайнім нерозораним полем: відкриття йшли одне за одним.

Перші дослідження *Бекетова*, виконані під керівництвом видатного хіміка *Зініна* (теж *Миколи Миколайовича*), також були присвячені органічній хімії: дипломна робота називалася "Рассуждение о действии возвышенной температуры на органические соединения" (1849), а магістерська дисертація — "О некоторых новых случаях сочетания и общие замечания об этих явлениях" (1853). Зокрема, у 1852 році він синтезував сполуки нового класу — уреїди (бензуреїд та ацетуреїд). Досліджуючи утворення нових сполук, він встановив обмеженість однієї з популярних тоді теорій органічної хімії.

Вже тоді *Бекетов* починає цікавитися не стільки самими сполуками, що синтезуються, скільки з'ясуванням можливостей перебігу відповідних реакцій, зокрема й фізичними властивостями продуктів, які при цьому утворюються. Як наслідок, незважаючи на величезну повагу до свого вчителя *Зініна*, *Микола Бекетов* поступово відходить від органічного синтезу та обирає свій шлях.

Метою *Бекетова* стає пошук найзагальніших закономірностей перебігу реакцій, з'ясування причин більшої або меншої хімічної спорідненості у тих чи інших хімічних процесах.

Тоді це виглядало неактуальним, і хімік, який не намагався синтезувати нові органічні сполуки, сприймався приблизно так, як у наші часи вчений, який не намагається бути причетним до nanoscience.

А ще гіршим було те, що всілякі класифікації та теоретичні міркування тоді сприймалися як рецидив відкинутої "натурфілософії", яка гальмувала розвиток науки.

Наприклад, висунуто у 1874 році *Вант-Гоффом* і *Лебелєм* стереохімічну гіпотезу, без якої зараз не можна уявити хімію, зустріли дуже критично багато авторитетів; вважалося, що просторове розташування атомів у молекулах взагалі ніколи не буде встановлено. Також і запропоновану *Менделєєвим* у 1869 році Періодичну систему спочатку деякі недалекоглядні вчені розглядали як дещо абстрактне і не дуже цікаве. Як інструмент для вирішення проблеми хімічної спорідненості *Бекетов* обрав витіснення одних елементів іншими з їх сполук. Він пояснював вибір методології своїх досліджень таким чином: "Это явление обнаруживает в самом простом виде то, что называется химическим сродством, подчас указывая на химическое различие элементов, чего не обнаруживают явления прямого соединения".

Через понад сто років академік *О.М. Теренін* сформулював основні принципи, якими слід керуватися при постановці наукових досліджень: *"Не роби те, що роблять інші дослідники. Роби не так, як роблять вони, але роби чисто"*.

Але цей підхід у повній мірі був реалізований вже *Бекетовим*. Спочатку він ознайомився з передовою хімічною думкою Європи. У своєму звіті про перебування за кордоном *Бекетов* пише *"... я мав в виду вийти в личні стосунки з известними ученими, розсмотреть и изучить по возможности средства и методы их научных исследований и присутствовать на их лекциях, чтобы познаться с формой изложения, но главное моею целью было — воспользоваться средствами, которые представляются в Западной Европе науке, чтобы самому поработать и тем приобрести большую практическую опытность"*.

На той час у хімії було зроблено не так уже й мало. Але тут важливо підкреслити, чого не було зроблено, щоб зрозуміти, в яких реаліях працював молодий тоді *Бекетов*. Не було ще Періодичної системи елементів *Менделєєва* (1869), робіт *Гульдберга* і *Вааге* про закон дії мас (1864-1867), до цього ж опублікованих спочатку норвезькою мовою, і праць *Гіббса* з хімічної термо-

динаміки (перша стаття з'явилася у 1873). Не були ще опубліковані "Етюди хімічної динаміки" *Вант-Гоффа* (1884) і тим паче "електрохімічний ряд металів" *Таммана* і *Нернста* (1892). І навіть чітку різницю між атомом і молекулою було остаточно усвідомлено лише у 1860 році на першому Міжнародному конгресі хіміків у Карлсруе (до речі кажучи, *Микола Бекетов* брав участь у зібранні хіміків у Карлсруе у 1858 році).

У цій "хімічній темряві" *Бекетов* був одним із тих, хто наблизив світла.

У явищах витіснення *Бекетов* простежував як спорідненість, так і вплив зовнішніх умов (температура, тиск, концентрація). Прагнучи поповнити поодинокі факти, які вже були відомі на той час, він насамперед вивчає дію водню на розчини солей металів. Класичні результати *Бекетов* міг одержувати, користуючись найпростішим обладнанням.

Те, що метали здатні витіснити водень з розчинів кислот, відомо було давно. *Бекетов* у серії систематичних дослідів продемонстрував зворотній ефект: здатність водню виділяти деякі метали з розчинів їх солей. На той час була добре відома відновлювальна дія водню при високих температурах. Але наш вчений робив свої досліді при

кімнатній температурі, коли відновні властивості водню не настільки помітні. Зате він увів новий фактор: тиск. Проводячи експерименти у невеличких запаяних скляних трубках довжиною 80 см і діаметром 1-1,5 см, тобто у досить обмеженому просторі, він створював підвищений тиск водню (або "густоту"), і це забезпечувало сильний ефект.

Простий приклад: (рис. 6) — нахиливши трубку, дослідник примушував металевий цинк падати у водний розчин кислоти (наприклад, сірчаної). Виділявся водень, який діяв на розташований в іншому кінці трубки водний розчин солі того чи іншого металу. За кількістю використаного цинку розраховувався тиск водню, а по закінченні досліду уважно розглядалися продукти можливого відновлення. Досліді проводили у темряві — фотохімічні ефекти вже тоді були добре відомі.

Під час дослідів вчений помітив, що величина тиску водню відіграє важливу роль, і почав підвищувати тиск, інколи до 100-110 атмосфер.

При цьому він наражався на небезпеку, працюючи з високими тисками у тонких скляних трубках. Розкриття таких трубок під водою звичайно супроводжувалося вибухами, інколи дуже потужними. Використовуючи мано-



Рис. 4. Стара будівля університету; кабінет та лабораторія Бекетова були розташовані у нижньому поверсі північної частини будинку (на фото — праворуч)



Рис. 5. Бекетов у лабораторії, 1879 (?)

метр, *Бекетов* виконав і кількісні виміри. Так він знайшов, що тиск водню у 23 атмосфери достатній для виділення металевого срібла з насиченого розчину сульфату срібла.

Коли за технічних умов не вдавалося створити досить високий тиск, наприклад, при відновленні міді, *Бекетов* "для сгущення водорода" використовував платину, яка "более, чем давление, способствует вытеснению некоторых металлов водородом".

Досліди дозволили встановити, що "действие газа пропорционально давлению или массе", а разом з іншими експериментами, про які буде сказано нижче, дозволили встановити таке уточнене розташування металів у ряд за їхньою здатністю витіснити один одного (близькі за властивостями метали взяті у дужки):

**K Na (Ca Sr Ba) Mg Al Zn (Fe, Ni, Co)
Cd Pb Cu Ag Hg Au (Pd, Pt)**

При побудові цього ряду *Бекетов* спирався також на поодинокі дані інших авторів: *Деві*, *Гей-Люссака*, *Берцеліуса*, *Велера* і особливо — *Фішера*, *Одлінга* і *Бруннера*.

Бекетов прагнув з'ясувати місце водню серед металів і показав, що водень посідає в цьому ряду місце між свинцем та міддю. Такий "витиснювальний ряд" із включенням до нього водню, був прообразом відомого електрохімічного ряду металів, або "ряду напруг", відомого зараз усім хімікам-початківцям. До речі, й сам *Бекетов* уже у 1879 році у роботі "Динамическая сторона химических явлений" чітко вказав на еквівалентність витиснення одного металу іншим із розчинів солей, з одного боку, та електролізом відповідних солей — з іншого.

Однак повного збігу очікувати не слід, та й сам по собі цей ряд схильний до деяких варіацій. Справа в тому, що ряд напруг, наведений у підручниках, побудований, виходячи зі значень стандартних електродних потенціалів, E° , для відповідних редокс-пар саме у водних розчинах. Наприклад, у вольтах при 25° С деякі потенціали мають наступні значення:

$E^\circ = - 2.925$ (K, K⁺); $- 2.714$ (Na, Na⁺);
 $- 0.763$ (Zn, Zn²⁺); $- 0.403$ (Cd, Cd²⁺);
 $- 0.126$ (Pb, Pb²⁺); 0.000 (1/2H₂, H⁺);
 $+ 0.337$ (Cu, Cu²⁺); $+ 0.788$ (Hg, Hg²⁺);
 $+ 0.799$ (Ag, Ag⁺), і т. ін.

При переході до органічних розчинників можливі деякі зміни послідовності; наприклад, в ацетонітрилі мідь уже витісняє водень (взагалі, неводні розчини відкривають і інші можливості: саме у неводних розчинах видатний київський хімік *В.О. Плотніков* виділив алюміній за допомогою електролізу, чого не вдається зробити ані в водних розчинах, ані при невисоких температурах у розплавах).

Крім того, *Бекетов* встановив свій ряд металів на підставі даних про реакції, які мають місце як у водних розчинах при кімнатній температурі, так і між твердими речовинами при високих температурах, а також між газом (наприклад, паром цинку) і твердим тілом.

Першою публікацією на цю тему була стаття про дію водню при різних тисках на розчини солей металів, написана як результат виконаних у лабораторії Дюма в Сорбонні досліджень, яку *Бекетов* представив у лютому 1859 року Французькій академії наук (*Comptes Rendus*, 1859, р. 442-444). Через півстоліття відомий хімік *Пауль Вальден* скаже про цю статтю: "коротка, але визначна робота".



Рис. 6. У таких скляних трубках робив свої досліді М. Бекетов

Розуміючи важливість цих своїх результатів, *Бекетов* у тому ж 1859 році опублікував ще декілька статей, присвячених проблемі витіснення елементів, зокрема у щойно створеному Хімічному журналі *Соколова* та *Енгельгардта*.

Одержані *Бекетовим* результати нелегко сприймалися сучасниками. Ще у 1873-1874 роках *Рено* і *Пелле* начебто показали, що чистий водень не відновлює солі срібла, а відновлення насправді обумовлене домішками гідридів миш'яку та кремнію. Але у подальших численних дослідженнях було безперечно доведено правоту нашого вченого.

Від побудови витіснювального ряду *Бекетов* перейшов до його інтерпретації. Він виявив, що розташування металів за питомою вагою практично збігається з їхнім розташуванням за здатністю до витіснення. В 1865 році в своїй дисертації *Бекетов* писав так: "Рассматривая ближе случаи вытеснения одного элемента другим, невольно ... поражаешься одним почти постоянным условием реакции — именно тем, что легчайшее (то есть менее плотное) вытесняет тяжелейшее. Из этого можно заключить, что удельный вес элементов есть главное условие или свойство, определяющее направление реакции".

Переходячи від питомої ваги до кількості частинок в одиниці об'єму і далі — до відстані між частинками (атомами), *Бекетов* фактично, кажучи сучасною мовою, зв'язав відновлювальну здатність металів з атомними та іонними радіусами і міжатомними відстанями у сполуках.

Цікаво, що сучасники вбачали зв'язок цих робіт *Бекетова* з Періодичним законом. Наприклад, у другому томі Великої енциклопедії, виданої за редакцією *С.М. Южакова* та *П.М. Милокова*, сказано: "... эти обобщения, доложенные Бекетовым в парижском химическом обществе 1859, были предвестниками того ряда широких обобщений, которые впоследствии вылились в знаменитую естественную систему

элементов Д. И. Менделеева". Але одночасно слід приділити увагу ще одній думці *Бекетова*: "Химические действия, проявляясь между мельчайшими частицами тел, должны быть в совершенной зависимости от масс и взаимного расстояния этих частиц, то есть, вообще говоря, от внутреннего строения материи, которое по преимуществу и определяет химический характер данного элемента". Тут *Бекетов*, говорячи сучасною мовою, встановлює зв'язок хімічних властивостей елементів не тільки з їхньою атомною масою, але й з будовою атома.

До речі, як було показано багатьма дослідниками і особливо професором *М.Ю. Хомутовим*, зв'язок ряду напружень з положенням елементів у Періодичній системі досить складний.

Але, в будь-якому разі, мав рацію *І.О. Каблуков*, констатуючи: "Перша ідея щодо залежності сили спорідненості елементів від їх "атомної ваги" належить *Бекетову*".

ХІМІЧНА РІВНОВАГА

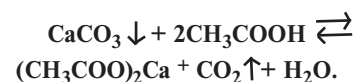
Уявлення щодо хімічної рівноваги у зародковій формі висловлювали ще до робіт *Бекетова* з "хімічної динаміки". Деякі дослідники відзначали можливість співіснування вихідних сполук та продуктів реакції. Були окремі вказівки на оборотність реакцій, на динамічну рівновагу та на зміну напрямку реакції шляхом зміни умов їх перебігу. Але це були епізодичні згадки, які звичайно відносили до індивідуальних особливостей тих чи інших сполук. Найважливішим було, мабуть, уявлення про дисоціацію, започатковане *Девілем*.

Бекетов у низці спеціально поставлених дослідів показав, що, варіюючи тиск газів (водню, діоксиду вуглецю), можна примусити йти в зворотному напрямку такі реакції, які були відомі хімікам протягом століть і завжди проходили лише у прямому напрямку.

В своїй докторській дисертації *Бекетов*, зокрема, встановив, що, якщо

розчинення мармуру (CaCO_3) в оцтовій кислоті, яке супроводжується виділенням вуглекислого газу, проводити у запаяних трубках, то, після досягнення тиску CO_2 близько 17 атмосфер, виділення газу закінчується, незважаючи на наявність кислоти та мармуру, що не прореагували. А при тиску CO_2 понад 17 атмосфер у розчинах оцтовокислого кальцію реакція йде в протилежному напрямку, й у осад випадає карбонат кальцію. Неодноразово підкреслюючи, що вплив тиску він розуміє як вплив концентрації газів, *Бекетов* говорить про "влияние давления или, лучше, густоты...", вводячи уявлення про зміну напрямку протікання реакції "смотря по величине давления".

Сьогодні цю систему можна описати рівновагою:



(ще точніше було б записати рівняння реакції в іонній формі, але тут ми віддаємо данину поглядам *Бекетова*, який не визнав теорію електролітичної дисоціації, до цього ж запропоновану *Арреніусом* через два десятиріччя після цих дослідів *Бекетова*).

Так був зроблений важливий крок до формулювання закону дії мас. Цей наріжний закон хімії у класичній редакції формулюється так: при даній температурі і тиску добуток рівноважних концентрацій продуктів реакції у степенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, поділений на добуток рівноважних концентрацій вихідних сполук у відповідних степенях є сталою величиною. У реакціях витіснення елементів *Бекетов* спостерігав також наслідки варіювання концентрацій розчинів солей срібла, ртуті, міді та свинцю.

І вже у 1860 році відомий французький вчений *Фавр* використав методику, запропоновану *Бекетовим*, а у 1861 році *Менделєєв* зазначив, що хімічну рівновагу слід розуміти як стан, коли швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної.

АЛЮМІНОТЕРМІЯ, МАГНІСТЕРМІЯ ТА ПРАВИЛО ПАЙВ

Вивчаючи витіснення одних металів іншими, *Бекетов* показав, що, на відміну від реакцій у водних розчинах, у випадку твердих тіл витіснення інколи може відносно легко відбутися й у протилежному напрямі. Скажімо, він виявив, що алюміній (вчений називав цей елемент "глінієм"), не витіс-

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

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

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

Рис. 7. Перша сторінка статті в *Compt. Rend.* 1859

няючи барій з хлориду, витісняє його з оксиду ($3\text{BaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ba} + \text{Al}_2\text{O}_3$). Металевий барій був одержаний у вигляді стопу з алюмінієм.

Таким чином був відновлений навіть калій (з гідроксиду): "... я произвел опыт в изогнутом ружейном стволе, в закрытый конец которого были положены куски едкого калия и глиния; при довольно высокой температуре показались пары калия, часть которых сгушалась в холодной части ствола" — писав Бекетов у своїй дисертації.

Тут виявився зв'язок з тепловими ефектами реакцій: чим більше виділяється тепла при утворенні сполуки, тим вона стійкіша. Справді, при утворенні Al_2O_3 тепловий ефект дуже великий. Ще *Лаплас*, *Лавуазьє* і *Бертолле* приблизно оцінювали теплові ефекти реакцій, припускаючи наявність зв'язку з хімічною спорідненістю.

В свою чергу, магній витісняє алюміній з оксиду. У 1887 році *Бекетов* за допомогою алюмінію виділив і рубідій з гідроксиду. Але ще у 1865 році він вказував, що такий метод одержання калію виявиться "удобным для практики, так как цена глиния невысока, а восстановление идет, по видимому, гораздо легче и при низшей температуре, чем восстановление калия железом".

Таким чином, саме *Бекетов* започаткував алюмінотермію та магнієтермію (так згодом було названо виділення металів з їхніх оксидів за допомогою алюмінію та магнію) задовго до Гольдшміда у Німеччині (1894). За методом Бекетова протягом багатьох років працювали фабрики у Руані (Франція) та Гмелінгені (Німеччина). Таким чином до 1890 року було одержано 58 тонн алюмінію, що складало понад 25% цього металу, одержаного в усьому світі з 1854 по 1890 роки "хімічним" шляхом.

Цікаво, що у 1986 році група вчених з Інституту проблем матеріалознавства АН УРСР в Києві (*В.Б. Черногоренко* та ін.) повідомили про розробку методу фосфоротермії.

Отже, значний тепловий ефект утворення оксиду метала свідчить про більшу стійкість відповідного оксиду, і це може переважити відносно меншу відновлювальну здатність, що спостерігається у розчині.

Але *Бекетов* у своїй дисертації пішов далі. Його зацікавило питання про фактори, що зумовлюють ступінь стійкості оксидів металів, або, ширше, сполук металів з неметалами. І тут йому вдалося виявити ще одну цікаву закономірність, яку він назвав "правилом паїв": чим ближче значення паїв (мас хімічних еквівалентів), тим стійкіша сполука. У більшості випадків це правило справджується. І справді, сполуки, у яких відношення мас еквівалентів ближче до одиниці, дуже розповсюджені у земній корі:

SiO_2 (28:32); Al_2O_3 (54:48); KCl (39:35.5);

NaCl (23:35.5); CaF_2 (40:38).

Тому стає зрозумілою більша стійкість BaCl_2 (137:71) порівняно з AlCl_3 (27:106) і менша — BaO (137:16) порівняно з Al_2O_3 (54:48).

Цей результат вперше був оприлюднений у доповіді *Бекетова* Паризькому хімічному товариству у березні 1859 року й опублікований у *Bull. Soc. chim. Paris.* 1859. p. 22-24.

І надалі більшість робіт *Бекетова* в царині фізичної хімії були присвячені проблемі хімічної спорідненості, питанням зв'язку між будовою і властивостями реагуючих сполук та продуктів, впливу зовнішніх умов на перебіг реакцій.

ОКСИДИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

У сімдесяті роки 19-го сторіччя *Бекетов* займався переважно термохімічними дослідженнями. Разом зі своїми учнями він вперше одержав цілком зневоднені оксиди лужних металів і визначив теплоти утворення оксидів та хлоридів лужних металів. За ці роботи *Бекетов* у 1880 році був нагороджений Ломоносівською премією Санкт-Петербурзької Академії наук.

Експеримент з відновлення оксиду натрію воднем під тиском (при нагріванні лише до 400 °С) з виділенням краплинок металевого натрію і енергійна взаємодія оксиду натрію з діоксидом вуглецю ("вуглекислотою") були високо оцінені сучасниками.

Справа в тому, що на той час вважали: якщо натрій витісняє водень з води, то водень не може відновити натрій з оксиду (вважали саме тому, що до *Бекетова* ніхто не міг отримати безводні оксиди лужних металів!).

А "згорання" Na_2O у реакції з CO_2 при 400 °С було сенсаційним, оскільки утворення солей (в даному разі: Na_2CO_3) з ангідридів тоді не передбачали. Можливість цих обох реакцій та багатьох інших *Бекетов* заздалегідь спрогнозував, базуючись на термохімічних розрахунках.

Дослід з витіснення натрію воднем з оксиду ($2\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + 2\text{Na}$) був продемонстрований на з'їзді натуралістів у 1879 році. А у 1893 році таким шляхом був виділений цезій з оксиду вже при кімнатній температурі: оксид цезію виявився менш стійким, ніж оксид натрію, згідно з правилом паїв!

ФЕНОМЕН БЕКЕТОВА

Наша розповідь буде неповною, якщо не торкнутися деяких рис особистості *Бекетова*. Погляди вченого на стиль і мету наукової діяльності добре відображені у його публічній лекції "Наука и нравственность", прочитаній у 1903 році. Там є такі слова: "Между работниками науки даже, можно сказать, не существует конкуренции, а только соревнование, и всякое научное открытие приветствуется всеми членами ученой группы, разбросанной по лицу земли". І далі: "... пример солидарности научных деятелей всех стран вызывает все большее и большее сближение людей между собою и подготавливает их к мирной совместной работе на пользу всеобщей культуры". Краше, здається, і не можна сказати.

Треба чітко уявляти собі, наскільки далекими від нас були ті часи, коли

починалася наукова діяльність молодого *Бекетова* у Харкові. Ще не було скасоване кріпацтво, не продана була Аляска, і ще нескоро мала початися франко-пруська війна.

Цікаво, що *Микола Бекетов* був не тільки сучасником *Льва Толстого* (1828-1910) — роки їх життя майже збігаються. Безпосередній вплив на героя нашої статті робили інші письменники. Справа в тому, що під час навчання в Петербурзі *Микола* та його брати разом з іншими студентами влаштували "асоціацію", знявши спільно велику квартиру на Василівському острові. Серед цих студентів був *Ф.М. Достоевський*, дружба з яким у *М.М. Бекетова* тривала до самої смерті письменника. З братами Бекетовими були добре знайомі також письменник *Д.В. Григорович* і поет *О.М. Плещеев*. З *Достоевським* познайомив *Миколу* його старший брат, *Олексій Бекетов*. Другий брат, *Андрій Бекетов* (1825-1902) став ботаніком; у 1859 році він отримав кафедру ботаніки в Харківському університеті, а через два роки переїхав до Петербурга, багато років працював в університеті, причому з 1876 по 1883 роки був ректором. *А.М. Бекетов* — дід поета *Александра Блока*.

На фотографії можна побачити братів Бекетових вже у солідному віці.

Андрій Миколайович Бекетов також був видатною особистістю; як згадував *В.І. Вернадський*, "... на лекціях *Менделєєва*, *Бекетова*, *Докучаєва* — відкрилися перед нами новий мир, і ми все бросились страстно і енергично в научну роботу...".

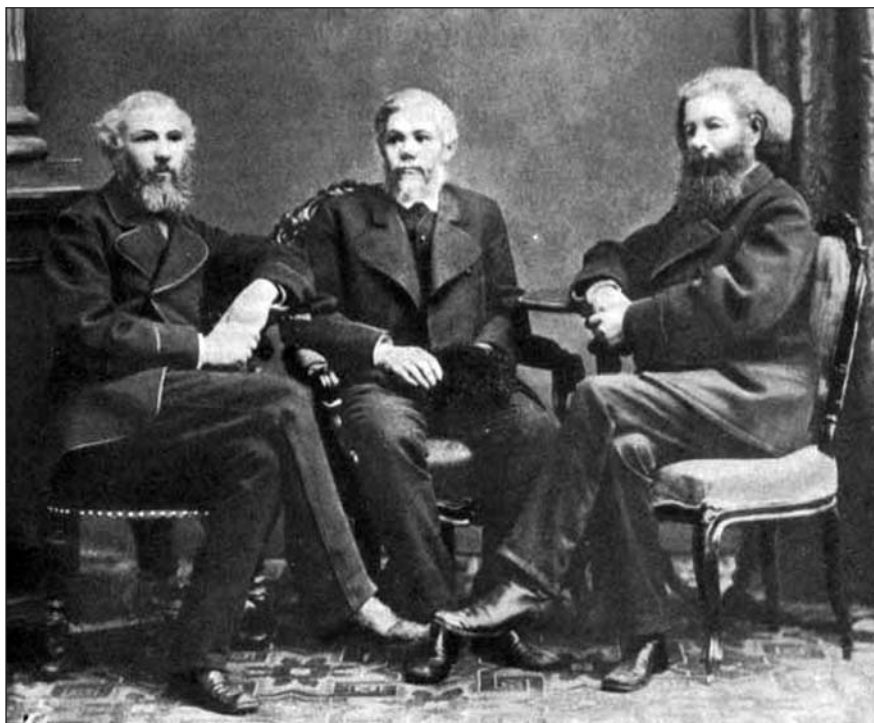


Рис. 8. Брати Бекетови (зліва направо) *Микола*, *Олексій* та *Андрій*

Чудово викладав і *Микола Бекетов* у Харкові. Його майстерність і ентузіазм справляли величезний вплив на студентів та колег.

"Его лекции давали лучшее доказательство преимуществу живой речи перед книгой. Уважение студентов к *Н. Н.* проявлялось, между прочим, и в том, что, несмотря на чрезвычайную снисходительность его на экзаменах, редко кто шел к нему на экзамен, не подготовившись порядочно..." — так згадував колишній студент *Ільєв*.

За свідченням учня і співробітника *Бекетова* *Черная*, у студентів старших курсів існувала традиція відвідувати лекції *Бекетова* повторно. При цьому "он ... иногда тут, так сказать на наших глазах, творил разные теории и гипотезы, объясняющие зависимость рассматриваемых явлений от других явлений...". "Живо представляю себе этого увлекательного проповедника чистой научной истины и общественной правды", — писав через багато років після закінчення університету *Бокій*. Відомий вчений, професор *С. Танатар* залишив такий спогад: "Удивительная простота в обращении, бесконечная доброта и сердечность, прямота и безыскусственность пленяли всякого, кто знал *Н. Н. Бекетова*".

У своєму звіті про закордонне відрядження *Бекетов* відзначав, що перевага західноєвропейських професорів полягає у тому, що вони мають матеріальні умови для активної дослідницької роботи, результати якої затребувані промисловістю, а лекційне навантаження невелике — звичайно 2-3

лекції на тиждень. Але сам він у Харкові таких умов, на жаль, не мав, а лекцій доводилося читати по 14 годин на тиждень. Крім того, *Бекетов* керував ще й лабораторними заняттями.

До 1865 року *Бекетов* викладав усі розділи хімії (неорганічну, аналітичну й органічну хімію), а з 1865 року — фізико-хімію, передавши читання лекцій з органічної хімії іншому викладачу. Крім того, в різні роки він читав і інші курси: "Спеціальний курс органічної хімії і відношення хімічних і фізичних явищ між собою" (1860), "Хімічна методологія" (1862), лекції зі спектрального аналізу, визначенню питомої ваги пари (1869), "Теоретична хімія" (1876), "Термо-, фото- та електрохімія" (1878), "Спектральні явища та аналіз газів" (1885).

Залучення студентів до наукової роботи було ініційоване *Бекетовим* і продовжувалося після його від'їзду з Харкова його учнями. Зокрема, у "Протоколах товариства дослідних наук" з 1873 по 1899 роки було надруковано 14 робіт, виконаних студентами — практично по дві роботи щорічно. В ті часи, коли й викладачі університету публікували свої результати відносно рідко, — це було чимало (це були найкращі зі значно більшої загальної кількості студентських робіт).

Навіть через 17 років після від'їзду *Бекетова* до столиці шанування 50-річчя його вченої діяльності було відзначено виданням спеціальної книги не тільки у Харкові: Катеринославське наукове товариство присвятило цій події свої загальні збори 13 березня 1904 року, і доповіді було видано окремим випуском.

Вивчення статей *Бекетова* показує, наскільки чіткими і правильними були його уявлення щодо найрізноманітніших наукових проблем, таких як кінетика і каталіз, хімічна дія електричного струму, термодинаміка тощо.

Наприклад, у 1886 році при поясненні важливої ролі домішок води в процесі окислення оксиду вуглецю під дією електричної іскри *Бекетов* фактично висловив ідею ланцюгового механізму горіння та вибуху.

У 1865 році *Бекетов* підкреслював, що використання платини при відновленні міді воднем не дало би позитивного ефекту, якщо б водень за своїми хімічними властивостями не був здатен відновити мідь.

Випереджаючи теорему *Нерста*, *Бекетов* вказував, що тепловий ефект реакції може бути мірою спорідненості лише при абсолютному нулі температур.

Вже у 1875 році в підручнику з неорганічної хімії він стверджував,

що, якщо подільність атома буде встановлено, то відповідні процеси зовсім відрізнятимуться від хімічних і супроводжуватимуться величезним виділенням енергії.

Про глибину мислення *М.М. Бекетова* свідчить і наступна цитата з його статті "Об элементах", опублікована у 1885 році: "Сам профессор Менделеев полагает, что его классификация исключительно основывается на атомных весах; но это, по моему мнению, не вполне согласно с самым фактом периодичности свойств. В самом деле, сущность этой классификации заключается в том, что элементы изменяются по двум направлениям: по одному направлению довольно быстро растет вес атомов без всякого изменения в свойствах... Спрашивается, отчего элементы не располагаются в один ряд по восходящему атомному весу. В этом случае, мне кажется, проявляется другой фактор... Но он изменяется не столько количественно, сколько качественно. Это изменение формы и направления движения, дойдя до известного предела, не может идти дальше, а напротив того - должно уже повторяться. Для наглядности представим себе движение на горизонтальной плоскости, направления которого изменяются, вращаясь вокруг точки, или еще лучше - круговое движение, переходящее через эллиптическое в линейное".

Чи не є ця думка *Бекетова* (висловлена до відкриття інертних газів) угадуванням ідеї заповнення електронних оболонок?

Що ж стосується певного консерватизму *Бекетова*, який не погодився з теорією електролітичної дисоціації *Аррениуса*, то слід нагадати, що *Аррениус* і *Оствальд* не давали жодних вказівок на джерело енергії, що забезпечувала це явище. Саме тому як *Бекетов*, так і *Менделєєв* не могли просто прийняти на віру розпад стійких сполук (таких, наприклад, як NaCl) та існування окремих іонів у розчинах. Врешті-решт уявлення *Менделєєва* про гідратацію (сольватацію), тобто взає-

модію розчиненої сполуки з розчинником, застосовані до іонів, дозволили згодом зрозуміти рушійну силу електролітичної дисоціації.

Поряд з відкриттям алюміно- та магнієтермії, й інші роботи *Бекетова* мали прикладне значення. Ще під час Кримської кампанії, коли став неможливим імпорт сірки з Сицилії, *Бекетов* у 1854 році запропонував економічно вигідну схему одержання сірки з гіпсу послідовним відновленням та окисленням ($\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$).

Професор *С.В. Горбачев* вказує, що коли в двадцяті роки минулого століття в СРСР виникла потреба одержання чистого вольфраму для виготовлення електричних лампочок, цей метал було одержано за методом *Бекетова*, дією водню під тиском на розчини солей вольфраму. Засновник першого в світі інституту високих тисків *В.М. Іпатьєв* також виділяв деякі метали за допомогою водню при високих тисках; перелік таких прикладів можна було б ще продовжити.

У 1863 році *Бекетов* першим дослідив мінеральні води з хутора Березова під Харковом (зараз курорт Березовка) і знайшов у них високий вміст заліза. Він брав також участь у вирішенні проблеми водопостачання в Харкові, займався аналізами води харківського водопроводу, зокрема, визначав у ній вміст цинку.

Професор *Бекетов* був причетний до цілої низки найважливіших заходів у сфері просвіти і благодійності. Він стояв біля витоків створення Товариства розповсюдження письменності серед народу, а також Товариства допомоги нужденним студентам, разом з легендарним офтальмологом *Гриманом* був ініціатором і організатором створення Харківської публічної бібліотеки (нині — бібліотека імені В. Г. Короленка), регулярно читав безкоштовно лекції на науково-популярні теми, а також платні лекції — на користь благодійних товариств.

Така діяльність тривала і після пєреїзду до столиці, де Микола Мико-

лайович протягом 15 років безкоштовно викладав на Вищих жіночих курсах.

На ниві просвітницької діяльності родина *М.М. Бекетова* познайомилася з сім'єю *Олексія Кириловича і Христини Данилівни Алчевських*, відомих українських просвітителів і меценатів; цікаво, що у власному саду Алчевських був у 1898 році встановлений перший в історії пам'ятник *Тарасу Шевченку*. Старший син *Бекетова*, *Олексій*, одружився у 1889 році з донькою Алчевських, *Ганною*.

Навчаючись архітектурі у Петербурзі, *Олексій* вирішив присвятити себе служінню Харкову. Сам він так описував свої почуття: "Я стоял возле сказочных дворцов и, вспоминая узкие переулки родного города, тесные и грязные, застроенные глиняными домиками улицы, меня с безудержной силой потянуло в Харьков, захотелось отдать ему все свои способности". *Невдовзі Олексій Миколайович Бекетов* (1862-1941) став видатним архітектором, якому вдалося значною мірою перетворити Харків. Спроектовані ним будівлі прикрашають і інші міста України; іменем академіка архітектури *О.М. Бекетова* названо в Харкові одну зі станцій метрополітену.

Цю статтю писати було не важко, оскільки життя та діяльності *М.М. Бекетова* присвячені дослідження багатьох авторів. Назву лише деяких: *це І.П. Осінов, В.Ф. Тимофєєв, М.А. Ізмайлов, Є.С. Хотинський, С.О. Балезін, А.І. Беляєв, Я.І. Турченко і М.М. Андрусєв*.

На завершення вважаю своїм приємним обов'язком подякувати правнику *М.М. Бекетова*, доктору фізики-математичних наук, професору, *Федору Семеновичу Рофе-Бекетову* за надання численних відомостей та за змістовні бесіди про життя і наукову діяльність його прадіда.

Література

1. Химическая Энциклопедия. М.: "Большая Российская Энциклопедия", том 5, 1998.
2. *Н.Н. Бекетов* Избранные произведения по физической химии. Под редакцией и со вступительной статьей Н.А. Измайлова. Х., 1955 (там же — библиография трудов Н.Н. Бекетова).
3. Тридцатилетний юбилей ученой деятельности профессора химии в Харьковском университете Н.Н. Бекетова (речи, телеграммы, приветствия). Харьков, 1885.
4. В память 50-летия ученой деятельности Н.Н. Бекетова. Харьков, 1904.
5. Сборник памяти Н.Н. Бекетова. Санкт-Петербург, 1913.
6. *В.И. Лебедь, Н.О. Мчедлов-Петросян*. Николай Николаевич Бекетов (к 175-летию со дня рождения) // Universitates. Наука и просвещение. 2002. № 4. С. 38-45 (там же — библиография основных работ о Н.Н. Бекетове).
7. *Н.О. Мчедлов-Петросян*. Труды Н.Н. Бекетова и ряд активности металлов // Вестник Харьковского национального университета. —2003. —№ 596. — Химия. — Вып. 10 (33). — С. 221-225.
8. *Бальшева Е.В.* "... Дать человеку больше телесного и душевного покоя" (статья, посвященная жизни и творчеству известного архитектора А.Н. Бекетова) // Universitates. Наука и просвещение. —2009. —№ 4. — С. 68-82.