

Тем временем

1874 г.



*В 1874 году были запатентованы
заклепанные джинсы
(Леви Страусс и Якоб Дэвис, США)*

В 1874 году в России состоялось введение всеобщей воинской обязанности. Рекрутская повинность была отменена. В 1874–1876 гг. представители разночинной интеллигенции организовали «хождение в народ». В Германской империи, провозглашенной в 1871 году, продолжается канцлерство Отто фон Шёнхаузена Бисмарка (1871–1890 гг.).

В последней трети XIX века главные страны Европы, США и Япония вступают в стадию развитого индустриального общества. Завершение процесса промышленного переворота создало условия для быстрого экономического развития этих стран. Процесс индустриализации сопровождался периодическими кризисами перепроизводства.

В странах «старого» капитализма – Англии и Франции – промышленный переворот и развитие капитализма начались раньше других стран. Однако объединение Германии в 1871 году, достигнутое в результате победы во франко-прусской войне, позволило ей в последней трети XIX века обогнать по уровню развития Англию и Францию. Быстро набирали экономическое могущество США – страна с неисчислимыми природными богатствами, постоянно

растущим населением, бурным развитием техники и демократическим государственным устройством. К началу XX века США выходят на первое место в мире по уровню экономического развития.

В последней трети XIX века стали возникать мощные финансовые и промышленные корпорации (монополии) – картели, синдикаты, тресты. Например, в Германии Рейнско-Вестфальский синдикат контролировал более половины добычи каменного угля в стране. Нефтяной трест Рокфеллера производил более 90% продукции нефти в стране, а стальной трест Моргана выплавлял 66% стали в США.

Изменяется структура общества, появляются новые профессии, связанные с обслуживанием новых видов техники (телефона, телеграфа, печатной машинки и т.п.). В новых условиях иной становится повседневная жизнь людей. Возникают новые общественные учения: социализм, коммунизм, либерализм. Меняется и сам человек. Его главными ценностями становятся личная свобода и независимость.

Развитие промышленности вызвало также мощный скачок в науке и технике. Рост спроса на

металл для нужд тяжелой промышленности и транспорта побудил С.Томаса, Г.Бессемера и П. Мартена создать новые способы выплавки металлов. Изыскания русских ученых И.А.Тиме и К.А.Зворыкина внесли много нового в процесс резания металлов и позволили ввести в практику метод электросварки металлов, что было очень важно для машиностроения.

Важные открытия в области химии способствовали развитию химической технологии. Методы синтеза органических веществ, исследование структуры нефти, создание основ термохимии, разработка теории электролиза С. Аррениусом (Швеция) и методов физико-химического анализа Н.С. Курнаковым (Россия) имели не только теоретическое, но и громадное практическое значение. Эти открытия дали толчок развитию многих старых и созданию новых отраслей промышленности (получение искусственных материалов, производство пластмасс и т.д.). В свою очередь, это подталкивало развитие добывающей и тяжелой отраслей промышленности.

Громадный скачок был сделан в области использования электроэнергии благодаря изобретениям П.Н.Яблочкова и Т.Эдисона. С созданием

А.Ф.Можайским, а затем братьями Райт первых самолетов зарождалась авиация. Возникла новая отрасль науки – аэродинамика, основоположником которой стал Н.Е.Жуковский. В 1870 году З.Грамм, основываясь на опытах Фарадея, создал модель динамо-машины.

Портреты

Якоб Хендрик Вант-Гофф



*Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852–1911),
Нидерланды*

Голландский химик Якоб Хендрик Вант-Гофф родился в Роттердаме. Его отец был врачом. В течение ряда десятилетий члены семейства Вант-Гоффов были бургомистрами или занимали выборные должности в городском самоуправлении. После окончания школы в 1869 году Якоб поступил в Политехническую школу в Делфте. Он обладал широким кругом интересов: в детские годы увлекался музыкой и поэзией, затем проявил интерес к естественным наукам; в политехникуме интересовался высшей математикой, затем философией.

В 1871 году Вант-Гофф без экзаменов был принят в Лейденский университет. Там он снова увлёкся химией. Химическое образование Якоб продолжил в Боннском университете в лаборатории Августа Кекуле и в лаборатории Шарля Вюрца в Парижской высшей медицинской школе. В Париже он познакомился с Жозефом Ле Белем. Одновременно и независимо друг от друга эти учёные высказали предположение о тетраэдрическом строении соединений углерода. В 1874 году Вант-Гофф опубликовал на голландском языке статью, в которой установил связь между

пространственным строением и оптическими свойствами веществ. В том же году он защитил докторскую диссертацию в Утрехтском университете. В 1876 году Вант-Гофф начал преподавание в ветеринарной школе Утрехта.

Статья на голландском языке и её французский перевод не привлекли внимания научной общественности. Только немецкий перевод 1877 года с предисловием Вислиценуса принёс молодому учёному известность. Вант-Гофф ввёл представление об асимметрическом атоме углерода и подтвердил свои предположения экспериментально. Он объяснил также геометрическую изомерию.

С 1877 по 1896 год Вант-Гофф был профессором химии, минералогии и геологии в Амстердамском университете. В 1884 году в книге «Очерки по химической динамике» Вант-Гофф заложил основы учения о скорости химических реакций. В 1885 году он разработал осмотическую теорию растворов. С 1887 года совместно с Оствальдом издавал «Журнал физической химии». По приглашению Прусской Академии наук в 1896 году Вант-Гофф переехал в Берлин, где был избран почётным профессором

Берлинского университета. Вант-Гофф был первым лауреатом Нобелевской премии по химии 1901 года.

Жозеф Ашиль Ле Бель



Жозеф Ашиль Ле Бель (1847–1930), Франция

Минимум знаний

1874 г.

Якоб Хендрик Вант-Гофф

и Жозеф Ашиль Ле Бель

объяснили оптическую изомерию

тетраэдрическим строением атома углерода

Александр Михайлович Бутлеров в своей теории химического строения не рассматривал зависимость свойств веществ от пространственного строения их молекул, но не отрицал возможности познания этого строения. В 1863 году он писал: *«Если же атомы действительно существуют, то я не вижу, почему, как думает Кольбе, должны быть тщетными все попытки определить пространственное расположение последних, почему будущее не должно научить нас производить подобное определение?»* Ранее, в 1862 году, он высказывал предположение, что атом углерода с четырьмя атомами водорода образует тетраэдр.

Мысли о пространственном строении молекул некоторые учёные высказывали с начала XIX века. Леопольд Гмелин считал, что определение

пространственного расположения атомов поможет пролить свет на форму кристаллов и изомерию веществ. В 1860 году Луи Пастер обобщил результаты исследований оптически активных веществ и пришёл к выводу, что изомерия двух винных кислот, отличающихся по свойствам только направлением вращения плоскости поляризации света, объясняется «молекулярной диссимметрией», то есть различным пространственным строением молекул. Он писал: *«...расположены ли атомы винной кислоты подобно резьбе правого винта, находятся ли они по углам неправильного тетраэдра или образуют какую-либо другую асимметрическую группировку, мы не можем ответить на этот вопрос. Но вне всякого сомнения, что атомы в молекуле винной кислоты обладают несимметричным расположением по типу предмета и его зеркального изображения, не способных к взаимному совмещению...»*

В 1869 году Йоханнес Вислиценус установил, что число изомеров молочной кислоты превысило число структурных возможностей, и сделал вывод, что при одинаковом химическом строении изомеры могут иметь разное пространственное строение. В то же время

предположение о расположении четырёх валентностей атома углерода в направлении четырёх углов правильного тетраэдра высказал итальянец Э. Патерно в малораспространённом итальянском научном журнале. Идея тетраэдра, видимо, напрашивалась тем, кто задумывался о пространственном строении молекул, но построить на ней теорию удалось только в 1874 году.

Осенью 1874 года независимо друг от друга молодой голландский химик Якоб Хендрик Вант-Гофф и французский химик Жозеф Ле Бель опубликовали статьи, в которых высказали идею о связи между оптической активностью вещества и пространственным строением его молекул и о направленности четырёх валентностей углерода к вершинам тетраэдра. Интересно, что оба химика в одно время проходили стажировку в лаборатории Шарля Вюрца, но идею пространственного строения молекул не обсуждали. Видимо, эта идея «носила в воздухе». Вант-Гофф в своих выводах пошёл дальше Ле Беля, поэтому его считают основателем стереохимической теории.

Вант-Гофф заметил, что оптической активностью обладает вещество, молекула которого содержит атом

углерода, связанный с четырьмя разными заместителями. Объяснить это он смог, только предположив, что четыре валентности углерода не лежат в одной плоскости, а направлены к вершинам тетраэдра. Тогда возможны два варианта размещения четырёх заместителей вокруг атома углерода. Они не могут совместиться в пространстве и представляют собой как бы зеркальные отражения друг друга:

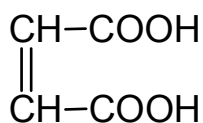


Здесь приведены оптические антиподы молочной кислоты. Жирные линии обозначают связи, идущие к наблюдателю (перед плоскостью рисунка), а пунктирные – от наблюдателя (за плоскость рисунка). Атом, соединённый с четырьмя разными заместителями, Вант-Гофф назвал асимметрическим атомом, потому что такая структура не имеет элементов симметрии. Соединения, содержащие асимметрический углеродный атом, называются асимметрическими или хиральными (от греческого χείρ – «рука»). Хиральные структуры относятся как правая и левая рука, или как предмет к

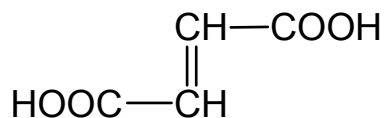
своему зеркальному отображению – не могут быть совмещены в пространстве. Термин «хиральность» впервые был введён в отношении геометрических фигур английским физиком лордом Кельвином. Молекулы, являющиеся оптическими антиподами, называют энантиомерами. Энантиомеры имеют одинаковые химические и физические свойства, за исключением оптических: они поворачивают плоскость поляризации плоскополяризованного света на одинаковый угол, но в противоположных направлениях. Если плоскость поляризации отклоняется вправо, то оптический изомер называют правовращающим и обозначают знаком (+), а левовращающие – знаком (-). Смесь равных количеств энантиомеров не обладает оптической активностью, то есть не вращает плоскость поляризации света. Она называется рацемической и обозначается (\pm). Например, молочная кислота может существовать в виде двух энантиомеров и рацемической смеси. Рацемическая молочная кислота была обнаружена в 1780 году К. В. Шееле в кислом молоке («молочная кислота брожения»). Правовращающий энантиомер молочной кислоты был выделен Берцелиусом из мясного экстракта в 1808 году. Левовращающая

молочная кислота тоже продукт брожения, но с помощью других микроорганизмов.

В своей работе Вант-Гофф не только создал теорию оптической изомерии, но и заложил основы представлений о геометрической изомерии. На основании теории Вант-Гоффа в 1887 году Йоханнес Вислиценус объяснил изомерию фумаровой и малеиновой кислот, имеющих не только одинаковый состав, но и одинаковое химическое строение.



I



II

Малеиновая (I) и фумаровая (II) кислоты являются геометрическими (цис-транс-) изомерами. В 1875 году, однако, ни один случай геометрической изомерии ещё не был описан, а фумаровую кислоту Либих и Эрленмейер считали полимером малеиновой кислоты. Гипотезу о существовании геометрических изомеров Вант-Гофф создал умозрительно. Двойную связь он представлял как соединение пары тетраэдров двумя вершинами, что должно препятствовать вращению

вокруг двойной связи. Следствием этих предположений является существование двух пространственных изомеров с различным расположением заместителей при двойной связи.

Йоханнес Вислиценус, который изучал оптические изомеры молочной кислоты и высказывал гипотезы о причинах этой изомерии, уже в 1875 году оценил значение теории Вант-Гоффа. В 1877 году вышел немецкий перевод брошюры Вант-Гоффа с предисловием Вислиценуса, после чего эта работа приобрела известность. Но многие маститые учёные, ранее в штыки принявшие теорию химического строения Бутлерова, теперь резко воспротивились стереохимической теории. Герман Кольбе писал о работе Вант-Гоффа: *«Некоему доктору Вант-Гоффу, занимающему должность в Утрехтском ветеринарном училище, очевидно, не по вкусу точные химические исследования. Он счёл более приятным сесть на Пегаса (вероятно, взятого напрокат из ветеринарного училища) и поведать миру то, что узрел с химического Парнаса в своём смелом полёте, — о расположении атомов в пространстве. Прозаический химический мир не понял вкуса этих*

галлюцинаций, поэтому доктор Герман, ассистент сельскохозяйственного института в Гейдельберге, предпринял попытку расширить круг их распространения изданием немецкого перевода... Раскритиковать это произведение хотя бы вполовину того, что оно заслуживает, невозможно, так как игра фантазии в нём лишена всякой почвы и совершенно непонятна трезвому исследователю... Настоящих исследователей поражает, как почти неизвестные химики берутся так уверенно судить о высочайшей проблеме химии – вопросе о пространственном положении атомов, который, пожалуй, никогда не будет решён». Тридцать лет назад мэтры науки отказывались принимать идеи молодых учёных Огюста Лорана и Шарля Жерара, а теперь с таким же сопротивлением столкнулся Вант-Гофф. Даже Бутлеров, принципиальный противник Кольбе в вопросе о познаваемости строения вещества, считал идеи Вант-Гоффа недостаточно разработанными, и обращаться к ним не торопился. Однако время показало правоту Вислиценуса, писавшего в 1875 году, что теория Вант-Гоффа «приобретает эпохальное значение».

Дальнейшее развитие органической химии потребовало применения и развития стереохимической теории.

Методические рекомендации

Материалы этой карточки можно использовать при подготовке уроков по органической химии по теме «Оптическая изомерия», «Изомерия алкенов».

Портреты Вант-Гоффа и Ле Беля можно демонстрировать на уроках химии по темам «Скорость химической реакции» (Вант-Гофф), «Оптическая изомерия».

Динамическую модель «Оптическая изомерия» можно продемонстрировать на уроке по этой теме.

Материалы раздела «Что ещё можно прочитать» могут использоваться для подготовки к урокам по теме «Изомерия»), при написании рефератов по этой теме.

Что еще можно прочитать

Шульпин Г.Б. О симметрии и ее противоположности. «Химия и жизнь», 1991, № 9, с. 22–28.

Шульпин Г.Б. Стереохимия на пальцах. «Химия и жизнь», 1985, № 6, с. 22–27.