



ТРУДЫ  
XIII  
МЕЖДУНАРОДНОГО  
КОНГРЕССА  
ПО ИСТОРИИ НАУКИ

СЕКЦИЯ VII

ACTES  
SECTION VII

PROCEEDINGS  
SECTION VII

BEITRÄGE  
SEKTION VII



**ТРУДЫ XIII МЕЖДУНАРОДНОГО КОНГРЕССА  
ПО ИСТОРИИ НАУКИ**

МОСКВА, 18-24 АВГУСТА, 1971 г.

**ACTES du XIII<sup>e</sup> CONGRES INTERNATIONAL  
D'HISTOIRE DES SCIENCES**

MOSCOU, 18-24 AOÛT, 1971

**PROCEEDINGS of XIII<sup>th</sup> INTERNATIONAL  
CONGRESS  
OF THE HISTORY OF SCIENCE**

MOSCOW, AUGUST 18-24, 1971

**BEITRÄGE zum XIII INTERNATIONALEN  
KONGRESS FÜR GESCHICHTE  
DER WISSENSCHAFT**

MOSKAU, 18-24 AUGUST, 1971



**БЮРО ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА**

**ПРЕДСЕДАТЕЛЬ**

**академик Б. М. КЕДРОВ**

**ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ:**

**доктор физико-математических наук А. Т. ГРИГОРЬЯН**

**член-корреспондент АН СССР С. Р. МИКУЛИНСКИЙ**

**кандидат технических наук А. С. ФЕДОРОВ**

**доктор физико-математических наук А. П. ЮШКЕВИЧ**

**ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ**

**кандидат физико-математических наук А. И. ВОЛОДАРСКИЙ**

**BUREAU DU COMITE D'ORGANISATION**

**PRÉSIDENT**

**Prof. Boniface KEDROV**

**VICE-PRÉSIDENTS:**

**Dr. Alexandre FEDOROV**

**Prof. Achote GRIGORIAN**

**Prof. Semen MIKOULINSKI**

**Prof. Adolphe YOUSCHKEVITCH**

**SECRETARE**

**Dr. Alexandre VOLODARSKI**

**СЕКЦИЯ VII**

**SECTION VII**

**SECTION VII**

**SEKTION VII**

**ИСТОРИЯ ХИМИИ**  
(ВКЛЮЧАЯ ФАРМАЦИЮ)

**HISTOIRE DES SCIENCES CHIMIQUES**  
(PHARMACIE Y COMPRIS)

**THE HISTORY OF CHEMISTRY**  
(PHARMACY TOO)

**GESCHICHTE DER CHEMISCHEN**  
**WISSENSCHAFTEN**  
(EINSCHLIESSLICH DER PHARMAZIE)

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»**

**EDITIONS «ΝΑΟУΚΑ»**

**Москва 1974**

Настоящий том является одним из 13 томов издания "Трудов XIII Международного конгресса по истории науки", который проходил в Москве с 18 по 24 августа 1971 г. В этом томе содержатся доклады, прочитанные на секции "История химии (включая фармацию)". Они посвящены изучению различных областей химии в разные исторические эпохи.

Организатор: В.И. КУЗНЕЦОВ

Секретарь: В.Л. РАБИНОВИЧ

Organisateur V.Y.KOUZNETSOV

Secrétaire V.L.RABINOVITCH

Издание осуществлено способом офсетной печати с оригиналов, представленных Оргкомитетом XIII Международного конгресса по истории науки. Тексты докладов на английском, немецком, русском, французском языках публикуются с оригиналов, представленных авторами.

Труды  
Международного конгресса по истории науки

Секция VII

Утверждено к печати  
Институтом истории естествознания и техники АН СССР

Редактор Е. А. Васильева. Художественный редактор В.Н. Тикунов  
Технический редактор Л.М. Сурикова

Подписано к печати 6/III-74 г. Формат 60x90<sup>1</sup>/16. Бумага офсетная № 1  
Усл.печ.л. 16,0. Уч.-изд.л. 14,38. Т - 01874. Тираж 2600 экз. Тип. зак.1056

Цена 1 р. 01 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
1-я типография издательства "Наука". 199034. Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

Т 20501-0004 заказное  
042(01)-74

© Институт истории естествознания  
и техники АН СССР, 1974 г.

В.И. Кузнецов, А.А. Печенкин, Ж.В. Трефилова (СССР)  
ИСТОРИЯ ХИМИИ И ТЕОРИЯ РАЗВИТИЯ ХИМИИ

Любой процесс как смена состояний поддается описанию. Но даже самое точное описание процесса не тождественно его объяснению, которое обычно выражается в форме теории, вскрывающей закономерности процесса.

Чем упорядоченнее процесс и чем ближе он к прогрессивному развитию, тем труднее его объяснить. Известно, какие трудности встали на пути создания теории эволюционного развития биосистем. Создание же теории развития науки является еще более сложной задачей.

Настоящее сообщение преследует ограниченную цель: обратить внимание на актуальность разработки теории развития науки и на примере химии обсудить возможные пути решения этой задачи.

В одной из наших работ [1] уже было показано, насколько важен теоретический анализ, следующий из историко-химического описания идей о дискретности и непрерывности химической организации вещества. Этот анализ позволил вскрыть ряд тенденций развития химии. За последнее время на основе исследований в области истории учения о периодичности, учения о химической связи и особенно кинетики и катализа нами получены новые выводы, относящиеся к теории развития химии.

Изучая историю каталитической химии, В.Оствальд [2], А.Митташ и Э.Тейс [3], а затем и мы в своих работах обратили внимание на одно в высшей степени интересное и вместе с тем странное явление: развитие идей в области катализа происходило не только неравномерно, но и не всегда прогрессивно (рис. 1). Сперва знаменитые "каталитические открытия" К.Кирхгофа, Г.Дэви, И.Деберейнера и Л.Тенара (1812-1820 гг.) вызвали массу различных гипотез о природе катализа (Берцелиус, Либих, Митчерлих, Кюльман, Фарадей). 1830-1840-е годы стали апогеем развития различных каталитических теорий в XIX столетии. Но затем, уже в 1850-х годах, движение каталитической мысли останавливается, а в 1860-х и начале 1870-х годов эта мысль начинает изгоняться из химии как еретическая. Характеризуя этот период, В.Оствальд писал, что наука того времени "катализа сторонилась как заколдованного места", а само слово катализ "связывалось с нечистым духом" [4,5]. Но вот в 1877 г. появляются знаменитые каталитические

синтезы Г.Г. Густавсона, Ш.Фриделя и Дж.Крафтса, и могучее посредничество катализа вновь оказывается в центре внимания химиков. И вновь в связи с этим появляются одна за другой каталитические гипотезы и теории. С того времени каталитическая химия уже не знает препятствий в своем развитии. Ступень за ступенью поднимается она к биохимии, предметом которой являются высокоорганизованные и саморазвивающиеся каталитические системы.

До сих пор не было найдено объяснения столь причудливой кривой (рис. 1) развития каталитической химии. Лишь отдельные исследователи приписывали регресс каталитических идей порочному субъективизму, привнесенному в химию Берцелиусом. Но мы показали, что эта точка зрения является несостоятельной: идеи Берцелиуса сыграли огромную и весьма прогрессивную роль в развитии катализа.

Объяснение особенностей хода развития учения о катализе, по нашему мнению, можно найти в особенностях самих каталитических систем. Недавно А.П. Руденко [6] на основе обобщения огромного экспериментального материала количественно показал, что все известные до сих пор каталитические системы можно расположить в такой ряд, который отражает высоту их организации, определяемую числом эволюционных изменений центров катализа -  $M$ . В результате получается иерархия каталитических систем как своеобразный след химической эволюции (рис. 2).

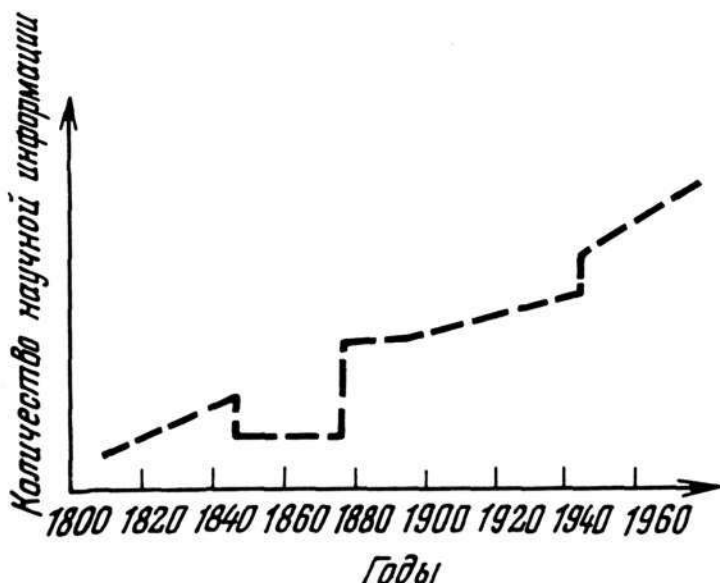


Рис. 1

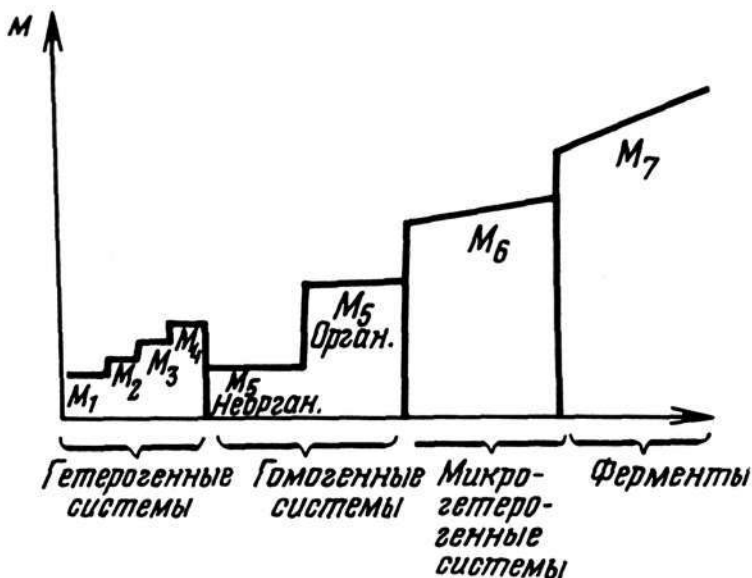


Рис. 2

Ответ на интересовавший нас вопрос напрашивается сам по себе: теории катализа появляются друг за другом в такой последовательности, которая строго соответствует иерархии материальных каталитических систем (рис. 3).

Можно полагать, что этот вывод относится не только к каталитической химии. Естественно всю историю химии рассматривать не как равномерный линейный процесс (рис. 4), а как процесс восхождения от одной системы теорий к другой. Исследования в области химии указывают на то, что более адекватной моделью процесса развития химии является схема, приведенная на рис. 5. Здесь показана последовательность систем теорий, или, как мы их называем, концептуальных систем: учение об элементах – структурные теории – кинетические теории – теории эволюционного катализа. Причем последовательность эта в какой-то мере обусловлена законами химической эволюции, т.е. иерархией материальных химических систем: атомы – простейшие молекулы – кинематические системы – предбиологические системы.

Критерием же отграничения одной концептуальной системы от другой является способ решения центральной проблемы химии – проблемы реакционной способности, или генезиса свойств. Поэтому положение и иерархию концептуальных систем мы описываем не столько тривиальной схемой (см. рис. 5), сколько схемой взаимосвязанных понятий, лежащих в основе теорий генезиса свойств (рис. 6).

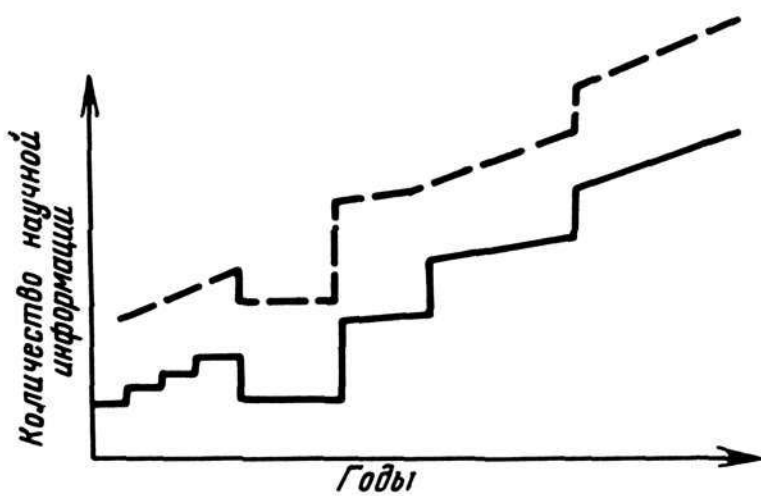


Рис. 3

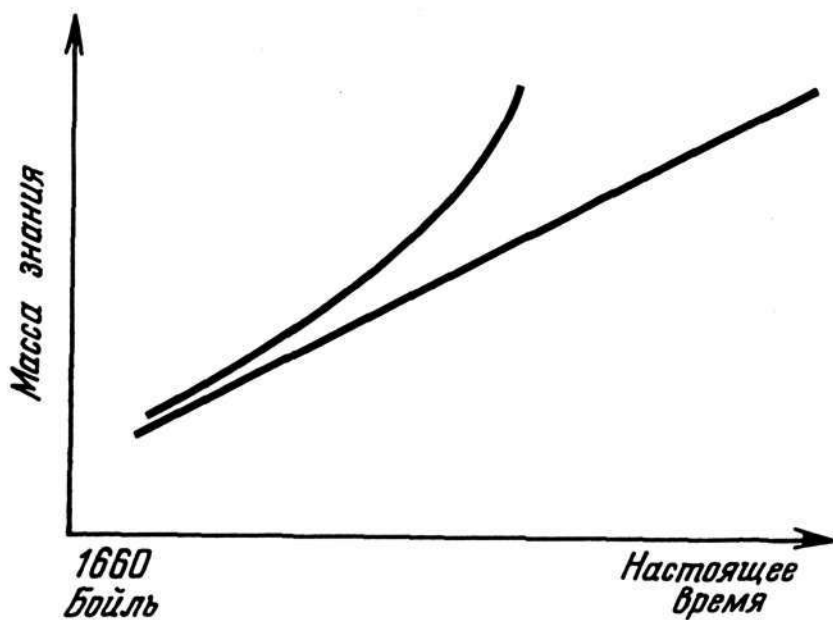


Рис. 4

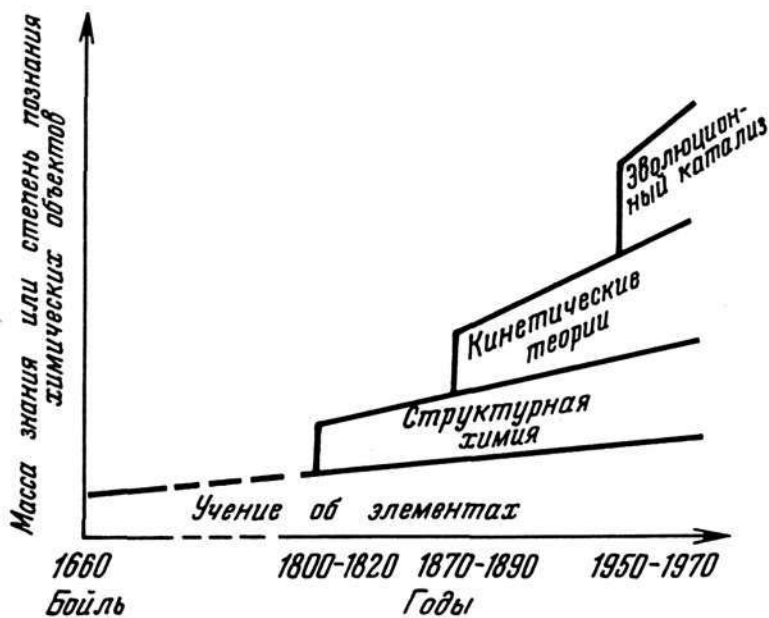


Рис. 5

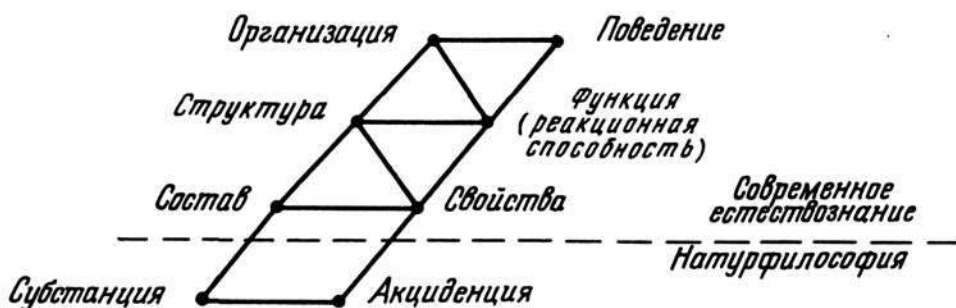


Рис. 6



Первая концептуальная система – это совокупность тех концепций, которые решают проблему генезиса свойств вещества только в зависимости от состава, – от природы и количества химических элементов, составляющих данный химический индивид. Сюда относятся: учение об элементах Бойля и Лавуазье, все попытки систематики элементов, Периодический закон Менделеева, теории периодической системы атомов и теории валентности. Эта концептуальная система появилась ранее других и до открытия явлений изомерии была единственной в объяснении свойств вещества. Она непрерывно развивалась и продолжает развиваться теперь, являясь фундаментом других более поздних и более сложных концептуальных систем. Заметим, однако, что способ решения проблемы генезиса свойств только в зависимости от состава применялся и тогда, когда появились структурные и даже кинетические теории. До сих пор еще широко используется ряд методов (например, корреляционный анализ), которые позволяют освобождаться от трудностей структурной характеристики вещества и удовлетворительно описывают сложные химические системы лишь посредством выявления зависимости между составом и свойствами.

Вторая концептуальная система – это совокупность структурных теорий, решающих проблему генезиса свойств другим способом, – в зависимости не только от состава, но и от строения вещества. Структурой вещества мы называем устойчивую упорядоченность относительно замкнутой химической системы. Понятие структуры в химии постоянно эволюционировало, но вместе с тем оно неизменно сохраняло свое главное назначение для любой теории, оперировавшей этим понятием: оно всегда отражало инвариантный аспект системы.

С появлением структурного фактора в химии появилось и новое понятие, расширяющее смысл понятия свойств вещества. Это – понятие реакционной способности. Новое понятие и шире и уже понятия свойств: шире в том смысле, что оно характеризует свойства структурных элементов вещества – молекул и даже отдельных частей молекул, – разных ее функциональных группировок, а уже в том смысле, что исключает данные о физической характеристике вещества.

Вторая концептуальная система знаменует весьма значительный переворот в развитии химии. Она обеспечивает превращение ее из науки преимущественно аналитической в науку синтетическую. С появлением структурных теорий девизом химиков стало утверждение “дайте нам воду, воздух и уголь и мы сможем синтезировать на этой основе сколь угодно сложные вещества”. Однако по мере совершенствования методов синтеза становилось все более ясным, что знание одной лишь структуры вовсе не гарантирует успешного решения задачи получения веществ с заранее заданными свойствами. Оказалось, что реакционная способность любого вещества зависит не только от его собственной природы, но также и от природы его сореагентов, в том числе стенки сосуда, примесей и т.д. Появилась необходимость изучать всю систему реагирующих веществ как некий кинетический континуум. Но эту систему из-за ее главной черты абсолютной неустойчивости уже нель-

зя описывать посредством понятия структуры; для этого необходимо новое понятие – понятие организации, которое следует рассматривать как вариантный аспект, или неустойчивую упорядоченность системы.

Это вызвало появление третьего способа решения проблемы генезиса свойств, который характеризуется определением свойств химического индивида в зависимости не только от его состава и структуры, но и от природы реагирующих с ним веществ, а также от термодинамических условий реакции. С учетом всей системы реагирующих веществ, понимаемой как своеобразный кинетический континуум, эту проблему решают кинетически. Они-то и составляют третью концептуальную систему химии. Для характеристики кинетического континуума мы ввели новое понятие – химическая организация вещества. Под последней мы подразумеваем неустойчивую упорядоченность системы, т.е. вариантный ее аспект.

Недавно появилась новая, четвертая, концептуальная система – теория эволюционного катализа. Это своеобразная часть химии, включающая теории сложных предбиологических, или биоорганических, систем в сочетании с теориями так называемого динамического [ 5 ], неклассического катализа.

\*\*\*

Осуществленный нами анализ корреляции между процессом развития науки и процессом эволюции материальных систем мы рассматриваем пока только как первый шаг на пути построения теории развития химии. Это не столько выводы, сколько еще незаконченный эксперимент обнаружения связей между историей химии и теорией ее развития.

### Foreword

The whole process of conceptual development of chemistry during the latter half of the 19th century may be characterized firstly by fusion of a couple of molecular concepts - chemical and physical molecule - and secondary by establishment of the conception of the chemical structure followed by its transition to the physical structure of molecule. It should be emphasized that the said transition consisted in the fact that the conception of chemical structure of Butlerov in its strict meaning had the Werner's co-ordination theory. The main subject of this report deals with the transition of molecular conception to the up-to-date one.

#### 1. Chemical molecule and physical molecule

By "chemical molecule" I mean the smallest quantity of a chemical substance constructed by building up its constitutive parts empirically assumed from a series of its chemical behaviors. The "physical molecule" means the smallest quantity of the same substance defined by the relative mass of particles calculated on the basis of the Avogadro's hypothesis. It is a "physical" one, because the hypothesis deals with corpuscular structure of gases derived from the fact that all gases notwithstanding their differences, obey one and the same physical law.

The circumstance of chemistry that the Avogadro's hypothesis of 1811 could enjoy general acceptance not until to 1860's may be observed from the following passage of Kekule in the Lehrbuch of 1859, as it was cited by C.Grahe in his "Geschichte der organischen Chemie" (1920):

"Wenn man die ... chemischen Molekulargewichte vergleicht mit den spezifischen Gewichten in Dampfform, so findet man, dass beide für nahezu alle und namentlich für alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen identisch sind".

Kekule concluded: "dass die chemischen Molekule identisch sind mit den physikalischen Gasmolekulen". A. Ladenburg characterized rightly this state of chemistry as "Verschmelzung der Begriffe von physikalischem und chemischem Molekul". It means according to the present author, that the general acceptance of the Avogadro's hypothesis could not take place until chemistry had nearly reached the conception of chemical structure.

Although the so-called physical structure gave no physical data about mass, size, form, etc., it denoted really a physical existence in its essential meaning, inasmuch as it offered the indispensable basis for the establishment of structural chemistry and furthermore, as it prepared the way for the kinetic theory of gases attained by physicist.

## 2. Chemical and physical structure of molecule

In the beginning of 1860's chemists confronted a rather perplexing situation. On one hand, molecule as a whole could be measured with physical reality in term of its relative mass. On another hand, any internal picture of molecule could yield no information about the actual arrangement of atoms or radicals within it.

Therefore, it could be an easier way for chemist to deny objective meaning of chemical formulae, which might be interpreted as a more expression of the mode of chemical reaction of the substance in question.

It was the conception of "chemical structure" by A.M. Butlerov in 1861, which rescued chemistry from its crisis by making logically clear that chemically determined picture of molecule could be a reliable reflection of actual picture of molecule, namely the "mechanical structure".

G.V. Bykov pointed out rightly in his "Istoriia klassicheskoi teorii khimicheskovo stroenia" (1960): "Butlerov considered that any hypothesis on the existence of physical atoms could be of no importance for chemistry at that time... In chemistry there had

been a firm tradition to correlate the chemical properties of molecule to its spacial structure. Butlerov disengaged himself from this tradition... According to Butlerov chemist could without bringing any damage to science, put aside for the moment the problem of special structure of molecule".

I may take into consideration the attitude of Butlerov against the "firm tradition" of chemistry. This tradition of chemistry, generally speaking that of atomism of natural science, had always acted as a strong incentive for chemists to take insight into structure and laws of invisible world. What Butlerov dared to put aside, should have not been this "tradition" itself, but a blind belief of any imprudent follower of the tradition.

It should have been the intention of Butlerov to make clear the course of chemistry: namely, truly physical structure of molecule, the mechanical structure, may be reached only through finding out the chemical structure. For this aim, the task of chemistry at that time should have consisted in clarifying the range and limitation of chemical molecule.

Another point. In 1861, preceding the Congress in Speyer, Butlerov characterized in his article published in Scientific Papers of the Kazan University the present state of chemistry as "transitional". It was transitional, according to him because not only the older theories but also the newer ones could not give satisfactory explanations for chemical facts. He wrote that chemistry is waiting the appearance of its Gerhardt and Laurent.

However, chemistry at that time, in the long run, may be characterized "transitional", because the conception of "chemical structure" comprised in itself a necessity to be transformed into mechanical structure.

### 3. Stereochemistry

It is significant that in 1860 L. Pasteur made a lecture. "Recherches sur la dissymetrie moleculaire des produits organiques naturelles" summarizing his early study in 1848. Concer-

ning the existence of one set of isomeric bodies - laevo - and dextro tartaric acid - he said:

"From now on, the knowledge of the chemical and physical similarities and differences corresponding to this kind of grouping, the relationships between which we know, offers special interest and gives a firm foundation to molecular mechanics. It permits us to determine the relations between physical and chemical properties and the molecular arrangement which is the cause of these properties".

This statement stood, on the contrary to Butlerov, on the "firm tradition" of chemistry. This idea of Pasteur found its first application in 1869, when Wislicenus suggested the necessity of stereochemical explanation for the existence of isomeric lactic acids - optically in active lactic acid and active para-lactic acid. Following his ideas on the "geometrical isomerism" in 1873, there appeared in 1874 the stereochemical theory of van't Hoff and Le Bel. The success of the two chemists depended without doubt upon the conception of "chemical molecule" which yielded reliable chemical species in question. The stereochemical structure differs itself from the chemical structure in its rigorous meaning. At the same time it differs also from the "mechanical structure". It belongs, so to say, to a transitional form from the chemical structure to the mechanical (physical) structure. The special structure was assumed not by physicist, but by chemist by taking in consideration the relation between chemical and physical properties, as mentioned by Pasteur. In this respect the stereochemical structure resembled to the Avogadro's gas. Thus, the conception of stereochemical structure may be considered as an extension of that of the Butlerov's chemical structure.

#### 4. Co-ordination theory. Ionic hypothesis

The co-ordination theory of A. Werner belongs without doubt to the transitional form from the classical to modern concept of

molecular structure. As widely known, A. Werner started from stereochemical researches of organic compounds. However, it did not suffice for him to reach his theory of co-ordination. He wrote in his "New Ideas on Inorganic Chemistry":

"As a result of many such attempts, it may be taken as conclusively proved that the doctrine of valency, although adequate to provide constitutional formulae for carbon compounds, is unable to do for other elements. Consequently the theory of the forces which are responsible for the building up of the inorganic molecules has to be developed independent of the original conception of valency, i.e. solely from the properties of the compounds in question".

This statement is very characteristic. Abandoning all sorts of presuppositions based on existing theories. Werner depicted exactly the nature of the subject as seen from the present state of the matter. This way of thinking, which permitted Werner to find out the conception of Nebenvalenz and Koordination, is common with Gerhardt-Laurent in their unitary theory of 1840's and also with Butlerov in his chemical structure in 1861.

Finally one word about the physical theory of the 19th century which developed essentially on the basis of atomistic notion and the kinetic theory. The ion of S. Arrhenius, one of the greatest discoveries of physical chemistry, belonged to the transitional form from the classical to modern concept of ultimate particles of chemical species. As the van't Hoff's tetrahedron lacked any information about its actual size, the Arrhenius' ion was indifferent to the actual nature of the electric charge.

Р.Б. Добротин (СССР)

## К ИСТОРИИ МОДЕЛЕЙ В ХИМИИ

Модель является одним из важнейших инструментов современной науки. В настоящем сообщении сделана попытка на основе анализа исторического материала провести классификацию и выяснить ряд специфических особенностей применения моделей в области химии. Основное внимание будет уделено идеальным (мысленным) моделям. Идеальные модели, используемые в химии, естественно подразделяются на две категории: физические и химические.

Физические модели используются для выражения химических явлений с помощью тех или иных физических законов. Среди физических моделей исторически первое место занимают механические модели, широко распространенные для объяснения химических явлений вплоть до конца XVIII в. Таковы модели химических превращений, даваемые атомистикой картезианского типа, системы Бойля, Бошковича или Ломоносова [1]. Рассмотрение этих моделей выходит за рамки настоящего сообщения.

Более плодотворными для науки оказались представления Ньютона. Атомистика Дальтона является продолжением этой (ньютоновской) линии. Однако в химии для характеристики вещества одной массы оказалось недостаточно. Для отражения разнообразия химических превращений атомов, кроме массы, было приписано еще одно свойство — заряд. Так возникла электрохимическая модель, созданная, в основном, трудами И.Я. Берцелиуса в период с 1802 по 1812 г. При этом Берцелиус опирался на исследования Вольты, Никольсона, Карлейля, Риттера, Дэви, Гротгуса и др. [2] Электрохимическая модель очень скоро обнаружила свои удивительные эвристические возможности и широко использовалась химиками. В середине XIX в. наступает некоторое разочарование в электрохимических представлениях и отвечающих им моделям. Хорошо известно критическое отношение к электрохимическому дуализму Жерара, Менделеева и др. Вместе с тем еще в 1877 г. А.Кекуле предсказал, что к электрохимической модели "... вернутся и тогда она в омоложенной форме также принесет свои плоды" [3]. Действительно, новую жизнь электрохимическая модель получила уже в 80-х годах в теории электролитической диссоциации. Затем в конце XIX — начале XX в. развивается электронная теория химической связи в трудах Абега, Бодлендера, Косселя и др. Очевидно, электронная модель теснейшим образом связана с предшествующей ей электрохимической моделью Берцелиуса.

Уже в XIX в. встречаются попытки найти физическую модель, отражающую более полно динамизм связей атомов в химическом соединении (например, Д.И. Менделеева, 1889) [4]. Физические основы для создания такой модели были, однако, разработаны только в начале XX в., когда на смену электронным моделям пришли квантовомеханические.



Рассмотрение этих моделей должно явиться объектом специального исследования.

Наряду с физическими нам представляется целесообразным выделить особую группу химических моделей. В химических моделях используются понятия, которые не всегда могут иметь однозначное физическое обоснование. Здесь уместно привести высказывание Коулсона о том, что "химия действует на известном уровне глубины. На этой глубине определенные понятия имеют смысл и — если позволительно так сказать — реальность. Попытка идти глубже приведет к физике и сложным вычислениям" [5]. Основное понятие, которое использует химическое моделирование, — это понятие фрагментов, на которые в каждом случае разделяется химическая система. Модели, основанные на различных фрагментах, могут быть подразделены на качественные и количественные.

Первые представляют собой различные виды формул, учитывающих радикалы или химические связи атомов, их геометрическую конфигурацию и взаимодействие. Рассмотрение истории развития этих моделей сводится по существу к истории развития теории химического строения. Вопрос этот можно считать хорошо изученным [6].

Нам хочется обратить больше внимания на другую сторону метода моделирования, т.е. на то, что можно назвать количественным химическим моделированием. Параллельно с развитием учения о строении развивалось направление, ставящее своей задачей нахождение количественных соотношений между строением вещества и их свойствами. Разрабатываемые при этом приемы расчета позволяли не только количественно оценивать и предсказывать свойства, но и решать обратную задачу — получать данные о строении. Почти сразу же после возникновения атомной теории Дальтона появилась возможность построения модели соединений в предположении одинаковости свойств, рассчитанных на молекулярное количество (коллигативные модели по Оствальду). Примером применения таких моделей являются закон Дюлонга и Пти (1818) и закон Авогадро (1811). Детальное исследование коллигативной модели и попытки ее приложения к более широкому кругу объектов показали ее недостаточность.

Как естественное следствие появилась аддитивная модель, учитывающая определенные различия природы молекул. Учение об аддитивности занимает значительное место в истории теоретической химии. Несмотря на резкую критику "аддитивного мышления" (Хюккель) [7] и существования опасной близости к упрощенному механизму (Б.М. Кедров) аддитивность продолжает жить, развиваться и широко использоваться. Аддитивные соотношения одними из первых были найдены для теплоемкости: Нейманн (1831), Джоуль (1844), Копп (1864). Одновременно они были открыты для объемов: Дюма и Ле-Руаяе (1821), Карстен (1824), в особенности Аммермюллер (1840) и Шредер с его *parallelsterismus* (1840), Копп (1847), Шифф, Торп и др. Введение объема, исправленного на функцию показателя преломления, привело к формулировке аддитивности рефракции: Бергло (1856), Гледстон, Дэль,

Ландольт (1863–1864), Канонников (1880). Интересные работы по аддитивному расчету относятся к таким свойствам, как температура кипения (Копп), тепловые эффекты (Ю.Томсен, 1880), диамагнетизм (Генрихсен, 1884), поверхностное натяжение (Менделеев, Шифф).

В середине XIX в. можно усмотреть тенденции замены аддитивных соотношений рядами сходных веществ, где наблюдается количественное соответствие между свойствами (например, вес–объем), т.е. намечается переход от аддитивного соотношения к корреляции свойств. Подобные закономерности встречаются уже в середине прошлого века в трудах де-Геена, Шиффа, Дюма. Особенно значительный вклад в разработку корреляционных соотношений внес Авогадро.

Корреляционные соотношения уже относятся к следующему этапу развития количественного химического моделирования. Отметим в этой связи корреляцию, выявленную Потылицыным, между процентом взаимного замещения галогенов и атомным весом. Большое и плодотворное развитие учение о корреляции получило в работах по равновесию и кинетике. Здесь уместно напомнить о своеобразной, введенной Ю.Томсеном, мере "жадности" кислот (Avidität), которая широко использована Оствальдом. "Жадность" кислот является количественной мерой, коррелирующей со многими свойствами растворов кислот: скорости реакций, каталитическое действие, сила кислот. Корреляционные соотношения представляют собой характерный пример того, что мы предлагаем называть количественным химическим моделированием. Здесь сложные структуры и взаимодействия в веществе заменяются упрощенными соотношениями, действующими в ограниченном круге свойств и вариаций состава.

В заключение остановимся на историческом месте количественных химических моделей в плане выяснения диалектической логики развития химической науки.

Химия относится к циклу наук, в которых, по выражению Б.М.Кедрова, "качественная сторона по своему удельному весу ... одного порядка с количественной". Это своеобразное отношение находит свое выражение в самом факте "пульсаций" между строгими физическими моделями и тем, что мы называем химическим моделированием. Хорошо известно, что возникновение атомистики Дальтона было подготовлено длительным периодом количественных исследований. Атомная теория как узловой пункт явилась началом нового развития, причем многочисленные коллигативные и в особенности аддитивные модели первой половины XIX в. представляли собой попытку количественного развития атомной теории Дальтона. Выявленные таким образом закономерности не только подтвердили теорию, но и, перейдя границы классической атомистики, подготовили новый качественный скачок, внося момент строения молекул и качественного своеобразия атомов. Это было раскрыто позже в теории строения и периодическом законе. Дальнейшее развитие количественного моделирования шло по пути выявления закономерностей уже на базе строения и периодического закона. Это был новый этап, где наряду со старыми методами особое значение начала

приобретать корреляция. Это способствовало дальнейшему развитию теории строения и периодического закона и переходу к электронной и квантовой теории строения атомов и молекул.

Итак, разработка методов количественного моделирования есть путь подготовки новых фундаментальных теоретических концепций.

#### Литература

1. В.П. Зубов. Развитие атомистических представлений до начала XIX века. М., "Наука", 1965.
2. Ю.И. Соловьев, В.И. Куренной. Якоб Берцелиус. М., Изд-во АН СССР, 1961.
3. A. Kekule. Die wissenschaftliche Ziele und Leistungen der Chemie. Bonn, 1878.
4. Д.И. Менделеев. Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона, СПб., 1889.
5. C.A.Coulson. Present State of molecular Structure calculation Revs.—Mod. Phys., 1960, 32, 170.
6. Г.В. Быков. История классической теории химического строения. М., Изд-во АН СССР, 1960; История электронных теорий органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1963; История стереохимии органических соединений. М., "Наука", 1966.
7. W.Hückel. Die Chemische Bindung.—J. prakt. Chemie, 1957, 5 (4), 105.

А.А. Макареня, С.А. Шукарев (СССР)

#### О ПЕРИОДИЗАЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ

Разными авторами нередко предлагались в прошлом и предлагаются теперь различные периодизации развития химии. Среди них до конца XIX в. преобладали те, которые строились либо на основе способа мышления (индуктивный и дедуктивный методы), либо на аналогии с основными этапами развития общества, либо на учете деятельности наиболее выдающихся творцов науки.

Со второй половины XIX в., наряду с указанными, стали появляться элементы гносеологического подхода к проблеме. Именно такой подход мы встречаем в трудах Юстуса Либиха, Д.И. Менделеева и Эдварда Фербера. У этих авторов мы видим попытку исходить из специфики химических объектов и способов ее познания<sup>1</sup>.

Конечно, во второй половине XX в. к вопросу о периодизации следовало бы подходить с позиций системного анализа.

Если учитывать, что развитие каждой из наук имеет свою специфику, определяемую спецификой изучаемых ею объектов, явлений и спо-

<sup>1</sup> Довольно полный обзор этих попыток дан С.А. Погодиным ("Вопросы истории естествознания и техники", 1968, вып. 24, стр. 32-40).

собов их познания, то научная периодизация должна строиться прежде всего на основе логики развития данной науки.

Поскольку данная наука развивается не изолированно от потребностей общества, от других наук, от социально-экономических и политических факторов, то на отдельных этапах ее развития действие этих внешних факторов будет решающим.

Таким образом, главный тезис, который мы выдвигаем, состоит в утверждении влияния нескольких факторов как внешних, так и внутренних, на основные этапы развития химической науки. Ни один из отдельно взятых факторов не может рассматриваться в качестве решающего при решении проблемы периодизации всей истории развития химии.

В связи с этим неслучайны и различные определения предмета химии, которые давались творцами этой науки, а позднее и авторами многочисленных учебников. Мы знаем, что так называемая научная химия начинается с середины XVII в.; тогда же Р.Бойль дает определение химии как науки о химических элементах. Позднее были даны определения химии как науки о веществах, их превращениях и явлениях, сопровождающих эти превращения (это определение отражает, в частности, переход от статических к динамическим представлениям), и, наконец, теперь некоторые авторы дают определение химии как науки о синтезе материалов (оно связано с невиданным ранее размахом промышленной химии, в которой ведущая роль принадлежит производству искусственных материалов).

Мы предлагаем, как предварительную, отражающую прошедшие этапы развития химии, следующую схему:

1) период первоначального накопления практических химических факторов и формулировки общих идей;

2) период утверждения химии как самостоятельной науки о химических элементах (с середины XVII в.);

3) период развития химии как науки об атомах и молекулах (с начала XIX в.);

4) период формирования основных направлений химии, опирающихся на учение о химическом строении (органическая химия), о системе элементов (неорганическая химия) и законы, управляющие превращением веществ (физическая химия, включая химическую термодинамику) (с 70-х годов XIX в.), становление химической промышленности;

5) период дифференциации химических наук, становление современной теоретической химии и химической кинематики, а также утверждение и дальнейшее развитие химической технологии и химической промышленности (с начала 10-х годов XX в.);

6) период возникновения интегральных наук как в рамках самой химии, так и на стыках с другими науками (биохимия, геохимия, космохимия), а также всестороннего взаимодействия теории и практики, включая промышленное осуществление синтеза материалов с определенными, заранее заданными, свойствами (начиная с 30-х годов XX в.).

Характеристика этапов, их хронологические рамки не должны рассматриваться как формальная жесткая схема: химия всегда занима-

лась веществами, элементами, материалами и если тот или иной этап связывается с какими-то определенными объектами и раскрытием каких-то определенных сторон познания химических явлений, то это означает, что эти факторы развития химии в данный исторический период выступали как основные, решающие. Но они формировались еще на предшествующем этапе и продолжались на последующих. По этим же причинам, очерчивая границы периодов, с досточной уверенностью можно называть только начало их, но трудно столь же однозначно сказать, что в такое-то время прекратилось полностью действие того или иного фактора. Этими пояснениями можно ограничиться, описывая проблему периодизации в данном конкретном случае, хотя надо признать, что мы далеки от того, чтобы признать самой проблему уже решенной.

Предпринимаемая в настоящее время разработка логических основ науки обещает содействовать и решению проблемы периодизации. Кроме того, в работах историков химии получают освещение конкретные вопросы (периодизация истории изучения отдельных проблем или отраслей науки)<sup>2</sup>.

Можно было бы подробнее рассмотреть историю одного из объектов (скажем, воды), однако из процессов (например, получения аммиака), одного из понятий (например, кислота, химическая активность, химический элемент), и мы бы увидели, какое место в их изучении сыграла практика, связь с другими науками (проявившаяся в оснащении техникой эксперимента, методами исследования и анализами результатов, теоретическим аппаратом), но вместе с тем мы увидели бы, как со временем эти факторы начинают действовать в совокупности. Меняется влияние отдельных открытий. Так, открытие "лесного газа" Ван-Гельмонтом в начале XVII в., и кислорода в конце XVIII в. перевернуло не только пневматическую, но и всю химию. Открытие соединений инертных газов в 1962 г. или ферроцена в 1951 г. уже в меньшей степени повлияло на "химическое мировоззрение" в целом, а отразилось лишь на определенной области химии<sup>3</sup>.

Во всех отмеченных примерах вслед за расширением области изучения соединений следовало возникновение новых понятий, менявших оп-

---

<sup>2</sup>О роли таких работ советских историков химии Б.М. Кедрова, Г.В. Быкова, Ю.И. Соловьева и др. при обсуждении указанной проблемы говорится в статье А.А. Макаренки "Вклад советских ученых в историю химии" ("Вопросы истории естествознания и техники", 1971, вып. 3-4 (36-37), стр. 38).

<sup>3</sup>Как заметил при открытии V Международного конгресса по металлоорганической химии А.Н. Несмеянов, "открытие ферроцена дало третий звонок к отправлению в путь скорого поезда металлоорганической химии".

ределенную систему представлений (окислительно-восстановительные процессы – в первом случае; некоторые аспекты теории химической связи – во втором). Хорошо известно, что объем и содержание понятий находятся в обратном отношении. Нам думается, что в истории изучения предметов и явлений чередование ступеней процесса познания сказывается на продолжительности отдельных этапов (периодов и их отрезков) аналогичным образом. Правда, сложность процесса развития науки в целом затушевывает иногда четкое проявление этого закона, имеющее место в отношении одной из ее ветвей.

Несмотря на сложность картины в целом нам представляется, что термин "периодизация" является правильным, ибо процесс познания носит периодический характер, причем повторяется действие тех же или аналогичных факторов, а длины периодов оказываются разными, но закон их изменения устанавливается пока преждевременно. Химия является еще слишком молодой наукой, чтобы проследить характер взаимодействия всех факторов, определяющих ее развитие. Это же обстоятельство затрудняет осуществление прогнозирования в области химии (т.е. определение ближайших этапов развития).

Одним из факторов, определяющим многие стороны развития химии и ярко проявляющимся в настоящее время, является взаимосвязь наук. Она связывает важную роль в разработке теории (связь с физикой) и формировании понятий и классификационных принципов (связь с биологией). Она оказывает решающее влияние на постановку и решение комплексных проблем, которые ставит перед наукой современная научно-техническая революция.

Нам представляется, что два обстоятельства в изучении этих взаимодействий представляют сейчас особый интерес в связи с выяснением предсказательной силы схемы периодизации:

1) прогнозирование по аналогии с тем, что имеет место в развитии смежных наук;

2) рассмотрение взаимовлияний наук с позиции "обратной связи".

Так, на наш взгляд, известной аналогией с тем, что наблюдалось в процессе развития физики, но с учетом специфики химической формы движения материи, является обращение химиков к изучению неустойчивых состояний и так называемых эфемерных молекул. Подобно тому, как изучение элементарных частиц позволило пролить свет на природу материи, так и в этом случае может быть раскрыта природа химических изменений. На линии связи с биологией развивается понимание специфики макромалекул, понимание биохимической индивидуальности. Разрабатываемые при этом методы индивидуального анализа безусловно найдут применение в химии. Во всяком случае здесь интересна даже сама постановка вопроса о познании более сложного и использовании его для познания химической формы движения материи (закон обратной связи).

Использование закона обратной связи должно иметь место и на линии химия – геология (здесь "интегратизм" иного рода в неживой природе). Понимание геологической и геохимической индивидуальности по-



зволит раскрыть новые черты специфики неорганических объектов и проблемы развития в неживой природе (аналогия с законом обратной связи в изучении живой природы).

Разработка вопросов периодизации конкретных явлений позволит в будущем создать единую теорию периодизации.

Michelle Sadoun-Goupil (France)

L'ORGANISATION DE L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE  
A LA CREATION DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

L'École Polytechnique est l'une des grandes écoles françaises les plus renommées, pour le haut niveau des études qui s'y poursuivent. Si, actuellement, la place occupée par la chimie y est assez modeste, la place prépondérante étant laissée aux mathématiques, ceci n'était pas le cas lors de la création de l'École. Nous nous proposons de la montrer dans cette courte étude, en exposant comment la chimie y fut alors enseignée, sur des bases entièrement nouvelles.

Rappelons que la création de l'École Polytechnique fut décidée par le Comité d'Instruction Publique, instituant, le 21 ventôse an II (11 mars 1794), une commission chargée d'organiser une école où seraient formés tous les futurs ingénieurs de la nation. Cette commission, qui comprenait plusieurs chimistes, était formée de: Lamblardie, Fourcroy, Prieur, Monge, Guyton, Berthollet, Chaptal, Vauquelin et Hassenfratz. Elle travailla d'avril à juillet 1794; la chute de Robespierre et les troubles qui suivirent retardèrent l'établissement de ses travaux et ce n'est qu'en novembre 1794 que, la Convention Nationale ayant adopté le projet d'organisation présenté par Fourcroy (1), et nommé les professeurs, l'École put s'ouvrir, sous le nom d'École centrale des Travaux Publics (2).

Dans bien des domaines, en particulier en chimie, elle innovait des méthodes d'enseignement; ceci nécessitait les recherches constantes de tous; administrateurs, professeurs et élèves, pour améliorer le travail et le niveau des études; à cette fin,

avait été créé le conseil d'instruction (3), qui se réunissait deux fois par décade pour examiner tous les problèmes posés par le fonctionnement de l'École et qui prenait toutes les dispositions capables de le perfectionner. Les registres des procès-verbaux des séances de ce conseil, conservés dans les archives de l'École actuelle (4), sont une source précieuse de renseignements sur le grand travail pédagogique réalisé par ses membres.

L'enseignement de la chimie était l'objet de beaucoup d'attentions. Cette science venait en effet, avec Lavoisier et plusieurs savants que nous retrouvons dans la commission d'organisation, de prendre un essor spectaculaire et ses applications s'avaient très intéressantes dans le domaine public. Jusqu'alors, son enseignement avait été essentiellement théorique; les créateurs de l'École Polytechnique voulurent le compléter par un enseignement pratique, ce qui était une nouveauté "révolutionnaire" dans le cadre des études scientifiques. Dans le projet d'organisation qu'il présenta devant la Convention Nationale le 3 vendémiaire an III, (24 sept. 1794), Pourcroy s'exprimait ainsi (5):

"La physique et la chimie n'ont encore montrées qu'un théâtre en France; l'École des mines de Schenitz en Hongrie nous fournit un exemple frappant de l'utilité de faire exercer ou pratiquer par les élèves les opérations qui font la base de ces sciences utiles... Le Comité de Salut Public a pensé qu'il fallait introduire dans l'École des Travaux Publics cette méthode..." Quelques mois plus tard, l'École ayant déjà fonctionné, Prieur, dans un mémoire présenté aux autorités révolutionnaires précisait:

"La chimie est une quatrième partie de l'enseignement de l'École des travaux publics, qui s'y donne d'une manière nouvelle et qui n'a encore rien de semblable en France..." (6).

Une telle méthode exigeait des locaux, des appareils et des produits, ainsi que des instructeurs nombreux; les organisateurs



établirent des projets répondant à ces besoins. Leur réalisation parfois incomplète, représente un effort remarquable, couronné de succès non moins remarquable, surtout si l'on considère les conditions dans les quelles vivait alors la France, dont l'économie était bloquée par les guerres révolutionnaires.

Nous allons examiner successivement les aspects principaux de ces projets et de leur réalisation pendant les deux premières années d'existence de l'École Polytechnique.

### 1. Les hommes: élèves et enseignants

L'École était prévue pour accueillir environ 400 élèves pour une durée d'études fixée à trois ans. Ces élèves, dont le nombre exact était surtout fonction du niveau des candidats, étaient répartis en 3 divisions, correspondant à chaque année d'étude; la première formée des élèves débutants, la troisième de ceux terminant leurs études (7).

Dans chaque division ils étaient réunis en groupes d'une vingtaine, appelés brigades, placés sous l'autorité d'un chef de brigade. Ce dernier, choisi parmi les élèves les plus âgés et les plus forts, était responsable de la discipline dans les salles de cours et de travaux pratiques, chargé des rapports avec les professeurs et l'administration; il devait en outre veiller au travail de ses camarades et le faciliter par tous les moyens, en particulier lors des manipulations de chimie (8).

Quand l'École commença à fonctionner, avec les 386 élèves qui venaient d'être admis, on dut adopter un régime transitoire: des cours préparatoires furent institués pour tous, selon un programme qui présentait en raccourci l'ensemble des trois ans d'études (9). Ces cours préliminaires, appelés aussi révolutionnaires, durèrent 3 mois, du début de décembre 1794 à celui de mars 1795. Les élèves furent ensuite répartis dans les 3 divisions prévues: les plus jeunes et les moins forts, dans la première où ils firent 3 ans d'études complets; les autres, dans les 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup>, n'en firent que deux. Les premiers chefs de brigades

furent recrutes parmi ces derniers; dans la suite ce furent des eleves ayant deja fini leur temps d'etude (10).

Pour enseigner la chimie, il y avait 3 professeurs, appeles a l'origine instituteurs (11), un pour chaque division. et 3 adjoints.

A chaque division etait attache un preparateur-repetiteur dont les attributions etaient a la fois techniques et pedagogiques: il devait aider le professeur ou son adjoint dans la preparation et la recherche des experiences, ainsi que les eleves dans leurs manipulations. Appeles "artistes-chimistes" la premiere annee (12), ils devinrent "instituteurs" la seconde, avec des charges plus grandes (13).

Il y avait encore un preparateur general charge de l'ensemble des experiences realisees dans tous les laboratoires et un conservateur du magasin de chimie, responsable de l'ensemble du materiel (14).

Enfin, pour chaque brigade, en plus du chef de brigade dont nous avons vu les attributions et l'origine, on avait prevu des aides de laboratoire: c'etaient des jeunes gens qui, tout en faisant leur service de preparation d'experiences, devaient s'instruire. Ils etaient admis a suivre les cours de mathematique aux moments ou ils etaient libres et receaient une formation de chimiste aupres des professeurs, instructeurs et preparateur (15). Leur nombre fut reduit a 10 et ainsi fixe dans le deuxieme decret d'organisation (ref. P.6).

Voici l'etat nominatif du personnel d'encadrement des eleves pour les deux premieres annees, 1794-1795 et 1795-1796:

	1° Division	2° Division	3° Division
Instituteurs	Fourcroy	Berthollet	Guyton
Adjoints	Vauquelin	Chaussier (16)	Pelletier
Instructeurs	Raymond	Welter	Bonjour

Conservateur du magasin de chimie: Pluvinet

Preparateur general : Bouillon-Lagrande

## 2. Locaux et materiel

Un tel enseignement, avec cours magistraux et travaux pratiques, demandait des locaux bien adaptes; les organisateurs les avaient prevus. Il y avait trois salles de cours, une pour chaque division, assez grandes pour recevoir tous les eleves de cette derniere et amenees de maniere a permettre des experiences. On avait aussi prevu pour chaque professeur et pour chaque adjoint, un laboratoire particulier. Enfin on avait projete pour chaque brigade, un laboratoire de manipulations (17). Bien entendu, un projet aussi etendu ne fut que partiellement realise.

Les salles de cours furent les premieres ouvertes; suivirent les laboratoires particuliers dans lesquels certains eleves etaient admis suivant des dispositions variables prises par le conseil d'instruction (P.V.C.I); ensuite les laboratoires de travaux pratiques. Lorsque les cours normaux commencerent, le 24 mars 1795 13 laboratoires etaient prêts et 4 allaient l'etre (18). L'annee suivante, a la meme epoque, 18 fonctionnaient normalement (19).

Ils furent amenees au fur et a mesure des besoins et des arrivees de materiel; ils recurent en effet de nombreux appareils et produits provenant des collections nationalisees par la Convention Nationale, en particulier celles de Lavoisier (20).

Tout devait etre soigneusement economise: l'Ecole n'achetait que les matieres fondamentales; les eleves recueillaient les produits de leurs experiences pour les utiliser a d'autres fins (21).

## 3. Programmes

Reparti sur l'ensemble des trois annees, l'enseignement donnait une vue complete de toutes les connaissances chimiques. Il etait divise suivant les trois grandes branches de la chimie: premiere annee les substances salines, etudiees par Fourcroy et Vauquelin; la 1<sup>o</sup> partie du cours etait consacree aux lois fondamentales: deuxieme annee, les substances organiques, vegetales

presentees par Chaussier, animales par Berthollet: troisieme annee, les mineraux etudies par Guyton.

Les programmes de ces differents cours furent presentes devant le conseil d'instruction, le 20 frimaire an III (10 dec. 1794) qui les adopta immediatement (22).

Certains des cours professes la premiere annee parurent dans le Journal de l'Ecole Polytechnique, (3° cahier, prairial an IV)  
4° " vendimiani an V.

#### 4. Repartition des cours

Dans l'emploi du temps general, la chimie occupait une bonne place, deux jours par decade lui etant entierement consacres (23). La journee commencait par un cours, de 8h a 9h; les eleves allaient ensuite, par brigade, dans leurs laboratoires, faire les experiences prevues et expliquees par les professeurs; ils y restaient jusqu'a 2h. Apres l'interruption du dejeuner, ils y revenaient de 5h a 8h et si leur travail n'etait pas termine, ils devaient le faire le lendemain apres-midi prevu pour le repos. On voit donc, par ces details, que la plus grande part du temps etait reservee aux travaux pratiques; ceux-ci se faisaient sous la direction des professeurs et instructeurs; avec les services des aides de laboratoire et des chefs de brigades.

#### 5. Fonctionnement: discipline et controle du travail

Ceux qui avaient elabore un programme aussi precis, le completerent par des regles severes d'application; ils essayerent de trouver les mesures les plus aptes a donner un bon rendement, afin que les efforts consentis pour donner aux eleves les meilleurs moyens de s'instruire soient compenses par un travail serieux, efficace et reussi avec la plus grande economie dans les depenses. Dans ce but, le conseil d'instruction avait cree, le 28 nivose an III (17 janv. 1795) une commission interieure, appelee "conference de chimie" (24). Formee des instituteurs, des instructeurs, du conservateur et des chefs de brigades, elle devait se reunir une fois par mois pour traiter:

"de tout ce qui concerne l'enseignement de la chimie, le travail des eleves, la maniere de les diriger, les progres qu'ils font, l'approvisionnement des matieres et des ustensiles... les operations importantes a entreprendre, les projets et reglements a faire pour obtenir le meilleur travail possible et en meme temps l'economie dans laquelle il est indispensable de se renfermer".(25) Elle etablit un reglement methodique de discipline et de controle du travail dans les laboratoires; il fut presente par Guyton au conseil d'instruction qui l'adopta immediatement, le 25 germinal an III (14 mai 1795); approuve par les comites d'Instruction Publique et des Travaux Publics, ce reglement fut l'objet d'un arrete du 18 floreal (7 juin) (3). Par la suite, il recut de nombreuses additions ou modifications qui temoignent de la preoccupation constante des responsables pour ameliorer le mode d'enseignement qu'ils etaient en train de creer et de developper.

Tous les efforts poursuivis par les professeurs, preparateurs, administrateurs et eleves, travaillant en collaboration etroite, porterent heureusement leurs fruits: les plus grands chimistes francais du debut du 19<sup>e</sup> siecle furent formes a l'Ecole Polytechnique dans les premieres annees de son existence; Gay-Lussac, Thenard et Dulong sont parmi les plus celebres; des eleves moins connus devinrent d'excellents ingenieurs. Par ailleurs, l'enseignement pratique completait harmonieusement la formation purement theorique des mathematiciens; sans aucun doute, en leur donnant la possibilite de frequenter le monde concret des laboratoires, il contribua a faire des jeunes brillants mathematiciens tels que Biot, Malus et Arago, des physiciens de classe exceptionnelle.

#### NOTES

(1) La bibliographie presentee a la fin de cette etude donne les references exactes des textes cites. Les textes imprimes sont classes par ordre chronologique et notes symboliquement de P.1 a P.6.; c'est a ces abreviations que nous nous refererons. Ici:P.1.

- (2) L'Ecole Centrale des Travaux Publics prit officiellement le nom d'Ecole Polytechnique, le 7 vendemiaire an IV, (29 sept. 1795) ref. P.6, a la suite d'une proposition de Prieur, faite dans un memoire de pluvirose an III, (fevrier 1795) ref. P.5.
- (3) Ref. P.3 (titre III) et P.6 (titre III).
- (4) Nous nous y refererons sous l'abreviation P.V.C.I.
- (5) Ref. P.1, p.17.
- (6) Ref. P.5, p.13.
- (7) Ref. P.3, titre II et P.6, titre III.
- (8) Ref. P.6. titre III. et P.V.C., nombreuses seances.
- (9) Ref. P.3. titre V et P.V.C.I., 1, fasc.1, p.1 (seance du 20 framaire an III).
- (10) Ref. P.6 titre III (article 17).
- (11) Ce terme fut remplace par celui de professeur, a partir de 1797, a la suite d'une proposition faite par Fourcroy au conseil d'instruction, le 6 fevrier 1797 (P.V.C.I., 1, fasc. 2, p.129).
- (12) Ref. P.3, titre IV.
- (13) Ref. P.6. titre III (article 16).
- (14) Ref.P.6. titre III article 11 et P.3. titre IV.
- (15) Ref. P.3. titre IV; P.6. titre III (article 19) et P.V.C.I., (nombreuses seances).
- (16) Chaptal occupa ce poste pendant les cours preliminaires.
- (17) Il y avait 20 brigades.
- (18) P.V.C.I., 1, fasc.1,p.23.
- (19) id. p.80 (20) Carton 1794, 1, dossier 3.
- (21) P.2., p.20 et P.V.C.I., nombreuses seances.
- (22) Ref. P.V.C.I., 1, fasc.1, p.1. Copies manuscrites signees de Fourcroy et Guyton, pour les programmes des 1<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> parties: carbon 1794, 3: on en trouve le texte dans le programme general imprime: ref. P.4.
- (23) Ref. P.3. titre 2 et P.6. titre II, article 7.  
Ces deux jours etaient le 4<sup>e</sup> et 9<sup>e</sup> precedant les jours

de repos. Par comparaison, signalons que la physique n'était enseignée qu'une heure par decade et que le cours était le même chaque année (même référence).

(24) et (25) P.V.C.I., 1, fasc.1, p.70.

(26) P.V.C.I., fasc.1, p.24; original de la main de Guyton: carbon 1794.l.

#### BIBLIOGRAPHIE

Sources publiées:

- P.1. Rapport sur les mesures prises par le Comité de Salut Public pour l'établissement de l'École Centrale des Travaux Publics, décrétée par la Convention Nationale le 21 ventose et projet de décret pour l'ouverture de cette École, présentés au nom des trois comités de Salut Public, d'Instruction Publique et des Travaux Publics, par Fourcroy à la séance du 3 vendémiaire an III (24 septembre 1794), Paris, Imprimerie du Comité de Salut Public, an III.
- P.2. Développements sur l'enseignement adopté pour l'École Centrale des Travaux Publics, décrétée par la Convention Nationale, le 21 ventose, pour servir de suite au rapport concernant cette École, fait à la Convention Nationale, les 3 et 7 vendémiaire an III (24-29 sept. 1794) Paris, Imprimerie Nationale, vendémiaire an III.
- P.3. Organisation de l'École Centrale des Travaux Publics, adaptée par les trois Comités, le 6 frimaire an III (26 novembre 1794), Paris, Imprimerie Nationale, an III.
- P.4. Programmes de l'enseignement polytechnique de l'École Centrale des Travaux Publics, établie en vertu des décrets de la Convention Nationale des 21 ventose an II et 7 vendémiaire an III de la République, Paris, Imprimerie Nationale, pluviôse an III (Janv., Fev. 1795).
- P.5. Mémoire sur l'École Centrale des Travaux Publics, présenté à la commission des onze et aux Comités de Salut Public,

d'Instruction Publique et des Travaux Publics, par C.A.Pri-  
cur, representant du peuple, Paris, messidor an III (Juin-  
Juillet 1795).

P.6. Organisation de l'Ecole Polytechnique, adoptee le 7 vende-  
miaire an IV, (29 septembre 1795), in Journal de L'Ecole  
Polytechnique, 3<sup>e</sup> cahier, prairial, an IV, p.I a XVI.

Sources inedites conservees dans les archives de L'Ecole Poly-  
technique.

Registres des proces-verbaux des seances du conseil d'instruc-  
-tion de l'Ecole. Volume 1: an III a an VI; en deux fascicu-  
-les. Note sous l'abreviation P.V.C.I., l...

Pieces diverses classees par ordre chronologique dans des  
cartons numerotes par annees: 1794, 1, 2, 3: et 1795.

Sumio Mitsui (Japan)

HUNDRED YEARS OF CHEMISTRY TEACHING FOR  
SECONDARY SCHOOL EDUCATION IN JAPAN

### Foreword

It was in 1872, namely the fifth year of the new regime of  
Japan, that her modern system of education was for the first  
time established through promulgation of Fundamental Regulation  
for School System. It was in very same year that Japan construc-  
-ted her first railway between Tokyo and Yokohama and that she  
adopted the solar calendar officially. In the tenth year of the  
new regime, 1877, Japan founded her first university, incorpo-  
-rating a faculty of science, and also her first polytechnical  
college, both placed in Tokyo. There are enough reasons that  
science education was expected by governmental authorities to  
play an important role in the national education, which, without  
doubt, decisively contributed to the rapid development of modern  
Japan.



I may discuss here the development of science education during hundred years since the start of new Japan. Restricting the subject to chemistry teaching for secondary school. I may consider two problems: First, progress of text-books for chemistry teaching evolved from the mere translation of the Western versions. By the end of the 19th century Japan already had compiled text-books including physical chemistry as important teaching materials. Almost certainly Japan then was the most advanced country in this respect. Second, establishment of modern method of chemistry teaching. It was during a few years after the World War I that chemistry teaching in Japan reached a state of self-reliance and succeeded in establishing an effective method and system for chemistry teaching.

#### 1. Perspective of development of chemistry teaching

The development of chemistry teaching in national school education in Japan may be considered as divided in five periods (more precisely in nine), each of them almost corresponding to the periods of development of chemical science in Japan, as proposed by Prof. Tanaka.

Periods	Years	Development of chemistry
1	1873- 1871	1837-1867 germination
2	1872 - 1885	1868-1876 transition
3	1886 - 1901	1877-1900 fondation
4	<u>A 1902 - 1917</u>	1901-1930 independence
	B 1918 - 1930	
5	<u>A 1931 - 1941</u>	1931- present time
	<u>B 1942-1946</u>	
	<u>C. 1947-1961</u>	
	D 1962-p.t.	

The first years of each period are characterized respectively by following events:

- 1837: Yoan Udagawa's comprehensive treatise on chemistry, a first of this kind, published;
- 1872: Fundamental Regulation for School System promulgated;
- 1876: Regulation for secondary school issued;
- 1902: Curriculum and its details for secondary school issued;
- 1918: Items of chemical experiments to be performed by pupils of secondary school issued;
- 1931: New curriculum issued, in which chemistry teaching was required starting from lower classes of secondary school;
- 1942: War-time curriculum issued. The existing subject "Science" (including chemistry) was divided into "Physical World" and "Living Nature";
- 1947: Educational system reformed and compulsory secondary school (junior high school) established, in which chemistry and all other branches of natural science should be taught for all pupils;
- 1962: Doctrine of "Learning for Living and by Doing" for science teaching since 1947 abandoned. New curriculum based on the doctrine of systematic teaching established. The subject "Science" divided into "First Field" covering physics and chemistry, and "Second Field" covering biology, geology, astronomy and meteorology.

## 2. Development of chemistry teaching and the growth of physical chemistry in Japan

The science teaching, including that of chemistry, began at first through transplantation of western education as in the case of natural science researches. However, it must be noted that chemistry as a science had been already familiar to the learned men. The comprehensive treatise on chemistry by Yoan Udagawa, published since 1837, had been used as a text-book in some technical Institutions of the ancient regime contributing much to popularization of this science. In the beginning of the new regime, the text-books of chemistry written by H. Roscoe, I. Remsen

and others were translated and used in school education. Not until 1890 an original text-book of chemistry written by a Japanese chemist appeared. The author, Toyokichi Takamatsu, professor of applied chemistry in Tokyo University from 1884 to 1903, studied chemistry under H. Roscoe of Owens College in London. It was H. Roscoe himself who gave a great influence upon the chemistry teaching during early years of modern Japan.

As pointed out by Prof. Tanaka, scientific studies of chemistry in Japan had attained a satisfactory level by the end of the 19th century and established its foundation for later development. The newly-risen physical chemistry was quickly taken up as an important subject of study and a lectureship was established in Tokyo University.

About at the end of the third period (1877-1900), there appeared two epochal text-books of chemistry, in which physical chemistry was regarded most essential as basis for chemistry teaching. One was written by Prof. Yukichi Osaka of Kyoto University and published in 1897 and another written by Prof. Kikunae Ikeda of Tokyo University was published in 1898, namely only about ten years after the first publication of "Zeitschrift fur physikalische Chemie". Prof. Osaka emphasized later that their text-books were really the first in the world which treated physical chemistry as essential part for chemistry teaching in secondary school. It must be noted that these chemists, following their common teacher, Prof. Joji Sakurai of Tokyo University, an eminent pupil of A. W. Williamson and the first introducer of physical chemistry into Japan, made basic contributions for developing this new branch of science in this country.

The reason why such pioneering work in chemical education could be attained within only about two decades after the establishment of the first university may be explained as follows: Japan was culturally a new but fertile ground in which new science and new science education could take root without being disturbed any traditional ones.

The appearance of the said text-books contributed much to later progress of chemistry teaching. First, it was the first successful experience for Japanese scholars to find out pedagogically effective and indispensable teaching materials and their sequence or teaching. Second, chemistry teaching was largely improved by introducing physical chemistry, with meant banishment of too much a descriptive style of traditional text-books of chemistry.

3. The heuristic method of H.E. Armstrong and establishment of modern method of chemistry teaching

What could be a distinctive landmark to ascertain the point at which chemistry teaching in Japan, which started from transplantation of Western way of education, reached a state of self-reliance to have any modern method of teaching? As the landmark two conditions may be counted, namely: (1) establishment of pedagogically appropriate and indispensable materials for chemistry teaching; (2) innovation of teaching method for natural science.

As for teaching materials, the Ministry of Education issued in 1902 an epochal plan for science teaching. It contained as materials for chemistry teaching the following items: "Common gases: oxygen and its compounds; halogens and their compounds; solutions; nitrogen, phosphorus, arsenic and their compounds; active mass, carbon, silicon, boron and their compounds; metals and their compounds, the periodic system; fundamentals of organic chemistry; aliphatic compounds; aromatic compounds; fermentation and putrefaction".

We see that the said teaching plan, in comparison with traditional one which treated exclusively inorganic chemistry, taught pupils not only in inorganic chemistry, but also in organic chemistry and to some degree in concepts of physical chemia-

try. I may consider this plan of 1902 as having established a modern system of chemistry teaching.

As for the teaching method, the outbreak of the World War I gave a decisive incentive to its reform. In 1913, Prof. Gentaro Tanahashi of Tokyo Higher Normal School, who had returned from his studies abroad, published "New Methods of Science Teaching". He wrote: "Elementary and secondary schools in Europe and America are provided with, alongside of science teaching rooms, laboratories for physics, chemistry and natural history to teach pupils through the so-called laboratory method". The said method was being practised, particularly in England, combined with the "heuristic method" proposed by H. F. Armstrong at the end of the 19th century.

The necessity and effect of experiment to be performed by pupils themselves could not be realized by educational authorities until the World War I forced them to recognize the social role of effective science teaching, particularly in physics and chemistry. In 1917 the Ministry of Education issued a budget to provide secondary schools with satisfactorily equipped laboratories and in the following year the Ministry issued detailed items of "experiments to be performed by pupils", which included 60 chemical experiments based upon the "laboratory method of teaching".

It was through these official measures that innovation of teaching method for chemistry could finally be attained. I consider therefore, that the chemistry teaching for secondary school in Japan reached a state of self-reliance, getting out from trans-plantation, by establishing a modern system of teaching (the curriculum of 1902 combined with the laboratory method) supported financially by national budget in 1917.

David F. Larder (Canada)

THE PROBLEM OF CONSTITUTION AND STRUCTURE  
IN NINETEENTH CENTURY CHEMISTRY

When the historian of chemistry views developments of the nineteenth century, he finds no clear out distinction in the writings of chemists between the concepts of constitution and chemical structure. In the absence of satisfactory and generally accepted conceptual definitions these terms are used interchangeably, and contemporary historians introduce into their writings a certain ambiguity and lack of precision which leads to what I have called the problem of constitution and structure.

If we examine the changes in thought during the nineteenth century as to the relevant factors involved in considerations of the nature of the chemical compound, we can trace either the evolution of a number of theories, or else, as is proposed here, the conceptual evolution of three major ideas - composition, constitution, and chemical structure. Our understanding of this latter approach is facilitated by our knowledge of the former, but it has the advantage of resolving the problem at hand in a more readily accessible manner.

With the establishment of the qualitative and quantitative natures of chemical compounds, and with the guidance of Dalton's atomic theory, it became possible to represent compounds symbolically by empirical formulae by which gross transformations in chemical processes could be followed. The nature of a chemical compound was seen to be dependent on the nature and amount of the constituent elements - in other words, on the chemical composition.

Chevreul's early, but highly influential, work on fats, and the studies of Liebig and Wöhler on the benzoyl radical, confirmed the necessity to think in terms of the retention of groupings of atoms, and thus of some physical organisation or arrangement of the atoms in the molecule. The recognition of wide-

spread isomerism in the organic realm reinforced the viewpoint that the differing arrangements of the atoms were responsible for different properties, and this was supported by the phenomenon of isomorphism. As early as 1823 Chevreul defined the chemical species as "a collection of identical bodies by nature, proportion and arrangement of their elements"<sup>1</sup>, thus including both the earlier concept of composition (i.e. nature and proportion) and the new distinctive feature of arrangement.

There is a progression here from the concept of composition to that of constitution or physical structure, in which the organisation of the molecule, in terms of the mechanical atomic arrangements, is considered to be the main feature contributing to the nature of a chemical compound. Hence the notion of arrangement seemed to provide the means for understanding the chemical nature of the molecule.

The constitutional concept is here at a primitive stage, since actual arrangements were not known, but nonetheless the principle is clearly expressed. Attempts to more sharply define the concept constitute the history of the next thirty years which time does not permit us to examine. Nonetheless, the representation of this concept finds its highest expression in the dissected atomic formulae of Couper and Kekule in 1858 and, in their more modern form, in those of Crum Brown in 1861<sup>2</sup> and 1864 and van't Hoff in his three dimensional extension ten years later. In these formulae valency theory is rigidly applied to portray the linking of each individual atom in the molecule.

But already by the 1850's, before these essentially modern constitutional formulae had been proposed, a new question was being asked, a new problem formulated, though not very explicitly. It had become generally accepted that, in principle at least, two molecules may be physically distinguished in terms of their atomic arrangements. Attention was now directed towards the very different behaviour of certain compounds of essentially

the same atomic arrangement towards a single chemical reagent, and therefore also to consideration of what factors are involved in the molecule during the course of a chemical transformation.

The type theory was recognised by some as inadequate, because of the realisation of a more complicated mechanism in operation, while the use of several rational formulae for a single compound as a modifying factor, was negated by considerations of a single physical constitution for the molecule. The focus began to shift for some, from the static concept of the physical molecule to a dynamic chemical concept of the molecule in the course of chemical change. This is what distinguishes the constitutional model from the chemico-structural one.

If this distinction of the molecule into its physical (static) and chemical (dynamic) components is accepted, and this is analogous to the necessary distinction between the physical and chemical 'atom' (though here also this distinction is not always unambiguously made), the problem of constitution and structure begins to evaporate.

In the writings of Couper and Kekule of 1858 there is the establishment of a static constitutional model, expressed in constitutional formulae and, having established this on the basis of valency theory, they begin to reflect on dynamic chemical considerations. For Couper, his sudden demise from the chemical scene led to no further developments; for Kekule, this was not his ultimate goal. Crum Brown, however, in 1861 in his M.D. thesis, proposed a constitutional method of formulation, and immediately began to reflect at greater depth on the chemical significance of this. Even before this he had recognised the distinctiveness yet interrelatedness, of the physical and chemical properties<sup>4</sup>, as had Butlerov<sup>5</sup>, and in Crum Brown's 1864 paper on isomerism he carefully distinguishes the chemical from the physical position of the atoms in the molecule, meaning by this that the formulae of molecules are based on inferences from



their chemical behaviour as well as on valency rules, and do not necessarily present the actual physical arrangements.

But already, in 1861, Butlerov had explicitly recognised the legitimate sphere of physical considerations of the static physical molecule, though he concentrated his attention on the chemical aspects. He reformulated and extended the contemporary trend of thought towards chemical structure in viewing the problem from a dialectical standpoint, and focussing attention on the dynamics of chemical change, or the changing interatomic affinities during a chemical reaction.

Chemical structure, for Butlerov, is "the manner of the mutual binding of the atoms inside a compound substance"<sup>6</sup>, and he reformulates the dependency of the chemical nature on the nature, quantity and arrangement of the component atoms to a dependency on their nature, quantity and chemical structure (i.e. chemical cohesion).

Here the idea of physical arrangement is replaced by one of the total chemical arrangement, which additionally includes interactions between atoms not directly combined with each other<sup>7</sup>, and which is a varying relationship in the course of a chemical transformation.

This change in the direction of thought by Butlerov was not immediately recognised nor accepted. It came too closely to the constitutional developments of the late 1850's which were mechanically oriented. The constitutional model was part of the development of chemical thought relating to classification of organic compounds and the ability to represent all possible reaction sites under a wide variety of reaction conditions and, at first reading, Butlerov's ideas seemed not to advance the constitutional model. Indeed, the constitutional model itself was still largely suspect in practice, though not in principle, since it seemed to represent the actual arrangement of the atoms which

could not be confirmed experimentally, and this was the major criticism of Couper's work.

However, as the constitutional model became accepted, to no small degree through Crum Brown's formulation in 1864, it also became interpreted in the light of Butlerov's consistent use of chemico-structural principles through the 1860's. Imperceptibly, the two models in the minds of most, but by no means all, of the chemists began to fuse into one theory through appropriate interpretation. Any attempt to examine the origins of structural formulae inevitably led, not to Butlerov's theory of chemical structure, but to the constitutional models of Kekule, Couper, and Crum Brown, since similar formulae are used today to represent both the physical molecule and the chemical nature through appropriate interpretation.

The theory of chemical structure, as opposed to physical structure, considers the total chemical function of the molecule in a manner universally accepted in modern chemical theory. The chemical properties of a compound arise as a result of the physical molecule undergoing change in a chemical transformation, and the concept of physical constitution is both historically and Philosophically prior to the theory of chemical structure. The problem of constitution and structure arises in a failure to show a demarcation between the two, and in a failure to recognise the legitimate spheres of each.

It is clearly necessary for the historian to be precise in his terminology in order to avoid ambiguities in the historical accounts of the period. If the molecule is considered to have both a physical and a chemical nature, use of the terms constitution and structure respectively for these two aspects will enable historians to communicate more precisely and avoid the problem of constitution and structure in nineteenth century chemistry.

## NOTES

1. N.E.Chevreur, Recherches Chimiques sur les Corps Gras d'Origine Animal, (1823), 2nd edit., (Paris: 1889), p.2.
2. A.Crum.Brown, On the Theory of Chemical Combination: A thesis presented to the Faculty of Medicine of the University of Edinburgh, 1861, (Edinburgh: 1879).
3. Ibid., Trans. Roy. Soc. Edin., 1864: 23, 708.
4. Ibid., "On Chemical Types", in Edinburgh University MS Ac.b. 133: Royal Medical Society Dissertations (1859-60), vol.128, ff. 286-323; read 16 March 1860.
5. A.M.Butlerov, Ann., 1958: 110, 53.
6. Ibid., Z.f.Chem.u.Pharm., 1861: 4, 554.
7. Ibid., Lehrbuch der organischen Chemie, (1864), (Leipzig: 1868), p.720.

Johannes Williem VAN SPRONSEN (The Netherlands)  
THE SPECIFIC HEATS OF THE ELEMENTS AS ONE  
OF THE PILLARS ON WHICH THE PERIODIC SYSTEM  
OF THE ELEMENTS COULD BE BUILT

Before the periodic system of the chemical elements could be discovered, several conditions should be fulfilled. The two most important ones thereof were: first a sufficient number of elements must be known, secondly their atomic weights must have been determined in the correct way.

Notwithstanding that John Dalton already in 1803 had defined the atomic weight concept, and had determined some numerical values though in an incorrect way, the other values, determined in the course of years, could not be much more than equivalent weights, which is to be ascribed to the missing definition of the valency concept.

However, by applying the law discovered by Dulong and Petit in 1819 which states that the product of the atomic weight and the specific heat of each element is a constant, it was possible to

determine the right magnitude order of the atomic weight. Dulong and Petit could do so themselves, in 1819, for only eleven elements of the almost fifty known ones. They indeed involved two more elements in their law, namely cobalt and tellurium, but the correct values of their atomic weights were not available through that, however. In both the cases this was owing to a wrong value of the specific heat. The cobalt used was probably impure for carbon admixtures. Its atomic weight had a value 39.4 instead of the correct value 58.9. The value determined for the atomic weight of tellurium (64.5) was almost exactly half the correct value 127.6. Only in 1840 Regnault determined the correct value for the specific heat of tellurium and obtained so, by applying the law of Dulong and Petit, the atomic weight value 128.3, determined by Berzelius already long before.

So we do not owe to these two French scientists that Dobereiner, in 1829, could form the triad with the elements sulphur, selenium and tellurium. From these three elements it was only sulphur that, in 1819, was involved in the law of Dulong and Petit in the correct way.

But there are also examples which show that this law was preferable to Berzelius' mode of determining. The elements silver and bismuth are two of them.

Because Berzelius considered silver, especially as an oxide, to be analogue in chemical properties to lead and copper, he found a twice too great value for the atomic weight.

Although Berzelius, in 1827, could agree with the (correct) value for the atomic weight of bismuth, as a consequence from the law of Dulong and Petit, he gave, in 1835, confused as he was by its analogies with lead and also by the existence of several bismuth oxides, a value that was too low by a factor  $\frac{3}{2}$ . Also in this case it was Regnault who, in 1840, agreed with  $\frac{2}{2}$  Dulong and Petit. Berzelius thought he could maintain again his rejection of the law of Dulong and Petit through the fact that the elements

arsenic, antimony, platinum and mercury did not fulfil this law. We do not know which value Berzelius had in mind for the specific heat of arsenic, neither Dulong and Petit nor Gmelin in his Handbuch der theoretischen Chemie of 1827 give any value. Also Regnault proved in 1840 that it did not fulfil the law mentioned. Another point is antimony; its value for the specific heat was known to Berzelius as well as to Dulong and Petit. And with this value (0.0507) the value of its atomic weight determined by Berzelius in 1815 (256) could have been halved. In 1827 Berzelius did still advocate this atomic weight, but on other grounds.

In this year we also meet with the correct atomic weights for arsenic, platinum and mercury. But long before Dulong and Petit had divulged the correct magnitude order for the atomic weight of platinum, in spite of a misprints misery. It surprises that, although the two French investigators knew the correct value for the Specific heat of mercury, they did not include this element in their series of relationships. Thereby they did not seize the opportunity of halving the atomic weight determined by Berzelius in 1815 at 405.

In 1831 Neumann extended the law of Dulong and Petit to compounds and was able so to verify seven extra atomic weights, namely that of magnesium, calcium, chromium, arsenic, strontium, barium and mercury. But these seven atomic weights had already been correctly determined by Berzelius in 1827. It was Regnault using the law of Dulong and Petit and that of Neumann and using his own very accurate specific heat determinations, who again gave their correct value to several ones. In 1840 it were fourteen elements of which twelve atomic weights had already been determined by Berzelius.

The alkali-metals, sodium and potassium were given by him values that were twice too great values which he was still advocating in 1845.

Finally Regnault, in 1856, determined four more values, among others those of transition metals, which were like those of Berzelius, a little on the high side, however the atomic weight of the alkali-metal lithium had the correct value which Berzelius, in 1845, was not yet able to give.

In this way, thanks also to the application of the law of Dulong and Petit and that of Neumann, 42 correct atomic weights had been determined. But all this turned out not to be sufficient for discovering the periodic system of the chemical elements, which will mean not sufficient for distinguishing also the horizontal connection besides the vertical one. In 1857 and 1858 Odling and Dumas took a good step in that direction, it is true, but the Congress of Karlsruhe remained to take place for putting the chemical-theoretical chaos in order. We must give however full credit to Dulong and Petit, Neumann and Regnault for correcting Berzelius as to the practical chemical results in the matter of the atomic weights, although we have not to forget that in essence the controversy was also on the theoretical field, whereby the being long of the valency concept was playing a big part. Only after Frankland, in 1852, had introduced this concept for the nitrogen group, but especially after Kekule, in 1857 had taken the tetravalency of carbon, the way was paved for discovering the periodic system of elements, while using the correctly determined atomic weights. In the mean time also the numbers of discovered elements had increased to a satisfactory level (60).

Индрих Пинкава (ЧССР)

## ОБ ОДНОЙ АНТИАТОМИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Речь пойдет об одном чешском физико-химике, который публиковал свои работы с 80-х годов XIX столетия до 1920 г. Это Франц Вальд, который сделал попытку изменить теоретические и методологические основы химии и создать для нее новый научный фундамент. Эту часть своей деятельности он считал самой важной. Все его статьи были изданы одновременно на чешском и немецком языках. В своих философских и методологических взглядах Вальд был последователем Оствальда. Его статьи появлялись в журнале "Zeitschrift für physikalische Chemie" под редакцией Вант-Гоффа и Вильгельма Оствальда, а позднее в "Chemiker Zeitung" и в шести томах известных ежегодников "Annalen der Naturphilosophie" Оствальда.

Первая его книга "Über die Entwertung der Energie" была издана в 1889 г., вторая появилась на чешском языке под названием "Химия фазисов" (1919).

Историко-философский анализ воззрений Ф.Вальда до сих пор еще не сделан. Имеются только два критических отзыва на чешском и три на немецком языке с начала XX столетия. Другие отзывы появились в связи с юбилеем Ф.Вальда, преувеличивающие его значение без достаточного критического разбора.

В 1908 г. Вальд стал первым профессором физической химии и металлургии на химическом факультете чешского высшего технического учебного заведения. Первые работы Вальда посвящены термодинамике. Он правильно описывает различные формы энергии, их характер и отношение к обратимым и необратимым процессам. В этих работах Вальд прежде всего исследует произвольные химические превращения. Он уделяет большое внимание вопросу полной обратимости. Далее Вальд показывает неравноценность тепла и работы, которую считает за причину деградации энергии. Ошибка, которую он разделяет со всеми химиками и физиками этого времени, состоит в том, что он говорит о тепле и работе как о видах энергии. Термины "работа" и "теплота" лучше оставить как название только для процесса переноса энергии за границу системы. Закон возрастания энтропии он считает проявлением каузального закона и одновременно необходимым условием жизни. Вальд не исключает некоторые катастрофические последствия обесценения энергии. Его анализ закона энтропии необычен. Ему кажется, что этот принцип нельзя доказать дедуктивно, что он является эмпирической теоремой. А поэтому Вальд считает, что она должна быть экспериментально проверена. При этом надо согласиться с его утверждением, что даже экспериментально проверенные теории не могут еще подтвердить предположения, из которых они были выведены. И он припоминает нам дедукцию второго начала из предполагаемого "vis caloricum" Карно, которое двигало его идеальную машину. Вальд говорит: "Второе начало механической теории теплоты нельзя теоретически определенно дока-

зять, потому что мы не располагаем знанием об абсолютно обратимых превращениях систем и о передаче теплоты во временной бесконечности и никогда не будем этого знать”.

Я думаю, что Вальд благодаря своим идеям уже в 1887 г. был на уровне лучших физических химиков своего времени. Он изложил необыкновенно ясно очень сложную теорию гальванических элементов. В 1892 г. он занимался вопросом произвольных химических процессов и установил, что химическое сродство надо измерять внутренней свободной энергией, а не тепловыми эффектами. Вальд утверждает, что любая реакция может в определенных обстоятельствах быть и экзотермической и эндотермической.

В 1895 г. происходят большие изменения во взглядах Вальда. Он становится радикальным эмпириком под влиянием Маха и Стелло (по его собственному признанию).

Вальд выступает как непримиримый противник атомистической теории. Эту борьбу он начинает в статье “Возникновение стехиометрических законов”, где утверждает, что химические законы произвольны. По его мнению, единственные неопровержимые законы — это два начала термодинамики. На их основе должны быть объяснены все остальные законы. От соприкосновения двух веществ, которые остались в состоянии равновесия, возникает новое вещество. Химическое вещество не может ни соединиться с другим веществом, ни отделиться от него без коренного изменения. Отсюда Вальд делает вывод о существовании не менее чем двух необратимых первовеществ. Далее Вальд выводит стехиометрические законы из термодинамических потенциалов и получает весовые соотношения как что-то само собой разумеющееся. Но уже здесь мы обнаруживаем некоторую непоследовательность: чтобы определить энтальпию смеси, он вводит в неявном виде “весовые пропорции”.

В 1897 г. Вальд формирует свою программу радикального эмпиризма в такой форме: “Всюду сейчас чувствуется усилие выразить взаимосвязь между наблюдаемыми фактами прямо, без помощи гипотетических вспомогательных конструкций. Он иллюстрирует свою мысль реакцией:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Оригинальной обработкой парциальных дифференциальных уравнений он подходит к законам Бойля и Гей-Люссака. Но это можно было уже заранее предполагать. В 1896 г. Вальд оригинально объяснил фазисное правило Гиббса в соответствии даже с сегодняшним его изложением.

Посредством системы гомогенных линейных уравнений он получает математическую формулировку закона простых кратных отношений. Эти исследования Вальда вызвали критические замечания некоторых специалистов. Чешский химик Шебор очень легко доказал, что Вальд со своей сложной аппаратурой не получил ничего, что нельзя получить из атомистических предположений.

Вальд всегда сомневался в наличии химических элементов и в их поведении в соответствии с их свойствами в химических реакциях. Поэтому он вводит понятие “составного вещества, у которого нет пред-



существования". Он также предлагает изменить химические знаки и запись реакций, которая бы устранила молекулярные структуры из органической химии. Чешские специалисты по органической химии (Воточек, Машин) показали, что неатомистическая символика Вальда обосновывается вне закона действующих масс.

В его системах линейных гомогенных уравнений путем исключения зависимых уравнений получаем количество "составных частей, совпадающее с количеством элементов". В уравнениях не возникают химические символы, а поэтому учение о первоначальном существовании элементов в веществах является совсем бесполезной гипотезой. О.Кун из Турино указывает на то, что Вальд ничего нового не получил. Вальд на это замечание ответил, что его оппонент никак не может забыть стехиометрические законы. Однако же стремление Вальда математизировать химию было прогрессивным. И даже его определение валентности на основе математических операций было также оригинальным.

Теория Вальда, конечно, не в состоянии объяснить изомерию и полимерию. Вообще химики-органики упрекали Вальда в том, что он игнорирует экспликативную силу структурной теории. После открытия радиоактивности, броуновского движения и электрона в 1909 г. даже Оствальд признал крах своей теории и победу атомистики. Вальд после этого публикует свои исследования только изредка (в течение 7 лет не появилось ничего из области общей химии), а в 1916 г. он провозгласил, что новая атомистика и его исследования - два совершенно различных света без какой-либо связи.

Вальд всегда повторял, что атомистика и теория элементов не дают возможности исследовать химически нечистые фазисы непостоянной структуры. Он считает эту теорию метафизической, субстанциальной и даже неэффективной. Еще в 1909 г. в статье: "Эксперимент и теория в химии" Вальд писал: "Я убежден, что теперь всем совершенно ясно, что эта наука о первоначальном существовании элементов совершенно не нужна и является бессодержательной метафизической гипотезой".

Конечно, стремление Вальда создать науку без гипотез и моделей наивно. Иллюзорна и его надежда развивать теорию как крайне эмпирическую. Вальд последовал за Оствальдом и отверг атомы и молекулы как таковые.

Библиография работ Ф.Вальда

**Zeitschrift für Physikalische Chemie**

- 1) Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie I.  
1, 408 (1887)
- 2) *ditto*  
2, 523 (1888)

- 3) Zur Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände  
3, 40, 299 (1889)
- 4) Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik  
8, 272 (1891)
- 5) Genesis stechiometrischer Gesetzen 19, 337 (1895)
- 6) Die chemischen Proportionen I., 22, 253 (1897)
- 7) dtto 23, 79 (1897)
- 8) Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemiker Verbindungen  
24, 315 (1897)
- 9) Verbindung und Substitution 25, 525 (1898)
- 10) Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie  
26, 77 (1898)
- 11) Was ist das chemische Individuum ? 28, 13 (1899)
- 12) Über die Ableitung stechiometrischer Gesetzen  
63, 307 (1908)

Chemiker Zeitung

- 1) Sind die stechiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständiglich ?  
30, 963, 978 (1906)
- 2) dtto 31, 756 (1907)

Analen der Naturphilosophie, Band 1,2,3,6,8.

Zeitschrift des Oesterr. Ing.u.Archit. Jahrgang 1908

Chemie fasi, Praha 1919.

Madeleine Courtin (France) -  
LECOQ DE BOISBAUDRAN (1838-1912)  
ET DECOUVERTE DU GALLIUM

Paul-Emile (dit Francois) LECOQ de BOISBAUDRAN, ne en 1838 a COGNAC descend d'une noble famille protestante du Poitou ruinee par la Revocation de l'Edit de Nantes, puis par la Revolution francaise. Son pere sans fortune fonde a Cognac une maison de commerce de la celebre Eau de vie dans laquelle doit travailler toute la famille. Aussi a sa sortie de L'Ecole primaire il n'est pas question que Francois poursuive des etudes, et-des

L'age de 15 ans il est charge du negoce avec l'Angleterre. Durant ses rares loisirs et prenant sur son sommeil, il comble les lacunes d'une instruction sommaire en Letters et en Mathematiques aupres de sa mere fine et cultivee et de son oncle, ancien polytechnicien. Mais c'est absolument seul qu'il lit avec passion des ouvrages de chimie minerale repetant en plein air dans la cour de la maison les experiences qui y sont decrites. Apres dix ans de services rendus au commerce familial et devant une telle ardeur a l'etude son oncle obtient que Francois ait des libertes pour pouvoir approfondir la chimie. Il lui donne quelqu'argent pour se rendre a Paris et se procurer les appareils utiles a ses recherches. Jusqu'alors il n'a observe dans la cave de la maison paternelle, avec un outillage tres insuffisant, que les spectres de flamme etudies par Bunsen et Kirchoff et, curieux de la constitution de la matiere s'est initie a la Theorie atomique.

#### TRAVAUX SPECTROSCOPIQUES

De retour a Cognac, il commence en 1864 (il a 26 ans) toujours dans la cave de la maison, une etude d'ensemble des techniques de l'Analyse spectrale et les perfectionne: spectres de flamme, mais surtout spectres d'etincelle appliques aux solutions salines en faisant jaillir l'etincelle non condensee d'une bobine de Ruhmkorff entre un fil( ) de Pt dispose peu au dessus de la surface du liquide contenu dans une nacelle ouverte d'une contenance de deux des a coudre, traversee a sa partie inferieure par un fil fin de Pt(-) recourbe en boucle dans le liquide. Tres habile manuellement et soucieux d'economie, ce material est son oeuvre. Il etudie les spectres lumineux de tous les elements connus (62) et consigne ses resultats dans un Memoire adresse en 1870 a la Societe des Sciences naturelles de Charente Inferieure sous le titre: "Constitution des Spectres lumineux". En 1871 figure un travail analogue dans les Annales de l'Academie des Sciences completant une Note de 1865 sur les causes de variations

des longueurs d'onde avec la lourdeur de la molecule qui attire l'attention des savants et qui lui vaut en 1872 le prix BORDIN de l'Academie des Sciences (2000 F).

L'annee suivante parait a Paris "Spectres priamatiques et en longueurs d'onde destines aux recherches de chimie minerale". Ce livre est Edite en deux tomas, le premier contient la description precise de chaque spectre etudie, le second est un remarquable atlas de 29 planches entierement dessinees de sa main, indiquant la position des raies et des bandes sur l'echelle du micrometre, leur intensite relative selon les conditions variees d'excitation ainsi que le spectre de l'air, de la flamme bleue du gaz exempt de corps etrangers (1).

Cette etude prealable des spectres a un but: servir a la recherche d'Elements inconnus, question qui le hante depuis des annees.

DECOUVERTE DU GALLIUM Pour mieux saisir le cheminement de sa pensee, sans la trahir, nous le laisserons parler en citant son Memoire sur le Gallium paru en 1877, qui revele l'historique de la question (2). Il debute ainsi: "Depuis que je m'occupe de chimie, mon attention s'est toujours portee sur la question philosophique de la classification des Elements. Des rapports interessants avaient deja ete signales (en particulier par MR DUMAS) entre les poids atomiques de certains corps simples et les proprietes qui ont engage les chimistes a grouper ces corps dans une meme famille naturelle". Les idees de L de B. a ce sujet remontent a 1863, mais en cherchant a faire intervenir les spectres de Elements, et il ecrit: "Je m'attachai a decouvrir de

---

(1) Plus tard il etude les spectres de renversement et de phosphorescence.

(2) Cf. Annales de Physique et Chimie - 5e serie, Tome I (Historique, etude du Gallium pour, de ses sels et action des reactifs sur ceux ci.).

nouveaux rapprochements, soit par comparaison de poids atomiques, soit par leurs qualites telle que l'emission a haute temperature de rayons lumineux de determinees. Je parvins ainsi a des relations encore inconnues et j'en tirai quelques deductions qui me parurent assez curieuses (3).

...Parmi les conclusions que l'on pouvait tirer de mes essais de classification chimique se trouvait la probabilite de l'existence d'elements inconnus venant remplir des cases vides dans les series naturelles". Il ajoute: "Malgre l'importance que je ne pouvais m'empecher d'attribuer aux hypotheses nees de mon imagination, je n'ai pas cru devoir les publier sans les avoir soumises au controle de l'experience..."

En 1866, il acquiert la certitude de l'existence d'un metal inconnu situe entre l'Aluminium et l'Indium (metal qu'il n'arrivera a isoler que 10ans apres).

En 1869, apres avoir constate la similitude des spectres d'emission des metaux alcaline, sensiblement superposables par translation, lignes et bandes reculant vers le rouge lorsque croit le poids atomique, il formule une Loi de correspondance des spectres d'elements d'une meme famille naturelle: la variation de l'accroissement de  $\lambda$  des raies homologues est proportionnelle a la variation des poids atomiques. Enappliquant ses lois spectrales jointes a ses idees theoriques sur une classification des Elements qu'il garde par devers lui, il calcule a priori le poids atomique (69,8) de l'ement presume (4), presente comme une premiere approximation vu l'arbitraire du choix des raies et bandes considerees comme homologues.

Mais comment devouvrir ce metal hypothetique? Il ecrit plus loin

---

(3) dont il fait part a Vurtz et Friedel au cours de Conversations.

(4) En 1878 il determine experimentalement le poids atomique du Gallium qui confirme ses calculs. Actuellement, on donne Ga = 69, 72.

"Ma premiere tentative de recherche remonte a une quinzaine d'annees; a cette epoque je ne possedais pas de laboratoires et ne disposais que d'instruments insuffisants... En 1863 je m'occupai de construire mon laboratoire actuel et je m'occupai mieux. Je renouvelai mes tentatives sans succes. J'avais employe trop peu de matiere". En Fevrier 1874 il commença a traiter 52 kg de blendes des Pyrenees amassees depuis 1863, et le 27 Aout 1875, seul dans la cave de Cognac, il decouvre l'element prevu. Ecoutons le "Entre 3 et 4 heures du soir, j'apercois les premiers indices de l'existence d'un Element nouveau que j'ai nomme GALLIUM en l'honneur de la France - GALLIA (5)-... Outre de nombreuses raies connues, la trace tres faible d'une raie violette situee vers 417 sur l'echelle des  $\lambda$ , n'existant dans aucun de mes dessins de spectres je ne doutais point avoir affaire a un Element nouveau". Poursuivant la concentration de la solution restante il obtient renforcee la raie ultime ( $\lambda = 417$ ) et une autre raie faible situee vers  $\lambda = 403$ . "J'avais donc acquis la certitude dans la nuit du 27 au 28 aout de l'existence du nouvel element". Le 29 aout, il adresse un pli a l'Institut et trois semaines apres sa decouverte se rend a Paris invite par Wurtz pour y executer devant la section de Chimie de l'Academie des Sciences des experiences precisant les caracteres propres au Gallium.

Son but est maintenant d'isoler le metal: il l'obtient en Novembre 1876 par electrolyse: 1,6 mmg depose sur une lame de Pt en 4h 30 par un courant fourni par 5 piles au bichromate! Puis, le 6 Decembre Wurtz presente en son nom a l'Academie 3,4 mmg de Ga obtenu en 5h 40. Enfin en Fevrier 1876, il obtient le Ga liquide ( $F = 30^{\circ}\text{C}$ ) qu'il signale a l'Institut le 6-3-1876.

Mais MENDELEEV a appris la decouverte de L de B. et pense aussitot a identifier le Gallium avec l'ekaaluminium dont il a predit l'existence en le situant dans sa classification entre

---

(5) Et non par allusion a son nom (GALLUS =Coq) II tenait beaucoup a rectifier cette erreur dans l'esprit de certains.

Al et In. II envoie a Paris und Note a DUMAS qui figure aux C.R. du 22-11-75. A la fin de son Memoire de 1877, L de B. rappelle les hypotheses de Mendeleev (qui lui etait inconnu en 1875 tout comme il l'etait du savant russe). Le point le plus interessant est relatif a la densite du Gallium que M. a calculee (5,9) et qui ne cadre pas avec celle mesuree par L de B. (4.7). Celui ci reprend ses mesures sur la plus grande quantite possible de Ga pur qu'il possede (58 cg) et retrouve la valeur 5,9 . Il ecrit "Je n'ai pas besoin d'insister sur l'extreme interet qui s'attache a la confirmation des vues de MrM. en ce qui concerne la densite du Ga... et conclut: En chimie minerale les classifications approchent assez de la verite pour que les donnees theoriques qui en decoulent puissent desormais etre utilisees dans la Science". Ainsi Lecoq de Boisbaudran a contribue au succes des vues de Mendeleev.

Concluons a notre tour: Entre 1863 et 1875 les travaux de L de B ont pour but la decouverte d'Elements inconnus qui doivent se placer dans les cases vides d'une classification periodique des Elements groupes en familles naturelles et dont les poids atomiques peuvent se calculer a partir des spectres des elements connus qui les encadrent.

Mais alors que des 1876 Armand Gautier (6) divulgue en France les idees de L de B. et de M. sur la periodicite et la provision des elements non encore isoles, L de B. ne fait connaitre son Tableau (7) qu'en 1895, sans que dans celui ci figurent tous les elements connus, simplement parcequ'il n'est pas encore certain de la fonction de ceux qu'il n'introduit pas. Par contre, on remarque une colonne entierement vide (ce sera celle des Gaz rares). En fait, bien qu'a cote de Mendeleev sont evoques les

---

(6) Revue Rose du 6-8-1876 Le Gallium et les elements inconnus.

(7) 1895 C.R. Tome 120 p.1097 Classification des Elements chimiques.

noms de savants avant eu les memes soucis mais sans aboutir (8), celui de L de B. reste dans l'ombre, et pourtant n'est ce pas lui le plus proche du grand savant russe?

Aussi m'a-t-il paru equitable de faire revivre ce Francais trop ignore meme de ses compatriotes. Simple et modeste, prudent dans toute affirmation que ne lui dicte pas l'experience, cet autodidacte n'a travaille que pour la joie de la decouverte et ainsi qu'il l'a ecrit peu d'annees avant sa mort "pour la Science qu'il a tant aimee par elle meme et non par ambition.

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU GALLIUM/Travaux de LECOQ de BOISBAUD-RAN

1. ANNALES DE LA SOCIETE DES SCIENCES NATURELLES DE CHARENTE  
INFERIEURE

La Rochelle - 1870 Sur la constitution des Spectres lumineux.

---

2. COMPTE RENDUS DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES

1869 Sur la constitution des spectres lumineux Vol. 69, p.445,  
606, 657, 694, 1189.

1870 Idem Vol.70, p.144, 974, 1090.

1871 Idem Vol. 73, p.658, 943.

1874 Volume presente sur les spectres lumineux prismatiques,  
en longueurs d'onde Vol. 78, p.1547.

1875 Caracteres chimiques et spectroscopiques d'un nouveau  
metal GALLIUM, decouvert dans la blende de Pierrefite  
(Vallee d'Argeles) Vol. 81, p.493.

Sur quelques proprietes du Gallium Vol. 81,p.1100.

1876 Sur le spectre du Gallium Vol. 82, p.168.

Nouvelles recherches sur le Gallium p.1036.

Nouveau procede d'extraction p.636.

(8) La vis tellurique (de Chancourtois), Loi des Octaves (Newlands) etc.



- Reactions chimiques du Gallium p.663, 824.  
 Cristaux de Gallium p.1044.
- 1878 Extraction du Gallium (avec Jungfleisch) Vol.86, p.475.  
 Observations sur le Ga-----) p.577  
 Preparation des chlorure, bromure, iodure p.756  
Equivalent du Gallium p.941
- 1881 Reactions des sels de Gallium Vol.93, p.815
- 1882 Separation du Gallium Vol.94, p.1154, 1229, 1439,  
 1625  
 Vol.95, p.157, 410, 503, 703,  
 1192, 138.
- 1883 Idem Vol.96, p.152, 696, 1838.  
 Vol.97, p.142, 295, 521, 623,  
 730
- 1884 Idem Vol.98, p.711, 781.
- 1895 Remarques sur les poids atomiques Vol.120, p.361.  
 Classification des Elements chimiques (TABLEAU) p.1097.
- 1897 Idem (Retouches et calcul des bascules) Vol.124,p.127.

### 3. ANNALES DE PHYSIQUE ET CHIMIE

- 1877 Memoire sur le GALLIUM Serie 5, Vol.X,p.100.  
 1884 Separation d'Ga avec d'autres Elements Serie 6,  
 Vol.XI,p.176.
- 1887 Chimie analytique du Gallium.

### 4. BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE

- 1875 Caracteres chimiques et spectroscopiques d'un nouveau  
 metal decouvert dans la Blende de Pierrefitte (Vallee  
 d'Argeles) Vol.74, p.370
- 1876 Proprietes du Gallium Vol.25, p.440.  
 Recherches sur le Gallium Vol.26, p.158, 433.
- 1877 Collaboration avec Jungfleisch Vol.27, p.49, 144.

1878 Idem Vol.29,p.290, 501.  
Sur l'equivalent de Gallium Vol.29,p.385.  
1879, 1883, 1885 Separation du Gallium.

---

ARTICLES NECROLOGIQUES: Sur l'oeuvre de Lecoq de Boisbaudran  
Georges URBAIN Revue generale des Sciences N°17 du 15-9-1912  
Arnold de GRAMMONT Revue scientifiques rose N°414 du 25-1-  
1913

CONFERENCE de Michel MARCHE( chimiste 61 Rue Cl. Marot a Cognac) Souvenir d'un grand chimiste cognacais  
(Societe d'histoire de Cognac 1958).

---

PUBLICATIONS de LECOQ de BOISBAUDRAN

1. Spectres lumineux: Spectres prismatiques et en longueurs  
d'onde destines aux recherches de chimie minerale, en 2 tomes

1. Spectres lumineux

2. Atlas

Editeur: Gauthier Villars - 1871

2. Separation du Gallium d'avec d'autres elements

Editeur: Gauthier Villars - 1884

---

Analyse spectrale: Tome I le partie reedition de l'ouvrage  
de L d B.

2e partie Complements par A.de Grammont

Tome II Atlas

Editeur: Hermann - 1923

---

En outre, au nom de L de B. se rattachent des etudes de Chimie-Physique sur les solutions; et des recherches sur les Terres rares (decouverte du samarium, du dysprosium etc.).

TABLEAU DE CLASSIFICATION DES ELEMENTS (1895, par LECOQ de BOISBAUDRAN)

Extra hauts				?	Bi'	Pb'	Tl'
Superieurs	Ba''	Cs'	? I'	Te''	Sb'	Sn''	In'
Surnoeuds	Sr''	Rb'	? Br'	Se''	As'	Ge''	Ga'
<u>Noeuds</u>	<u>Ca''</u>	<u>K'</u>	<u>Cl'</u>	<u>S''</u>	<u>Ph'</u>	<u>Si''</u>	<u>Al'</u>
Sousnoeuds	Mg''	Na'	? Fl'	O''	As'	C''	Bo'
Inferieurs	Gi''	Li'	? ?				
	H	H	H H	H	H	H	H

Des corps n'ont pas été classés parce qu'on ne connaît pas assez leur fonction.

Dans chaque famille naturelle l'élément-noeud résume les propriétés caractéristiques de la famille dont il est le centre.

Dans les familles où n'existe qu'un seul corps inférieur au noeud (H non compris) il existe un corps additionnel au dessus de la triade supérieure. À partir de H, chaque famille est formée de 5 accroissements successifs. Cette classification a donné le poids atomique du Gallium et permis de rectifier celui du Germanium.

L'argon découvert en 1895 par RAMSAY se place sur le Noeud de la 3<sup>e</sup> colonne Lecoq de Boisbaudran définit alors "l'existence de corps métalloïdiques dont les valeurs seraient (sous noeud =20, inférieur de 3,9 à 4,4, surnoeud entre 83 et 84, supérieur =132) et qui doivent être privés de se combiner aux autres (valence 0)". Par la suite sont découverts Ne = 20, He = 4, Kr = 83,8, Xe = 131).

John Parascandola (USA)  
BENJAMIN WARD RICHARDSON'S STUDIES ON  
STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIPS  
AND HIS THEORY OF DISEASE

The purpose of this paper is to examine the relationship between Benjamin Richardson's studies in chemical pharmacology and his view of disease causation (1828-1896) was a British physician who was also an active experimenter in the medical sciences<sup>1</sup>. He was one of the many scientific investigators in the second half of the nineteenth century who attempted to apply chemistry to medicine and physiology. His belief in the importance of chemistry was so strong that he felt that there was probably no mechanical force or principle that could not be traced back ultimately to a chemical agency<sup>2</sup>.

The idea that diseases were caused by chemical substances or poisons had many adherents at about the time when Pasteur was developing his germ theory, and Richardson was one of the strongest supporters of the chemical approach<sup>3</sup>. In fact, he never came to accept the germ theory of disease although he did not die until 1896<sup>4</sup>. His first major work, The Cause of the Coagulation of the Blood (1858), already indicates a strong leaning towards a chemical view of disease causation. In his search for the factors involved in coagulation, Richardson studied the effects of various chemicals, especially acids and alkalis, on the blood. These experiments led to certain speculations about disease processes. He notes, for example, that when ammonia is introduced into the body in large quantities, it produces typhoid-like symptoms. Excess lactic acid seemed to him to produce symptoms which are essentially those of acute rheumatic inflammation. He suggested that under certain altered metabolic conditions, the body might produce an excess of ammonia or lactic acid and this could lead to the abovementioned diseases. Every pathological state, he generalized, may be viewed as a modified physiological process<sup>5</sup>.

In this same monograph, Richardson also noted that some diseases seem to be caused by the introduction of "animal poisons" into the body. There is some evidence, he added, that the poison that causes yellow fever is identical to the venom of the cobra<sup>6</sup>.

In 1860, he published a paper expressing the view that all communicable diseases are the result of albuminous matter which causes certain chemical changes in the body through a fermentative or zymotic process<sup>7</sup>. This fermentation results in the production of inorganic poisons, specifically acids and bases, which are responsible for the disease symptoms. The albuminous matter or animal poison may be produced in the body by a modified metabolism, or it may be introduced from without. These diseases are contagious because the animal poison can be transferred from one person to another. Richardson's ideas were obviously influenced by Liebig's theory of fermentation and Farr's zymotic theory of disease, and he does refer to both of these doctrines in his paper.

Richardson's theory of disease was further developed in 1867 in a pamphlet entitled On the Poisons of the Spreading Diseases. In discussing the causes of disease, he placed the greatest stress on the "organic poisons", which he considered to be the cause of small pox, cholera, yellow fever, and most of the important communicable diseases. A specific poison is responsible for each of these diseases, and they are all derived from albumen. These poisons are not living nor capable of self-replication, but they act as catalysts to turn the albuminous parts of bodily secretions into poisonous substances similar to themselves. The poisons responsible for the disease symptoms were thus altered albuminous constituents of physiological secretions. This view represents somewhat of a modification of his earlier version of the theory, which postulated the catalytic production of inorganic acidic and alkaline poisons.

The organic poisons may be transmitted to other individuals, according to Richardson, through the air or via the water supply. He still retained his belief, however, that organic poisons could be produced de novo in a person who had not been previously infected. A bodily secretion could change and become poisonous under certain conditions without the aid of an external catalyst. In addition, poisons from animals, or even from plants, could also produce communicable diseases in man. He attributed measles, for example, to an organic poison produced by a fungus. Cobra venom he viewed as the prototype of all the organic poisons.

Richardson believed that he had actually isolated the poison responsible for hospital fever. He prepared an extract from the fluid of the peritoneal cavity of a woman who had died of hospital fever, and was able to produce the disease in an animal by introduction of the extract.

In the light of his high regard for chemistry and his view of disease processes, it is not surprising that he decided to investigate the chemical properties of drugs. In the 1860's, he made what was perhaps the first systematic attempt to relate the physiological action of organic compounds to their chemical structure<sup>9</sup>. Since structural organic chemistry was still in its infancy at the time, it is understandable that his investigations were limited to relating pharmacological activity to the presence of certain elements or functional groups. He believed, however, that one could make a beginning in this field by attempting to discover the specific action of each element on the living animal. One could then proceed to investigate how this action is modified when the elements is combined in a radical. By proceeding stepwise in this fashion, one could eventually understand the mode of action of the most complex drugs<sup>10</sup>. Richardson investigated the pharmacological action of a substance such as amyl nitrite, for example, and compared it to the action of amyl alcohol, where the nitrite group has been replaced by a

hydroxyl group, to the action of amyl iodide, where iodine has been substituted for the nitrite radical, and so on<sup>11</sup>. In this manner, he did manage to associate certain functional groups with particular physiological properties, and thus to establish at least a crude relationship between structure and activity. Thus, the nitrite group was associated with vasodilation and quickening of the heart, the hydroxyl group with depression of the cerebrospinal system, etc.

This work served to reinforce his faith in the chemical approach to medicine, and he predicated that the chemist and physician would soon be one. He was optimistic that a rational science of therapeutics, based on chemistry, would soon be developed<sup>12</sup>. These studies also provided him with further evidence for his chemical theory of disease. While investigating the properties of amyl nitrite, for example, he found that he could place animals in an apparent state of suspended animation. He suggested that in catalepsy a chemical substance was formed in the body which possessed this same power of suspending vital processes<sup>13</sup>. His experiments with amylene indicated that human subjects could perform acts under the influence of the drug which they could not later recall. He felt that he might have discovered the key to sleepwalking, postulating that an abnormal process of digestion or respiration of the starchy elements of food might lead to an agent with properties similar to those of amylene<sup>14</sup>. One final example of this reasoning is Richardson's suggestion that hallucinations and other sensory disturbances may be due to the production of certain organic poisons in the organism. In support of this view, he cited his investigations on the action of sulfur-containing organic compounds, which he demonstrated could induce symptoms of hysteria and muscular debility<sup>15</sup>.

The idea that modified constituents of bodily secretion played an important role in disease causation was further developed

by Richardson into what he called the "glandular theory of disease"<sup>16</sup>, he noted that the number of communicable diseases is closely related to the number of glandular secretions of the body, and postulated that each of these diseases is associated with a particular secretion. For example, he believed that the poison of hydrophobia was derived from the salivary secretion and that of diphtheria from the mucous secretions of the throat. He still held to the view that an external poison was not always necessary to initiate the disease. For example, an extreme nervous impression, due perhaps to fear or anxiety, might alter the glandular function in such a way as to produce the same phenomena as are induced in other cases by the action of a specific poison. Those who are very susceptible to contagious diseases, he believed, are born with a nervous impression which tends to produce a glandular secretion which is easily charged into a poison.

The concept of auto-poisoning continued to hold an important place over the years in his thinking about disease. In his autobiography, written literally just before he died, he returned several times to the idea that perverted chemical processes in the body could lead to the production of disease-causing poisons<sup>17</sup>. In this connection, he referred to his studies on chemical pharmacology as demonstrating that substances which could conceivably be produced in the living organism were capable of inducing disease symptoms. He also reemphasized his earlier hypothesis that nervous influences were often involved in the alteration of glandular secretions, and in fact at this time referred to his own view as the "nervous theory" of spreading disease.

#### NOTES

1. For biographical information on Richardson, see his Vita Medica, London, 1897 and A.S.MacNalty, A Biography of Sir Benjamin Ward Richardson. London, 1950.



2. B.W.Richardson, The Cause of the Coagulation of the Blood. London, 1858, p.59.
3. For a discussion of chemical theories of disease in this period, see J.K.Crellin, "The Dawn of the Germ Theory: Particles, Infection, and Biology", in Medicine and Science in the 1860's, ed. by F.N.L.Pounter, London, 1968, pp.57-76 and W.Bulloch, The History of Bacteriology. London, 1938, p.129-135.
4. See Vita Medica, p.449-452.
5. Reference 2, p.345-357, 371-396.
6. Ibid., p.352.
7. "On the Theory of Zymosis, "Trans.Epidem.Soc.London, 1860(1), p.20-30.
8. London, 1867.
9. For a discussion of early studies on structure-activity relationships, including Richardson's work, see my "Structure - Activity Relationships: The Mirage", Pharm.Hist., 13, 3-10 (1971) and W.F.Bynum, "Chemical Structure and Pharmacological Action: A Chapter in this History of 19th Century Molecular Pharmacology", Bull.Hist.Med., 49, 518-538 (1970).
10. B.W.Richardson, "On the Positive in Remedial Art", Lancet, 1878 (II), p.296-297, 334-335.
11. See, for example, his "Second Report on the Physiological Action of Certain of the Amyl Compounds", Brit.Assoc.Rep., 35, 272-281 (1865) and other papers in this annual publication during the years 1864-1871. See also reference 9 above.
12. See my paper cited in reference 9 for a discussion of Richardson's optimistic outlook for therapeutics.
13. B.W.Richardson, "Report on the Physiological Action of Nitrite of Amyl", Brit.Assoc.Rep., 34, 120-129 (1864).
14. See his paper of 1865 cited in reference 11.
15. B.W.Richardson, "Hallucinatory Manifestations", Pop.Sci.Rev., 12, 59-70 (1873).

16. See B.W. Richardson, "The Glandular Origin of Contagious Diseases", Nature, 16, 480-486 (1877).
17. Vita Medica, p.322-323, 335-342, 451-452.

Maurice CROSLAND (Great Britain)

THEORIES OF ACIDITY IN THE EARLY NINETEENTH CENTURY

One of Lavoisier's contributions to chemistry was to introduce a chemical theory of acidity. His confidence in oxygen as an acidifying principle is reflected in the very name he chose for the new gas: oxygen = acid producer. It is my belief that Lavoisier's theory was a more rational one than is commonly allowed and it was certainly supported by a considerable body of evidence. I cannot here begin to attempt a proper justification of Lavoisier's views but will be content with the reminder that many common acids, such as those derived from sulphur, carbon and phosphorus fitted very well into Lavoisier's scheme. The trouble came, of course, from the exceptions and even in Lavoisier's life-time Berthollet's analysis of prussic acid<sup>1</sup> had suggested that substances could be acidic without necessarily containing oxygen. Berthollet pointed out that the presence of oxygen in boric, fluoric and muriatic acids had still to be demonstrated. Although Berthollet did not press the conflicting evidence as hard as he might, when he defended the etymology of the term 'oxygen' his defence was based less on its correctness than on his view of the unimportance of etymology.<sup>2</sup> In 1798 he mentioned hydrogen sulphide as a counter example to the Lavoisier theory but refrained from classifying it as an acid<sup>3</sup>. In his Essai de Statique chimique of 1803 he discussed the problem of acidity again and remarked that the fact that oxygen confers acidity on a large number of substances<sup>4</sup> did not imply that no substance could be acidic without it.

For the next generation the problem of a comprehensive theory of acidity was one which could not be much longer delayed

and it was left to Berthollet's protege, Gay-Lussac to pursue this difficult goal. His efforts in this direction in the period 1810 to 1816 were paralleled in England by the work of Humphry Davy. The fact that best chemical minds of that age wrestled with the problem makes it all the more profitable to explore this episode in the history of chemistry. The different opinions expressed by each in turn indicates the intractable nature of the problem for the nineteenth century man of science. The paper I am presenting today forms a part of larger study unrestricted by the conventions of our conference.

Gay-Lussac, like most of his contemporaries, began with a general acceptance of Lavoisier's theory of acidity. In his 1810 memoir with Thenard in the analysis of vegetable substances, he divided them into three classes according to the proportion of oxygen to hydrogen which they contained. The first class that which contained the highest proportion of oxygen, constituted the vegetable acids<sup>5</sup>. This analysis accorded well with Lavoisier's theory. Gay-Lussac also pointed out that the proportion of oxygen in acetic acid was rather lower than had been thought and this helped to explain the ease with which wine changed into vinegar by atmospheric oxidation.

But at the same time as Gay-Lussac's research was tending to confirm Lavoisier's theory of acidity, Davy was challenging the right of oxygen to be regarded as the unique acidifying principle. Already in 1800 the English chemist had commented:

"It is a singular fact that nitrous gas ( $\text{NO}$ ), which contains in its composition a quantity of oxygen so much greater than nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) should nevertheless possess no acid properties"<sup>6</sup>.

Ten years later, in the paper in which he argued for the elementary nature of chlorine, Davy threw out the following speculation:

"May it not in fact be a peculiar acidifying and dissolving principle, forming compounds with combustible bodies, analogous

to acids, containing oxygen... On this idea muriatic (i.e. hydrochloric) acid may be considered as having hydrogen for its basis and oxymuriatic acid (i.e. chlorine) for its acidifying principle"<sup>7</sup>.

This might seem at first a decisive breakthrough but I would suggest that Davy's position is less revolutionary than might be thought. He is accepting the view that acidity is to be explained in terms of the presence of certain elements. His innovation consist in his willingness to consider extending the class which for Lavoisier had oxygen as its unique member, to comprise oxygen and chlorine. In fact Berthollet had hinted previously<sup>8</sup> that substances other than oxygen might be able to confer acidity and Gay-Lussac was quite prepared to accept this. By 1814 Gay-Lussac had extended the group of acidifying principles to include iodine, sulphur and even nitrogen. He believed then that a satisfactory theory of acidity could be established by considering the relative amounts of "competing" elements in a compound, the one exerting an acidifying effect and the other an alkalisising effect, and in a supplement to his 1814 major memoir on iodine he tried to work this out.<sup>9</sup>

Davy, like Gay-Lussac and most other chemists in the early years of the nineteenth-century worked within the general framework set up by Lavoisier but he differed from Gay-Lussac in his frequent rebellions against the great eighteenth-century French chemist. There are many instances of this ambivalent attitude. Having demonstrated in 1807 that potash and soda were composed of new metals with oxygen, he thought that he had also demonstrated the presence of oxygen in ammonia and he concluded triumphantly:

"Oxygen then may be considered as existing in, and as forming, an element in all the true alkalies; and the principle of acidity of the French nomenclature might now likewise be called the principle of alcalescence"<sup>10</sup>.

We may note in this passage once again the acceptance of the idea of property-bearing principles this time combined with a scathing attack on the actual application made of this idea by Lavoisier. Lavoisier's theory could apparently be stood on its head.

Actually Lavoisier had been quite aware that alkalis could contain oxygen and this may be a convenient opportunity to clear up a potential misunderstanding. One assumption we might tend to make is that any theory of acidity would be based on a fundamental distinction between acids and alkalis. This need not be so, and it was certainly not the case for Gay-Lussac, who developed Lavoisier's theory and placed these apparent opposites within the same class:

"All the combinations which bodies form may be divided into two sets. In the one there is perfect neutrality; in the other acidity and alkalinity"<sup>11</sup>.

Although Davy's experimental evidence of the presence of oxygen in ammonia was soon refuted, we can understand that Davy's active mind should have been searching for an alternative approach to the problem of acidity. His experiments with iodine provided a basis for a new approach. He reminded chemists that the properties of compounds are not necessarily related to those of their constituents. In a memoir sent to the Royal Society in January 1814 he suggested that:

"acidity... seems to depend upon peculiar combinations of matter and not on any peculiar elementary principle"<sup>12</sup>. He made the same point again the following year:

"acidity does not depend upon any peculiar elementary substance but upon peculiar combinations of various substances"<sup>13</sup>.

This may be considered on a second theory of acidity.

But while Davy was thinking of these lines, Gay-Lussac was advancing a third theory according to which the property of

acidity was a consequence of the internal arrangement of the atoms in a compound:

"the arrangement of atoms (molecules) in a compound have the greatest influence on the neutral, acidic or alkaline character of the compound"<sup>14</sup>.

Such a statement did not come easily from the pen and the disposition of their particles"<sup>15</sup>.

Having no direct means of knowing the internal structure of matter, Gay-Lussac felt that a scientist should not pronounce of the subject. His unease with this "atomic" conception is also suggested by the fact that he was simultaneously trying to construct a viable theory of acidifying principles. The fact that he proposed such an "atomic" theory against all his instincts is to his credit and can be explained by his study of organic compounds, in which he was one of the first to appreciate the phenomenon of isomerism.<sup>16</sup>

His remark quoted above about the crucial importance of the arrangement of particles was made in the context of his observation that acetic acid and cellulose contained the same elements in the same proportions, yet one was acidic and the other neutral. Yet Gay-Lussac's unwillingness to pursue wholeheartedly the implications of a structural theory of acidity enabled his rival, Humphry Davy, to claim credit for this.<sup>17</sup>

In 1816 Davy emerged as the champion of this structural theory of acidity and far from acknowledging any debt to Gay-Lussac, on this occasion he launched a bitter attack on the French chemist for his "attempt to introduce into chemistry a doctrine of occult qualities and to refer to some mysterious and inexplicable energy what must depend upon a peculiar corpuscular arrangement"<sup>18</sup>.

Davy had obviously forgotten his own earlier adherence to this "doctrine of occult qualities" and one wonders what had caused him to change his mind. No chemist was working on the

problems of acidity in isolation and just as Gay-Lussac's study of organic compounds had led him to a new hypothesis, in the case of Davy it was the problem of the composition of diamonds which had influenced him. In a paper read to the Royal Society in February, 1814 Davy considered that the only plausible explanation of the physical difference between diamond and charcoal must be a difference in chemical composition<sup>19</sup> yet four months later, having failed to detect any such difference after repeated trials, he was driven to conclude that the difference must depend upon crystalline form related to their respective "corpusecular arrangements"<sup>20</sup>.

Thus in 1814 the world's two foremost chemists independently were driven towards a corpuscular arrangement view of chemical phenomena in quite different contexts. Gay-Lussac and Davy applied it in turn to explain the rapidly expanding group of acids.

To sum up, I have suggested in the paper a rather different interpretation of the history of theories of acidity than is provided by the traditional broad view of Lavoisier's oxygen being replaced by hydrogen as a principle of acidity. In what I see as the crucial period (1810-1816) there were, I think, three main theories of acidity and each was adopted successively both by Gay-Lussac and Davy. The first I call the constituent theory; acidity depends either on the presence of oxygen (Lavoisier) or of elements similar to oxygen (e.g. chlorine, Davy). The failure of this theory to include all acidic substances led to a second theory: According to this acidity does not depend upon any element or elements as such but rather on these elements reacting with other elements to form particular compounds. The third theory was based on the growing evidence that the properties of compounds depended not only on elements present, and their proportions but also on their arrangement. This theory has obvious implications for the whole of chemical theory and particularly for organic chemistry. As far as theories of acidity go

however, this development has been obscured by the introduction at the same time by Gay-Lussac of the new class of hydracids<sup>21</sup>. This enabled him to reconcile Lavoisier's oxygen theory of acidity with experimental evidence of acids devoid of oxygen, particularly hydrochloric and hydriodic acids. This was obviously the first step in the development of a fully-fledged hydrogen theory of acids, which is however another story<sup>22</sup>.

In this paper I have drawn attention to the alternatives of a chemical and a physical theory of acidity. It was not only Dalton but also Gay-Lussac and Davy who reached back to the seventeenth-century for a corpuscular theory in order to account for new phenomena.

#### NOTES

1. Memoires de l'Academie Royale des Sciences. Paris, 1787, 159.
2. Annales de chimie, ii (1789), 68.
3. Ibid., XXV (1798), 237.
4. "l'oxygene donne l'acidite a un grand nombre de substances". Op.cit., vol.ii, p.8.
5. Journal de physique, LXX (1810), 262-263.
6. Davy, Researches... concerning Nitrous Oxide. 1800, p.272.
7. Davy, Collected Works. London, 1839-1840, vol.V, p.297.
8. Annales de chimie, ii (1789), 68-69.
9. Memoire sur l'iode, Annales de chimie, xci (1814).
10. Davy, Works, vol.V, p.98.
11. Appendix to 1814 memoir on iodine trans. Annals of Philosophy vi (1815), 187.
12. Davy, Works, vol.V, p.456.
13. Ibid., p.508.
14. Annales de chimie, xci (1814), 149 n.
15. Annales de chimie et de physique, ii (1816) 130.
16. In 1816 Gay-Lussac was still undecided between a theory of 'acidifying principles' and one of corpuscular arrangement. - Ibid., i (1816) 166.



17. Annales de chimie, xci (1814), 149 n.
18. Davy, Works, vol.v, p.515. Davy had now come to the conclusion that: "it is impossible to infer what will be the qualities of a compound from the qualities of the constituents".
19. Ibid., vol.V, p.436.
20. Ibid., vol.V, p.489.
21. "Ces divers acides pourraient etre designes par le nom d'hydracides" Annales de chimie, XCI (1814), 148.
22. In 1815 Dulong grouped together Gay-Lussac's hydracids with the other acids but unfortunately never took the work far enough to publish a paper on it. Cuvier writes "il fait entrer sous les memes lois non seulement les acides ordinaires, mais encore les hydracides" Memoires de l'Institut, Classe Math. Phys., 1813, 14, 15 (1918), p.CC.

David N.Knight (Great Britain)  
 SYNTHESIS OF QUALITIES IN NINETEENTH-CENTURY  
 CHEMISTRY

In Book XIII of his Philosophy of the Inductive Sciences William Whewell discussed the place of the sciences in a general intellectual education. Natural philosophy and mathematics - especially geometry - had an important place in his scheme, for through them clarity would be given to our conceptions of space, number, and force; and moreover they would provide strenuous exercise for the mind, increasing its strength and activity. The capacity for exact thought could only be acquired through the labour of close thinking; and natural philosophy was an excellent discipline. But there were dangers in the uncontrolled use of the deductive method, as Whewell had pointed out in his criticism of Laplace's atomism and cosmology; natural history was an important corrective for such habits of thought, leading us to look at things rather than books and not to take defini-

74

tions too seriously. Natural philosophy and natural history could therefore profitably be studied by everybody; but chemistry was still incoherent and could not "with any advantage, form a portion of the general intellectual education". Sir John Herschel had likewise commented upon the lack of an adequate theory in chemistry; and for Augustus Comte the subject was an erudition rather than a science. To those trained in the rigorous disciplines of mathematics and natural philosophy, chemistry must have seemed a mass of illrelated facts and manipulative techniques; and this impression accords with a cursory view of the multi-volume Systems of Chemistry of the early nineteenth century<sup>1</sup>

Hewell's remarks were written in the 1840's; by then chemistry had perhaps passed the peak of its popularity. About 1800 very large audiences indeed had flocked to hear chemical lectures; and the science had aroused the passionate interest of - among others - Shelley and John Henry Newman. They were not excited by mere heaps of facts, however unexpected; and we can without difficulty find philosophers also who took a higher view of chemistry. Thus John Stuart Mill wrote of "that favourite of my boyhood, Thomson's System of Chemistry"; Schelling described the enthusiasm aroused by the study of "the most active phenomena of nature, such as electricity and chemical change", which had produced the view that the key to the explanation of all natural phenomena was to be found in chemistry; and Coleridge described chemistry as poetry substantiated. Schelling admitted the incoherence of chemical theory: "the more all explanation of nature has been reduced to chemistry, the more difficult chemists have found it to account for chemical phenomena"<sup>2</sup>. It was possible to make a virtue of this, seeing with Humphry Davy theories as artificial arrangements of facts; but what attracted philosophers to chemistry was not at this period usually its empirical nature. Rather it was that chemistry raised important general questions although it could not answer them satisfacto-

rily; its very incoherence could be seen as evidence of vitality and progress which contracted with the "well-established ideas" in those sciences which Whewell felt proper for a general education. What these general questions were can be seen from Whewell's book, where he discusses in Book V and VI the sciences depending upon polarity in general, and chemistry in particular.

Whewell believed that a science consisted of a clear Idea imposed upon numerous facts; for chemistry the Idea, which determines the philosopher's researches into the unknown, and gives us the form of knowledge even before we possess the matter", would be derived from the principle of polarity. Davy had introduced polarity into chemistry; his ideas had been general or even vague, and the attempt to give precision to them had led to the introduction of features which it was afterwards found necessary to abandon. These "superfluous and precarious parts" were gradually dropping off, and Faraday had concluded that "chemical synthesis and analysis must always be conceived as taking place in virtue of equal and opposite forces, by which the particles are united or separated". Further, the connexion of chemical, electrical, magnetic and optical polarities was "certain as a truth of experimental science"; and had often been a regulative principle for eminent scientists, giving their work "a character of generality and self-evidence which experience alone cannot bestow". Such principles needed to be tested clearly and decisively at every stage; and chemists had not yet brought complete consistency into their ideas of polarity<sup>3</sup>. Turning then to chemistry, the science of the composition of bodies, Whewell explored the question of chemical synthesis and argued that atomism cannot provide a satisfactory basis for chemistry.

The science had gone astray when in place of the "obscure and recondite" Idea of Elementary Composition man had chosen some idea more obvious, more luminous, or more familiar. The first

such error was the assumption that compounds derived their qualities by resemblance; they were not because they contained a hot element and so on. Whewell criticised this as "baseless and unphilosophical", remarking that "the common operations of chemistry give rise in almost every instance to products which bear no relation to the materiale employed". He does not say so, but this idea lies at the basis of Lavoisier's chemistry, in the doctrines of acidity and of heat; which had been in England and in Germany criticised as materialistic. Whewell also criticised the Newtonians' theory that attraction similar to that observed in the spheres of astronomy and mechanics was responsible for the phenomena of chemistry. These views had not helped anybody to explain or to classify; and until "some advance of this kind can be pointed out, we must necessarily consider the power which produces chemical combination as a peculiar principle, a special relation of the elements, not rightly expressed in mechanical terms"<sup>4</sup>.

Chemistry was the real not of attraction but of elective affinities. Whewell called attention to the comparison made by Boerhaave, and echoed by Dumas, of chemical combination and marriage; which "contains this truth that the two become one to most intents and purposes, and that the unit thus formed (the family) is not a mere juxtaposition of the component parts". He did not refer to Hegel, who in his Logic includes love and friendship under "chemism" and for whom chemistry marked the highest inorganic level on the way towards the self-stimulating and self-sustaining process of organism. For Hegel, the chemical process was a transmutation, a flux of accidents in which all properties change; only the organism can maintain its individuality. For Whewell, on the other hand, divorce is possible when marriage has taken place; he gives credit to Mayow for perceiving that elements are not destroyed on combination, but can be recovered from it. The conception of analysis and synthesis,

each supposing the possibility of the other, was for him the fundamental principle of chemical operations. Affinity must be elective and definite; if not, the world would be all "confusion and indefiniteness", whereas we know it to consist of bodies of different and distinguishable kinds<sup>5</sup>.

For Whewell, the ultimate particles of bodies are held together by powers which contain the reason for all their properties; "if these forces are not the cause of these peculiarities, what can be the cause?". Composition must determine properties; Davy was right to suppose that there must be some chemical difference between charcoal and diamond. Here Whewell differed from Davy's final view, that charcoal and diamond were chemically identical and that properties depended upon the powers or forces and not upon material components; indeed here Whewell seems perilously close to the view he had earlier condemned as "baseless and unphilosophical", that compounds derive their qualities by resemblance. Coleridge's opinion was very different; the "charm of chemistry; and the secret of the almost universal interest excited by its discoveries" was that it revealed the unity of principle through all the diversity of forms in the inorganic world similarly. Humboldt interrupted his reflections upon the plants of South America to remark that the "phenomena of vegetable chemistry, clearly prove that substances composed of identical elements, few in number and proportional in quantity, exhibit the most heterogeneous properties, on account of that particular mode of combination which corpuscular chemistry calls the arrangement of the particles"<sup>6</sup>.

Neither Whewell nor Coleridge could have accepted that juxtaposition or particles could give rise to chemical differences. They sought a dynamical framework, and in this they had various allies and followers down to the time of Ostwald at the beginning of the present century<sup>7</sup>. Chemistry did lack throughout the nineteenth century an adequate and generally accepted theory

of chemical synthesis. Nevertheless, chemical energetics and valence theory were gradually developed; chemistry was not incoherent unless one demanded to the most general questions. Manipulative ability was essential to the chemist as it was perhaps not to other scientists; the greatest chemists displayed rare ability to turn apparatus to new uses; and perhaps similarly to bend theories to suit their purposes, and to throw them out when their usefulness was over. Chemistry was not a neat deductive system to be contemplated; it did not lend itself happily for example to being treated as material for a Bridge-water Treatise proving the goodness of God. But if one wanted like Coleridge to find in the sciences "the exhilarating surprise and the pleasurable sting of curiosity" then one could have found it in the chemistry of Whewell's day and his judgement of its educational value seems harsh<sup>8</sup>.

#### Bibliography

1. W. Whewell, The Philosophy of the Inductive Sciences, 2nd ed., 2 vols. London, 1847, vol. II, p. 367. See also vol. I, p. 430; W. Whewell, Astronomy and General Physics, considered with reference to Natural Theology, 5th ed., London, 1836, p. 333 ff Herschel, Preliminary Discourse. London, 1830, p. 299-300.
2. J. S. Mill, Autobiography. London, 1924 (World's Classica ed.), p. 135; F. W. J. Schelling, On University Studies, tr. E. S. Morgan, ed. N. Guterman, Athens, Ohio, 1966, p. 86, 131; see my paper "The Physical Sciences and the Romantic Movement", History of Science, IX (1971), 54-75.
3. W. Whewell, Philosophy of the Inductive Sciences, vol. I, p. 367; 349, 354; 369.
4. W. Whewell, op. cit., p. 378, 379, 388. See also H. C. Gersted, The Soul in Nature, tr. L. and J. B. Horner. London, 1852, p. 318 on electricity as marking "the transition from mate-

rialistic to dynamic chemistry". See also A.Thackrey, Atoms and Powers, Cambridge Mass., 1970; R.E.Schofield, Mechanism and Materialism, Princeton, N.Y., 1970.

5. Whewell, op.cit., p.394, 395, 400. Hegel's Science of Logic, tr. A.V. Miller, London, 1969, p.727-733; Hegel's Philosophy of Nature, tr. M.J. Petry, 5 vols. London, 1971, vol. II, p.215, 219; another translation, by A.V. Miller, Oxford, 1970, p.266, 270.
6. Whewell, op.cit., p.401; S.T. Coleridge, The Friend, ed. B. Rooke, 2 vols. London, 1969, p.470-1; A. von Humboldt, Personal Narrative of Travels to the Equinoctial Regions of America, tr. T. Ross, 3 vols. London, 1852, vol. I, p.215; R. Siegfried, "Sir Humphry Davy . on the Diamond", Isis, LVIII (1966) 325-335.
7. On atomism, see W.L. Scott, The Conflict between Atomism and Conservation Theory, 1644 to 1860. London, 1970; T.L. Hankins, Jean d'Alembert, Oxford, 1970, esp. p.172 ff; D.M. Knight (ed.) Classical Scientific Papers, Chemistry, London, 1968; 2nd Series, 1970.
8. M. Faraday, Chemical Manipulation, London, 1827; reprint, London, in press. W.R. Nitske, The Life of William Conrad Rontgen, Tucson, Arizona, 1971. In the Bridgewater Treatises, Chemistry was treated uncomfortably by William Prout along with Meteorology and the Function of Digestion; W. Prout, Bridgewater Treatise, 2nd ed., London, 1834. Coleridge op.cit., p.471.

Jean-Claude Guéden (Canada)

LE LIEU DE LA CHIMIE DANS L'ENCYCLOPÉDIE DE DIDEROT

Si l'Encyclopedie a fait récemment l'objet d'etudes generales tres serieuses et tres poussees (1), les etudes qui se concentrent sur un aspect particulier de cette meme Encyclopedie sont encore relativement rares. La chimie n'echappe pas a cet etat

de faits, en dépit de deux articles qui furent publiés lors du deuxième centenaire de cette grande entreprise (2).

Une étude de ce genre présente pourtant de nombreux avantages. On peut déjà souligner que la chimie qui va être exposée dans une œuvre collective comme l'Encyclopédie sera, elle-même, l'aboutissement d'efforts collectifs. Par cela même, les divergences et les accords de la façon de penser d'une époque historique seront mieux éclairés que par l'étude, plus classique il est vrai, d'une personnalité ou d'un concept donné. On peut ensuite remarquer que toute entreprise encyclopédique vise d'une façon ou d'une autre à fixer les connaissances d'une période. C'est, si l'on veut, le jugement d'un âge par lui-même: l'historien peut alors mieux éviter le traquenard qui nous guette tous en histoire des sciences, la projection des idées contemporaines sur le passé.

Cela dit, il est clair que je ne peux guère, pendant les quelques minutes qui me sont allouées, faire une description complète de la chimie de l'Encyclopédie (3), aussi me limiterai-je simplement à un aspect particulier de cette question. Je vais donc tenter de tracer à grands traits l'espace où se loge cette œuvre théorique qui se cache derrière le mot de chimie.

Ce lieu se trouve forcément à l'intersection de deux grands axes. Il y a, d'un côté, une histoire, ou diachronie, pour reprendre un mot à la mode; de l'autre, on découvre une classification des sciences ou synchronie.

Où en était la chimie d'après les encyclopédistes? Deux indices peuvent nous guider à cet égard: il y a d'abord l'attitude des encyclopédistes en face de l'alchimie et puis on retrouve empiriquement, par la lecture des textes, la répétition d'une opposition de termes: chimie moderne et chimie ancienne.

L'alchimie, c'est à la fois aléatoire et tentation. Ainsi on lit: "Dire que l'Alchimie n'est qu'une science de visionnaires, et que tous les Alchimistes sont des fous ou des imposteurs,



c'est porter un jugement injuste d'une science réelle à laquelle des gens sages et de probité peuvent s'appliquer: mais aussi il faut se garantir d'une espèce de fanatisme dont sont particulièrement susceptibles ceux qui s'y livrent sans discernement..."(4)

Mais en quoi réside cette tentation? D'abord en ce que, dit-on, c'est "la chimie la plus subtile..." (5). Il y a donc continuité entre les deux sciences au niveau de la théorie. De plus "Il se peut aussi que la chimie ait... été portée à un si haut point de perfection, qu'elle ait pu faire des choses que nous ne pouvons faire aujourd'hui, et que nous ne comprenons pas comment il serait possible que l'on exécutât" (6).

L'histoire recèle donc peut-être des trésors cachés que l'alchimie possède et sans lesquels la chimie voit ses progrès retardés (7), et là se trouve bien le nœud de la question.

Cette idéologie du progrès qui transparait dans toute l'Encyclopédie fait donc un détour par l'antiquité chez les chimistes: dans l'ancienne querelle entre les anciens et les modernes, on voit donc que les chimistes prennent le côté de ceux-là.

Mais ces anciens, paradoxalement, s'octroient le titre de modernes et s'opposent fermement à une chimie ancienne qu'il va nous falloir définir.

De leur point de vue, ce qui caractérise la chimie moderne, c'est son mode opératoire fondamental qui n'est plus le feu, mais l'analyse menstruelle. "On analyse par combinaison, par précipitation, par extraction, par intermède: c'est ainsi que les chimistes modernes appellent la voie de procéder à l'examen chimique des corps, en séparant par ordre leurs principes constitutifs par le moyen de la dissolution partielle et successive" (8).

C'est l'introduction de l'analyse menstruelle (9) qui a fait progresser ce champ de connaissances que l'on appelle la chimie. Par conséquent, on peut facilement s'opposer à cette vieille chimie qui se limitait au feu de façon dogmatique. Peu importait aux encyclopédistes que l'analyse menstruelle ne fut pas si mo-

derne (10), ce qui compte c'est la prise de conscience d'une situation qui permet de se définir par rapport et par opposition au passé (11). Nous pouvons donc conclure cette première partie en rappelant que l'encyclopediste se voyait précédé d'une chimie-alchimie antique, potentiellement de grande valeur, et d'une chimie ancienne à laquelle il s'oppose et par rapport à laquelle il mesure ses progrès.

Reste à reconnaître maintenant la place de la chimie par rapport aux autres sciences ou, si l'on préfère le corollaire de cette question, par quelle méthode et en quel objet la chimie trouve-t-elle sa spécificité?

Il faut tout d'abord bien mettre en relief le côté "impérialiste" de la physique au dix-huitième siècle.

Vers la fin du siècle, Sigaud de la Fond définira la physique comme étant "... à proprement parler, la science des corps. Son objet est de déterminer leur nature, leurs propriétés, les lois auxquelles ils sont soumis, les effets qu'ils produisent, et de rendre, en un mot, raison de tous les phénomènes naturels" (12).

Une définition de ce genre englobe naturellement toute la chimie, ce que Sigaud de la Fond accepte avec une belle logique, (13) et c'est contre cette prétention de la physique que l'Encyclopedie réagit: d'une part elle rejette la philosophie corpusculaire d'un Boyle (14), d'autre part, elle refuse l'extension de l'attraction newtonienne aux phénomènes de la chimie (15). Elle refuse la matière homogène, c'est une conséquence nécessaire du concept de l'attraction universelle, et la loi d'attraction elle-même pour leur substituer respectivement une matière hétérogène (16) et le couple chaleur-rapport (17).

Cette véhémence réaction contre le monopole prétendu de la physique, quelle qu'elle soit, entraîna un déplacement de l'objet de la chimie par rapport à celui de la physique. La matière chimique est différente de la matière physique, et par là, la

chimie peut s'eriger en science independante. Il serait aise de montrer, si nous en avons le temps, qu'il en fut de meme pour la methode.

Une autre consequence, plus subtile celle-la, derive aussi de ce deplacement. En effet, en s'opposant a la physique, la chimie se definit et n'a donc plus besoin de s'opposer a l'alchimie comme le faisait un Lemery. Bien au contraire la chimie peut alors se retourner vers cette alchimie mysterieuse et trouver en elle l'inspiration de sa specificite et de son independance vis a vis de la physique. C'est dans ce sens, et non a cause d'un pretendu romantisme (17) de Jacobin que Venel appelle de tous ses voeux un nouveau Paracelse: comme l'ancien docteur, il rejettera les traditions, cette fois physiques, pour etablir la chimie sur ses bases propres.

Quel nom peut-on donner a cette chimie contestataire? Je propose de l'appeler chimie rouellienne, et ceci pour plusieurs raisons. D'abord un grand nombre des collaborateurs chimistes de l'Encyclopedie ont ete des disciples de Rouelle. Mais, et de facon plus decisive, de Ratte lui-meme analysait l'attitude de Venel de la facon suivante: "Un point, qui dans cet article (chimie) parait lui tenir infiniment a coeur, est une espece de partage qu'il pretend faire entre la physique et la chimie en assignant a l'une et a l'autre des objets separes... Tout ce systeme de division porte uniquement sur l'idee restreinte que M.Venel, apres M.Rouelle (je souligne), s'etait faite de la physique..." (18) on retrouve cette these dans le cours de chimie de Rouelle tel qu'il subsisten en un certain nombre de manuscrits.

Je distingue, aussi la chimie encyclopedique de la chimie stahlienne (19) parce que les encyclopedistes, tout en reconnaissant volontiers l'importance de Stahl, ne se privent pas de le critiquer quand il le faut (20) ou de montrer qu'ils ont bien progresse par rapport a ses travaux.

En appelant cette chimie, chimie rouellienne, on evite donc de la presenter comme une chimie imitatrice et sans originalite et on met en evidence le role tres important joue par l'ecole de Rouelle dans l'histoire de la chimie francaise pendant que l'Encyclopedie paraissait.

#### NOTES

- (1) Je pense en particulier aux travaux de MM. PROUST, LOUGH et SCHWAB.
- (2) On trouvera ces articles de MM. DAUMAS et PLANTEPOL respectivement dans la Revue d'histoire des sciences et les Annales de l'Universite de Paris.
- (3) C'est la le but d'une these sur laquelle je travaille actuellement.
- (4) Article Alchimie, Encyclopedie, I, p.249 b.
- (5) Alchimie, I, p.248 b.
- (6) Alchimie, I, p.249 a.
- (7) Alchimie, I, p.249 a.
- (8) Article Menstruelle, analyse, Encyclopedie, X, p.342 b.
- (9) On peut remarquer, en passant, que l'analyse menstruelle ne s'oppose pas a l'analyse par le feu, mais l'englobe plutot, puisque le feu n'est qu'un menstrue particulierement efficace, peut-etre le plus efficace, suivant l'opinion des auteurs du temps.
- (10) Ce que M. Larry Holmes soulignait dans une conversation que nous avons eue recemment.
- (11) Il s'agit d'un passe relativement proche: la chimie francaise de 1750 s'oppose a celle de Nicolas Lemery, comme celle de Lemery s'oppose aux paracelsiens, et suivant la meme opposition entre une "chimie moderne" et une "chimie ancienne".
- (12) Article Physique, Dictionnaire de Physique, Sigaud de la Fond (Paris, 1781)

- (13) Article Chymie, ibid. "Lune des plus importantes parties de la physique qui nous apprend a decouvrir la nature et les proprietes des corps par leurs analyses et combinaisons".
- (14) Article Chymie, Encyclopedie, III, p.435 a-b.  
Article Mixte, Encyclopedie, X, p.586 a.
- (15) Article Precipitation, Encyclopedie, XIII, p.271 b.  
Article Gravitation, Encyclopedie, VII, p.872 a.
- (16) Article Miscibilite, Encyclopedie, X, p.574 b.  
Article Mixte, Encyclopedie, X, p.585 b - 586 a.  
Article Principes, Encyclopedie, XIII, p.376 a. M.Thackray, dans son livre recent intitule "Atoms and Powers" (Harvard, 1970), a mis en valeur le caractere d'obstacle que la physique newtonienne presentait au moins implicitement a l'elaboration du concept d'element chimique.
- (17) These soutenue en particulier par M. Gillispie.  
Voir son article dans Critical problems in the History of Science, M.Glaggett, editeur (University of Wisconsin Press)
- (18) Assemblee publique de la Societe royale des Sciences (Montpellier, Jean Martel, 1776), p.76.
- (19) Mademoiselle Rappaport, au contraire, souligne l'identite profonde entre la chimie de Rouelle et celle de Stahl dans ses deux articles bien connus qui parurent dans Chymia.
- (20) Voir par exemple, l'article Nitre, Encyclopedie, XI, 155a-b.

A.M. Duncan (Great Britain)

WAS HEAT A CHEMICAL IN THE EIGHTEENTH CENTURY?

The obvious response to the question, 'Was heat a chemical in the eighteenth century?' is that it is a meaningless question, because the distinction between chemical substances and such measurable but insubstantial quantities as heat or energy or electric charge had not yet been made clear. The point of asking the question, then, is to show that as chemists' concepts of

what precisely was to be counted as a chemical substance matured during the century, so the position of heat became more and more of an anomaly. Occasionally a chemist would face up to the difficulty, but more often it was found possible to avoid it because right to the end of the century there was some vagueness over the list of chemical elements and compounds, and because if the ambiguity over the nature of heat had been removed difficulties would have been raised elsewhere.

At the beginning of the century it was still quite normal to use either the ancient Aristotelean notion of elements, according to which although the elements Earth, Air, Fire and Water were substantial they were interconvertible, so that there was no reason to suppose that the weight of one element going into a reaction would be the same as that emerging. It was also quite normal to use the three principles, Salt, Sulphur and Mercury. However, it was often not clear whether these principles were unchangeable substances of constant weight, so that the theory meant that the compounds handled in the laboratory were actually made up of such materials and nothing else and could be analysed into them, or whether it meant that the principles were insubstantial essences which imparted properties to matter but were not to be thought of as actually constituting matter.

Interconvertible elements or insubstantial principles were of little use to the practising chemist, who wanted to know what substances were actually made up of. Increasingly chemists tried to think of reactions as a change of partnership between substances which were themselves unchanged, and even to think in terms of the weights of the various substances involved. For interpreting reactions in this way the traditional notions of elements or principles was of little use. Many chemists in the late seventeenth century and the early eighteenth century made their own selection from the names of the ancient elements and principles, sometimes adding Acid and Alkali, in an attempt to produce

a set of fundamental substances which was of practical use in interpreting observed reactions. For instance, G.E.Stahl, following J.J.Becher, said that all substances were composed of water and three sorts of earth, corresponding roughly to sulphur, mercury and salt air being another principles which seldom if ever entered into combination.

Nevertheless, such modifications of the traditional lists of principles were not enough to interpret laboratory results convincingly. Although in textbooks the chapter headings are often still the names of the old elements and principles, within the chapters we find that the substances spoken of are much more like the elements and radicals which are today recognized as the basis of inorganic chemistry. Earth becomes earths, and within the phlogiston theory the metals are compounds of such earths with phlogiston and thus accommodated within the conventional frame-work. Acid and alkali become plural, and in the second half of the eighteenth century 'air' becomes 'different kinds of air'. If we want to see a list of what a conventional chemist thought of as being the basic materials of chemistry, as opposed to the official chapter headings, we have to look at the heads of the columns in their affinity tables. Affinity was thought of as a fundamental and characteristic property of all chemical substances, and it was natural to use this property to classify them in an age which looked especially for order and pattern.

As far as physics is concerned, there were at the beginning of the eighteenth century two main types of theory about the nature of heat. One was that heat meant the movement of particles of which matter was composed, and the other that it was some kind of substance. Early in the century some chemists - for instance, Stahl himself in his Opusculum Chymico-Physico-Medicum- accepted the former theory, that heat was the motion of the particles of a substance. However, the theory that heat was a substance gained ground. It was developed to some extent by Boerhaave, and the

work of Joseph Black made clear the distinction between what would now be called temperature and quantity of heat and made it possible to measure the quantity of heat in terms of the rise in temperature of water. The view that heat was the movement of invisibly small particles was embarrassing to chemists because it referred to what was in principle unobservable and was therefore speculative. On the other hand, the notion that such phenomena as heat, light and electricity were due to imponderable fluids appealed to them because such a mechanism seemed to be natural and to avoid unnecessary speculation. However, there was still plenty of room for differences of opinion about whether heat was the same substance as light or electricity or not, and about whether it was a simple substance or a compound. Also it might or might not be the same as Fire. For instance Bergman in his Dissertation on Elective Attractions gives a list of possible views on the nature of fire, which he regards as the action of heat when increased to a certain level. Rejecting the view that it is the motion of particles, he gives as the chief current opinions (1) that fire is the same substance as light, which when it enters into chemical combination becomes phlogiston. Superficially at least this would explain what happens when something burns, but Bergman rejects it because phlogiston had been shown to be the same as inflammable air (that is, in modern terms hydrogen); (2) that elementary fire is quite distinct from phlogiston, the one expelling the other from chemical combination; (3) that heat is a compound of phlogiston and vital air. This theory, which Bergman favoured, would explain the removal of free oxygen from the atmosphere on combustion, where as the contraction in volume of an enclosed body of air when something burns in it may still be explained by supposing that the heat formed passes through the enclosing vessel or is absorbed. Absorption would account for the burnt substance's increase in weight. Later Bergman mentions the theory of the Irish chemist Kirman, whom he apparently counts



as English, that vital air (i.e. what was later called oxygen) and phlogiston combined to form carbonic acid. As the reasons why the differences in specific heat of substances are not proportional to the differences in specific gravity Bergman gives the variations in the attraction of the substances for heat and in the surface area of their particles.

Thus the theory that heat was a definite substance could be used to explain some of the important phenomena of chemistry. If then, heat was a definite substance, we should expect to see chemist attributing certain characteristics to it. First, as the tendency to think in terms of weight grew during the century we should expect to see attempts to weigh heat. Secondly, we should expect to see heat included in lists of substances such as the headings of sections of textbooks or the columns of affinity tables. Thirdly, we should expect to find attempts to estimate the strength of its affinity or chemical attraction and consequently to place it in affinity tables. Fourthly, we should expect to see a search for some chemical properties of heat other than the tendency to make things hot.

As is well known, various experiments were carried out during the eighteenth century to determine whether heat had weight. Boerhaave, for instance, found that lumps of iron and of copper weighed the same when they were hot as when they were cold. Buffon, on the other hand, claimed to detect a slight loss of weight on cooling a white hot mass of iron. Roebuck, Whitehurst and Fordyce were unable to confirm Buffon's conclusion, and Black believed that heat had no weight. In 1799 Rumford published an even more thorough investigation of the possibility that heat had weight, from which he also concluded that it had not. However, the question is not very much considered in textbooks of chemistry in the later part of the century.

Turning to lists of chemical substances, if we look at the headings in textbooks we find that although in an introductory section dealing in a theoretical way with the principles or ele-

ments it is common to include Fire, when it comes to the part of the book which deals with actual practice these fundamental principles tend to be left out of account, and Fire does not get mentioned among the substances actually taking part in reactions. Fourcroy, indeed, in his Elemens d'Histoire Naturelle et de Chimie makes it clear that heat is a chemical agent, which is evidently not the same thing as an ordinary substance.

It was common enough to explain phenomena as being due to the attraction of heat, and so one might expect heat to be regularly included in affinity tables. However, out of twenty-five independent affinity tables of one kind or another which I have studied, only one, the second and enlarged version published in 1783 of Bergman's Table of Elective Attractions, includes heat. A few tables include Fire or Matter of Fire, and a table accompanying manuscript notes of Black's lectures includes Flame at one point. Lavoisier, whose famous table of Simple Substances owes much to Bergman's Table and includes Calorique or Heat, does not give a table of the affinities of Heat as he does for many of the other substances in his list of simple substances. Yet Earth, Water, Phlogiston, and later on various kinds of Air, are common in affinity tables.

Bergman does tend to carry current lines of thought through to their conclusions more thoroughly than his contemporaries. For instance, he does calculate the actual weight of phlogiston occurring in various metals. It was typically honest of him to face up to the question of whether or not heat should be included in the classification. However, even he is not consistent. The division of his table into separate sections for reactions in the wet way and the dry way, that is at low and high temperatures, which is its chief point of novelty, implies that heat plays a different role from that of an ordinary chemical substance; and the table of diagrams of reactions involving three or four substances shows heat not as an ordinary substance but in the midd-

le of diagrams showing reactions in the dry was as an accompanying circumstance rather than as taking part.

As for the fourth point, it is very hard indeed to find any examples of chemists even enquiring whether heat has any other chemical properties apart from its obvious physical properties. We must conclude, then, that although most eighteenth century chemists favoured the view that heat was a substance, they continued to think of it as a vague principle and did not make their concept of it more precise and more operational as they did for other substances. Indeed, the contrast with heat brings out more clearly the changes in attitudes to other substances. It remains only to ask why this difference in the concept of heat was retained. The answer is largely no doubt that without formulating it to themselves or putting it into words chemists just did not think of heat as being answer must also be that sense. However, part of the answer must also be that the problems involved in treating heat as an ordinary substance, such as that of its weight and its place in an affinity table, were a strong deterrent.

Karl Hufbauer (USA)

EXTRASCIENTIFIC FACTORS IN THE ANTIPHLOGISTIC  
REVOLUTION IN GERMANY

Early historians of the antiphlogistic revolution in Germany generally portrayed it as the victorious struggle of Lavoisier's truth-seeking German allies against his nationalistic enemies. This interpretation was effectively challenged in the late nineteenth century by Kahlbaum. He established that not only the German friends of Lavoisier's theory but also its foes had scientific grounds for their positions. However, in his zeal to uphold the integrity of German science, Kahlbaum overlooked half the story. Much evidence indicates that the controversialists on both sides were motivated by extrascientific, as well

as scientific, considerations. Today, I will briefly describe the antiphlogistic revolution in Germany, then illuminate the role of extrascientific factors on both sides of this controversy, and finally, suggest the relevance of my findings to our understanding of scientific revolutions.

Though Lavoisier had long been hoping to revolutionize chemistry, it was not until 1783 that he formulated the complete theory which enabled him to do so. During the next two years he converted several French physicists and chemists to his views. Emboldened by his success, Lavoisier denounced phlogiston in mid-1785 as a "hypothetical being, a gratuitous assumption". The news soon spread through Europe, and by 1787 all serious German chemists realized that Lavoisier was championing an antiphlogistic system. However, very few took his views seriously before mid-1789. Then, his Traite became available and the first German converts came forth, making it obvious that Lavoisier posed a serious threat to traditional ways of thinking about chemical phenomena. During the next three years the vast majority of German chemists remained loyal to phlogiston. Their main spokesmen were Weigleb, Westrumb, Crell (editor of the Chemische Annalen), and Gren (editor of the Journal der Physik). Despite the efforts of these men, a growing sect of German antiphlogistonists emerged. In the Hapsburg towns of Vienna, Shemnitz, and Prague the theory quickly triumphed. In northern Germany it made much slower progress. Still, by the summer of 1792 Klaproth, Hermbstadt, Girtanner, Link and several prominent friends of chemistry had sided with Lavoisier. The stage was set for the often-bitter debate over the composition of mercuric oxide which ran from that summer to the spring of 1793. During this debate, Hermbstadt, Klaproth, and their allies discredited Westrumb, Gren, and other critics of Lavoisier's accuracy. This was the revolution's turning point. From mid-1793 German phlogistonist acknowledged that they were now the ones

struggling against the prevailing view. And from 1795 more and more defenders of phlogiston, though they might continue fighting Lavoisier's theory in scholarly publications, taught their courses and published their texts according to the antiphlogestic system. Thus, six years after its beginning in 1789, and two years after reaching its turning point in 1793, the German antiphlogistic revolution was essentially complete in 1795.

What considerations, in addition to scientific concerns about possible shortcomings in Lavoisier's theory, motivated opposition to his new system? Particularly important was the cultural nationalism which permeated the German world of learning, including the German chemical community. Initially, German chemists regarded Lavoisier's theory as just another French fad. This anti-French bias was explained by the physicist Lichtenberg in 1794 when he observed that he and others had "received the new theory with doubt and even some contempt" because "France is not the country from which the German expects enduring scientific principles. Shortlived brilliance... (characterizes) this people's smallest and largest productions, their pocket watches and their philosophical systems..."<sup>2</sup> Nationalism also found expression in patriotic allegiance to the concept of phlogiston. In late 1789, for example, Gren claimed that his version of the phlogiston theory had "rescued the German Stahlian theory of chemistry". Soon afterwards Crell wrote a friend that Westrumb's recent work with chlorine provided "a new support for our phlogiston which the French want to steal from us".

Besides cultural nationalism, scientific conservatism -- an understandable preference for old ways of thinking -- apparently helped motivate opposition to Lavoisier. For instance, Achard wrote Crell in 1790 that although Lavoisier's was the "most clever theory" in circulation, he preferred "the old doctrine of phlogiston". Again, in 1791 Crell opposed antiphlogistic chemical terminology on the grounds that young chemists could

not dispense with the work of their predecessors. Thus, the loyalty of some older chemists to phlogiston was probably strengthened by predisposition for the ideas of their youth and fear that their life work would fall into oblivion.

Finally, a desire to conform to the prevailing creed in the German chemical community seems to have induced many German chemists, especially minor ones, to remain phlogistonists until after the tide turned in 1793. The best evidence for this motive comes from anxious comments of early antiphlogistonists. In 1790 J.A.Scherer said it took "courage" to combat "Stahl's doctrine of phlogiston on German soil". Again, in 1791 Hermbstadt still presented both theories in his new text because it would be "impertinent" to do otherwise. That same year Humboldt sounded out a friend about Gren's possible "anger" at his conversion to Lavoisier's theory. In sum, German phlogistonists apparently took their positions not only for scientific reasons but also out of nationalism, conservatism, and a desire to conform to the prevailing view among German chemists.

Like the German phlogistonists, the German antiphlogistonists were also influenced by extrascientific factors. At any rate, it seems impossible to explain the German pattern of conversions solely on the assumption that the converts were guided only by their individual assessments of the contending systems. Why did the antiphlogistic theory triumph among Hapsburg scientists as early as 1790? Why were so many of Protestant Germany's early converts either friends of chemistry or young chemists and so few experienced chemists? Such puzzles can be illuminated by taking account of various extrascientific influences.

In contrast to most German chemists, some early converts apparently regarded the theory's French origin favorably. For instance, in Berlin Hermbstadt's pupil Wolff claimed in 1790

that "if the new French discoveries can be completely confirmed our present chemical system will undergo a revolution just as important for the chemist and physicist as the French political revolution is for the friend of mankind"<sup>3</sup>. Similar pro-revolutionary sentiments were even stronger at this time in Hapsburg intellectual circles. Hence, some Hapsburg scientists may also have been influenced by respect for the French Revolution to adopt the revolutionary French chemistry.

Besides pro-French inclinations, a penchant for novelty may have attracted some early converts, especially the many in northern Germany who were under thirty, to Lavoisier's theory. At least Wiegleb feared in 1791 that "an excessive partiality for innovation" would soon lead someone to introduce the antiphlogistic nomenclature into Germany. Later that year, in fact, Girtanner published his "New Chemical Nomenclature for the German Language". Here, and generally in early anti-phlogistic works, the oft-used word "new" was usually given the sense of "modern" and "better". This usage reflects a deep-seated commitment to innovation which probably, as Wiegleb feared, redounded to the advantage of Lavoisier's new system.

Finally, most of the early converts were less susceptible to pressures within the German chemical community and consequently more open to local or international pressures favoring Lavoisier. Fourteen of the twenty-two known converts either did not intend to become chemists or were just getting into chemistry. These men had little attachment to the German chemical community and its traditions. Much the same was true of the five Hapsburg chemists among the early converts, for they had always stood on the community's outer edge. To some extent, it was also true of the chemist Girtanner, since he had frequently visited Paris. In short all the early converts but Hermbstadt and Klaproth were relatively free to break out of the orthodox phlogistic framework.

Summing up, neither Lavoisier's foes nor his friends in Germany were guided solely by the apparent scientific merits of the competing systems. They were variously influenced by nationalistic fervor or revolutionary sentiment, by fondness for old ways of thinking or zeal for new ones, and by greater or lesser commitment to the German Chemical community. However in failing to behave like ideal scientists, these men were probably responding in the way that scientists commonly respond to the unfamiliar stresses generated by revolutionary scientific change. As Professor Kuhn has suggested, scientists who are caught up in scientific revolutions have extreme difficulty communicating across the chasms which separate one conceptual framework or "paradigm" from another. This being the case, their decisions to remain loyal to one paradigm or to convert to another must often be influenced, as they were in the German antiphlogistic revolution, by extrascientific factors.

#### NOTES

<sup>1</sup> I have dealt with this problem at much greater length in my dissertation, "The Formation of the German Chemical Community (1700-1795)" (University of California at Berkeley, 1970), Part III. See it for the sources of all quotations without citations.

<sup>2</sup> J.C.P. Erxleben, Anfangsgrunde der Naturlehre (6th ed., edited by G.C. Lichtenberg, Frankfurt and Leipzig, 1794), p. XXII

<sup>3</sup> F.L. Schurer, Abhandlung vom Saurestoff... (translated by F. Wolff, Berlin, 1790), p. ix.



Irene Strube (DDR)

ÜBER CHEMIEHISTORISCHE WERTURTEILE UND MÖGLICHKEITEN  
IHRER OBJEKTIVIERUNG

Ich möchte aus Zeitgründen nicht, wie ursprünglich beabsichtigt, das Werk des deutschen Chemikers H. Kolbe in seinen Einzelheiten analysieren, um das Ergebnis mit den bisherigen Einschätzungen zu vergleichen. Ich möchte vielmehr gleich auf die unterschiedlichen Wertungen hinweisen, die sein Werk seitens der Wissenschaftshistoriker erfahren hat und möchte hieran ein paar allgemeine Überlegungen anknüpfen.

Zwei markante Beispiele unterschiedlicher Wertungen sind enthalten in der Geschichte der organischen Chemie von Hjelt und in dem sowjetischen Lehrbuch für Geschichte der Philosophie: Bei Hjelt heisst es:

"Eines der Hauptziele sowohl der Strukturchemie als auch der von Kolbe vertretenen Richtung wurde, einerseits vorhandene Isomeriefälle zu erklären, andererseits Prognosen für noch unbekannte aufzustellen. Der erste Erfolg... für Kolbe zu".

Die sowjetischen Autoren dagegen stellen nur Kolbes wütenden Angriffe gegen die Strukturchemie in den Vordergrund und kommen so zu dem Schluss:

"Vom Standpunkt des extremen Agnostizismus und des plumphen Empirismus trat H. Kolbe ... gegen die atomaren Strukturvorstellungen auf ... Kolbe bestritt die Bedeutung des theoretischen Denkens in der Wissenschaft".

Solche unterschiedlichen Wertungen und Einschätzungen sind in der Chemiegeschichte keine Seltenheit. Man begegnet ihnen nicht nur bei Kolbe sondern beispielsweise auch bei G.E. Stahl, bei J. Mayow oder sogar bei A.L. Lavoisier. So betrachten die einen die Phlogistentheorie Stahls als Fortschritt, andere bezeichnen sie als das schlimmste Hemmnis für die Entwicklung der Chemie im 18. Jahrhundert; die einen fei-

ern Lavoisier als Initiator einer Revolution in der Chemie, andere hingegen beschuldigen ihn des dauernden Plagiats und versuchen nachzuweisen, dass des eigentliche Verdienst für den Fortschritt der chemischen Erkenntnis J.Moyow, dem Vorläufer zukommt.

Diese und ähnliche unterschiedliche Wertungen und Einschätzungen möchte ich zum Anlass für meine prinzipiellen Überlegungen nehmen, an deren Anfang die Frage steht: Ist es überhaupt möglich, eine Darstellung der Geschichte der Chemie zu geben, die frei ist von subjektiven Ansichten des Historikers? Gibt es eine historische Darstellung, die ein chemiehistorisches Ereignis objektiv wertet und wenn ja, welches sind die objektiven Maßstäbe, an denen man die Bedeutung eines solchen Ereignisses messen und es richtig oder besser gerecht in seinen historischen Zusammenhang einbetten kann?

Eine Reihe von Historikern hat schon ähnliche Fragen aufgeworfen, so in der Chemiegeschichte z.S. V.I.Kusnezov oder A.J.Ihde mit seinem Artikel "Are there rules for writing history of chemistry?" U. s. nennt Ihde als wichtige Vorbedingungen: Gründlichste Kenntnis der Quellen, Vermeidung von Nationalismus und anderer "ismen" und die Wahrung von Objektivität.

Aber was heisst hier objektiv? Ich möchte unter objektiv in diesem gegebenen Zusammenhang verstehen, dass man ein chemiehistorisches Ereignis wertet in der Bedeutung, die ihm (objektiv) für die weitere Entwicklung der Chemie zukommt. Die Frage, die allerdings jetzt wieder entstanden ist und beantwortet werden muss ist, worin misst man den Beitrag, den ein bestimmtes Ereignis zur Entwicklung der Chemie geleistet hat?

Einige theoretische Grundkonzeptionen, die diese Frage beantworten könnten, sind von Wissenschaftshistorikern wie B.M.Kodrov oder T.S.Kuhn bereits erarbeitet worden.

Dennoch zeigen m. A. n. die oft noch sehr unterschiedlichen, manchmal diametral entgegengesetzten Einschätzungen, da

dass wir noch am Anfang mit diesen Bemühungen stehen. Viele Wissenschaftshistoriker helfen sich damit, dass sie alle chemiehistorischen Ereignisse in chronologischer Abfolge nach gewissen Sachgebieten und Personen geordnet aneinander gereiht darstellen, ohne zu werten und zu systematisieren, was aber bei der Fülle des Stoffes nicht länger möglich ist,

Ich habe in der Absicht, einen grösseren Abschnitt der Entwicklung der Chemie in einer nicht zu umfangreichen Arbeit darzustellen, nach solchen objektiven Kriterien gesucht, mit denen man den Beitrag eines beliebigen Chemikers zur Entwicklung der chemischen Wissenschaft messen und werten und nach denen man auch systematisieren kann und ich bin zu folgenden Überlegungen gekommen Wenn man sich die Entwicklung einer wissenschaftlichen Disziplin wie der Chemie vergegenwärtigen will, so muss man, nach gründlichster Kenntnis der Quellen zunächst einmal s.v. von allen Einzelheiten, Zufälligkeiten, gesellschaftlichen oder philosophischen Stimuli abschen und muss sich vergegenwärtigen, wie sich der Fortschritt der Erkenntnisse vollzogen hat. Es muss als Kernstück deutlich werden, wie sich die Erkenntnisse auf dem Gebiete der Chemie im Laufe der Jahrhunderte entwickelt haben, wie diese Erkenntnisse immer tiefer, immer richtiger geworden sind und werden, wie die objektive Realität immer besser wiedergespiegelt wird.

Ein Mass nun, mit dem man den Erkenntnisfortschritt in der Chemie messen kann, scheint mir die Entwicklung des chemischen Begriffsystems zu sein; denn das Begriffssystem der Chemie in einer bestimmten historischen Epoche zeigt ja an, inwieweit chemische Beobachtungen und Entdeckungen theoretisch verarbeitet, verallgemeinert und begrifflich wiedergespiegelt worden sind. Diesen Entwicklungsgang zentraler chemischer Begriffe sollte man m. M. n. in den Mittelpunkt der Darstellungen zur Geschichte der Chemie rücken, um hieran die Beiträge der einzelnen Wissenschaftler messen und werten zu können. Ich

100

meine dabei keine isolierte Entwicklungsgeschichte des Begriffs Atom oder Element z. B. sondern eine Darstellung des historischen Entwicklungsganges zentraler chemischer Begriffe in ihrem Zusammenhang untereinander und mit der gesamten Chemie; eine Untersuchung, die die Ursachen aufdeckt, wie und warum ein bestimmter Begriff nach Inhalt und Umfang durch welche Wissenschaftler, Entdeckungen, Methoden, gesellschaftliche Anlässe usw. verändert und weiterentwickelt wurde. Diese Darstellung muss, von dem Stand des objektiv vorhandenen Begriffssystems ausgehen beinhalten, wie die verschiedenen Wissenschaftler in einer bestimmten historischen Situation unter bestimmten gesellschaftlichen Bedingungen diese bestimmten historisch beschränkt. fixierten Begriffe durch neue Entdeckungen, Entdeckungen, Entwicklung neuer Verfahren, neuer Methoden und auch durch neue theoretische Abstraktionen weiterentwickelt haben. Meist ist die Entwicklung ja so vor sich gegangen, dass neue Entdeckungen gemacht wurden, die sich nicht zwanglos den alten theoretischen Ansichten unterordnen liessen; häufig wurden Zusatzhypothesen erdacht, um das alte Begriffssystem zu erhalten, bis eines Tages die Widersprüche und Unzulänglichkeiten so gross wurden, dass man das alte System über Bord werfen und durch eine neues ersetzen musste.

Ich möchte zum Schluss noch versuchen, die vorhin genannten Beispiele unterscheidlicher Wertungen zu betrachten aus der Sicht einer solchen Darstellung, die nicht die Persönlichkeiten sondern das vorhandene Begriffssystem mit seinen Entwicklungstendenzen in den Vordergrund stellt.

Zum Problemkreis Lavoisier, Mayow, Stahl: Die historische Aufgabe, die auf dem Gebiet des Logischen während dem 18. Jahrhunderts vor den Chemikern stand war n. A. n. die Notwendigkeit, Inhalt und Umfang des Begriffes, Element weiterentwicklung, durch Bewein die Stoffe zu ermitteln, die der Definition des Begriffes Element als einfache, ungemischte Stoffe

entsprachen. Diese Beweisführung hat Lavoisier geliefert, indem er die wichtigste Erkenntnis Stahls, die Umkehrbarkeit und gegenseitige Bedingtheit von Oxydation und Reduktion anwandte, um am Beispiel der "Verkalkung" und "Wiederbelebung" des Quecksilbers mittels der Waage zu demonstrieren und zu beweisen, welcher von beiden Stoffen der einfache ist. Lavoisier hat damit nur die Beweismöglichkeit ausgenutzt, die durch Stahls Phlogistentheorie erstmals geschaffen worden war; denn "Element" und "Verbindung" lassen sich ja immer nur korrelativ zueinander bestimmen und definieren. Mit Hilfe dieses Beweises aber konnte Lavoisier den Umfang dem Begriffes Element wie auch der von Verbindung neu bestimmen und auch eine Inhaltsverschärfung vornehmen. Damit ist die Leistung Lavoisiers in ihren Grundzügen genau bestimmt und auch die Leistungen Stahls oder Mayows lassen sich von dieser Warte her bestimmen. Ohne die Vor- und Zulieferarbeiten von Stahl, Priestley, Scheele, Cavendish, Mayow oder Lomonossov wären die Leistungen Lavoisiers nicht zu erbringen gewesen. Sie alle haben einenspezifischen Anteil an der tieferen Erkenntnis, der Weiterentwicklung der Chemie; ihre Arbeiten sind ein Teil dieses Ringens um den nach Inhalt und Umfang neu zu bestimmenden Begriff Element bzw. Verbindung.

Ähnlich liegen die Dinge m. M. n. bei H. Kolbe. Hier lag eine im Logischen zu vollziehende Aufgabe bei der Vertiefung des Begriffsinhaltes von "Verbindung". Der damalige theoretische Stand drängte zu der Erkenntnis, dass die Eigenschaften der organisch-chemischen Verbindungen von der gegenseitigen Stellung und Lage der sie aufbauenden Atome abhängig sind und dafür war es notwendig, die Gesamtheit der Verbindung aufzulösen bis zu den einzelnen Atomen, deren gegenseitige Verknüpfung festzustellen, wie sie von Butlerov, Kekule und des Strukturchemikern vorgenommen und von Butlerov durch den neuen Begriff der chemischen Struktur widergespiegelt wurde. Kolbe

hat die Notwendigkeit dieser Aufgabe nicht erkannt und im Prinzip der Ganzheit, dem Systemscharakters bestimmter organischer Gruppierungen festgehalten, was sich später als durchaus richtig erwies, aber in der gegebenen Situation nicht weiterführte. Keinesfalls hat Kolbe die Bedeutung des theoretischen Denkens aber überhaupt geleugnet oder verkannt, was ja schon allein mit seinen guten theoretischen Prognosen in Widerspruch stehen würden. Seine Leistungen gruppieren sich m.M.n. ähnlich wie die von Priestley oder Scheels im obigen Beispiel um dieses Ringen um einen neuen, tieferen Molekülbegriff herum, ohne dass Kolbe selbst die neue theoretische Einsicht gewinnen konnte. Das aber wertet seine Leistungen nicht ab sondern stellt sie nur in den ihnen gebührenden entwicklungsgeschichtlichen Zusammenhang.

Robert P. Multhauf (USA)  
THE DISCOVERY OF BORAX

Borax is an old name for sodium tetraborate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), a substance unknown in the West and antiquity, but apparently known to the Hindus, under the name *sohaga*. It is listed as an alkali in the Susruta (5th century A.D.).<sup>1</sup> The name *bora* (*boraq*, *burraq*, etc.) appears in Arabic sources from about the 7th century,<sup>2</sup> and is discussed at some length in the 10th century writings of the celebrated *al-Rezi*.<sup>3</sup> To *al-Rezi*, borax was the name of a class of substances, namely, bread borax, goldsmith's borax, *natrun*, borax of *Zarawand*, *tincar*, and *buraq al gharb*. Bread borax consisted of small hard white pieces (crystals?) as did *natrun*, which was probably the familiar Egyptian *natron*, an impure natural soda. Goldsmith's borax resembles the efflorescence found on walls, as does borax of *Zarawand*, but the former is white, the latter, described as the best of the boraxes, reddish. *Tincar* is described by *al-Razi* as

"the artificial borax", somewhat obscurely, since it is made from "buraq", cooked with Qali salt (soda?) and buffalo milk. Finally, Stapleton has identified buraq al gharb as the gum of the willow or acacia tree.<sup>4</sup>

Here is an appropriate background for the confusing history of borax in Europe. Borax is normally crystalline, but not in all of its forms, some of which contain more complex borates and all of which, prior to the last century, were more or less impure. Soldering was long virtually its only use, which would seem to fit al-Razi's "goldsmith's borax", but any of his first four boraxes could have been our borax. Since he frequently refers elsewhere to the property of borax (without saying which one) of "softening" metals, it seems likely that he knew our borax. It becomes more likely when we consider the fact that borax appears regularly in European recipes for soldering from the time of the translation of al-Razi's work into Latin.<sup>5</sup>

A less effective soldering material had been used in European antiquity, nowely "chrysocolla" (literally, gold-glue), a material associated with copper mines which has been identified as copper carbonate.<sup>6</sup> While technologists of the Renaissance seem simply to have accepted the better soldering material, borax, without worrying about such questions, it was typical of scientific writers of the time that they occupied themselves at length in trying to identify borax with the ancient chrysocolla. The result was general confusion, it is example by the writings of George Agricola.<sup>7</sup>

The first extended account of the substance in a European source is perhaps that of Alessio Piemontese, in his Secreti of 1555. Alessio says that borax was anciently called chrysocolla, but that the ancient material was green, whereas what he calls "the true borax of our time", is white. This "true borax" was imported from Alexandria, for-

104

merly in little pieces like alum, but more recently as crude borax, a kind of grease containing little "pebbles", which the Venetians had recently learned how to refine. But then Alessio goes on to say that there is another kind of borax made from a kind of water found in gold, silver and copper mines, and made, as he has seen himself, by a lengthy treatment of this water with animal fat in a pit made in the ground.<sup>8</sup>

In the 17th century Europeans began to get reports on the sources of borax India and Persia, J.B. Tavernier, who made the first of six journeys to western Asia and India in 1631, found it for sale in the Indian ocean port of Surat, and traced it to nearby Abmabhad, but in 1638 Sir John Mandelslo reported from India that it came from "Purbet, towards Great Tartary".<sup>8</sup> There the question rested until in 1787 two correspondents, Mr. Blane and F.G. de Rovato wrote to the Royal Society of London from India that borax came from saline lakes in Tibet. They were soon reinforced by Robert Saunders' report, which actually came from Tibet, but the three were not in agreement in all particulars, and none of them had actually witnessed the production of borax. Blane and Rovato emphasized its "fatty" character, which Blane attributed to the source and Rovato to butter, in which he said the borax was packed to protect the crystals against disintegration on the long trip (on the backs of sheep) out of the mountains.<sup>10</sup>

Meanwhile a number of accounts of borax production in Persia had appeared. In 1732 C.J. Geoffroy quoted a German traveller named Naeglin to the effect that borax was produced in Persia by treating a water which drained from copper mines with a certain clay and animal fat, and similar accounts appeared in 1764, 1769 and 1792, at which time there were said to be two "factories", one in Persia



and the other, owned by a Russian, on the border of Georgia.<sup>11</sup> Scientific travellers in Persia, however, seem not to have noticed the material, nor did the general commercial literature list it as a product of that country.<sup>12</sup> Thus it seems clear that the name "borax" was applied to something very like chrysocolla, in Persia, as well as in Europe, long after the "true" borax was known.

Modern research has shown that boron minerals exist in nature in a worldwide belt of arid lands, including Persia (Iran), Tibet, California, the central Andes region, and Turkey, and that in these deposits borax (sodium tetraborate) is often a minor constituent in a mixture of more complex and insoluble borates. Hans Winklahner reported in 1899, among his mineral explorations in Persia, the discovery of "borax" deposits near Schär i Babek, Kerman province. The deposits, called by the natives gil i burrã, lay at depths of 1-1.5 meters under a surface marked by a vegetation peculiar to these sites. They had been worked for an indefinite period, the gil i burrã being mixed with soda made by burning the Kilia plant and the mixture being boiled in water. The necessity for this process stemmed from the fact that the deposits were primarily (69%) the difficultly soluble sodium calcium borate. Ulexite ( $\text{NaCa}_5\text{B}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Here, it would appear, was al-Razi's "artificial" borax, tincer. Winklehner gives the composition of the end product as 50% boron salts, 30% soda, and 20% water, and it seems likely that al-Razi's other boraxes were mixtures of the same kind. But the confusion and uncertainty about the origin and identity of Persian borax, notwithstanding this proof of its existence, suggests that it can never have been very significant commercially. Winklehner tried to "modernize" the process but apparently failed, as did another attempt made in the 1940's. It ap-

pears that, until the rise of borax industries in the West, virtually the whole of the world's supply came from Tibet.

But today borax is produced in all of the regions enumerated excepting Persia (Iran) and Tibet. Explorers' accounts of the late 19th and early 20th centuries record the demise of the Tibetan industry, under the competition first of artificial borax made from the Tuscan boric acid lagoons and then from California mineral deposits. This circumstance seems to reflect a transformation of the conditions requisite for "production". Whereas the world's consumption, prior to about 1820, was little more than could be carried out of Tibet on the backs of sheep, production in the 1950's averaged 600,000 tons per year. Modern science has solved the problem of extracting borax from the insoluble borate deposits. Political and economic considerations have replaced scientific and technical ones with the consequence of putting the original producers at a conclusive disadvantage. Another consideration, however, the probably exhaustion of this relatively scarce mineral, suggests that the history of borax in Tibet and Persia is not yet at an end.

#### N o t e s

1. P.C.Ray. A History of Hindu Chemistry (London, 1902), p.24. There is almost no agreement among authorities on the names given to borax in oriental countries. The most credible analysis seems to me that of Hermann von Schlagintweit, "Ueber das Auftreten von Bor-Verbindungen in Tibet", Sitzungsberichte der math.-phys. Cl. d.k.b. Akademie der Wissenschaften zu München, Vol.8, 1878, p.518.
2. In the Kitāb sirr al-haliqua. See R.P.Multhauf. The Origins of Chemistry (London: Oldbourne, 1966), p.126.

3. Notably in his Kitāb al-asrar. See H.R.Stapleton, R.P. Azo and M.Hidayet Hussain, "Chemistry in Iraq and Persia in the Tenth Century A.D.", "Memoirs of the Asiatic Society of Bengal", Vol.8, 1927, esp. pp.321-322; and Julius Ruske. "Al Razi's Buch Geheimnis der Deheimnisse", Quellen und Studien der Naturwissenschaften und der Medizin. 1937, Vol.6, pp.1-246, passim.
4. Stapleton, op.cit., p.247.
5. Particularly through the Book of Alums and Salts, inspired but not written by al-Razi. See Multhauf, op.cit., p.161.
6. See K.C.Bailey, The Elder Pliny's Chapters on Chemical Subjects (London, Arnold, 1929-32), Vol.1, pp.104-105, 205.
7. See Herbert Hoover's note in his edition of Agricola's De re metallica (London: Mining Magazine, 1912), p.560.
8. Secreti (Venice, 1555), pp.208-213 (a reffinare et rifare la borace).
9. Ravernier. Travels la India (London, 1889), Vol.2, p.16. Mandelso, Voyages fait de Perse aux Indes oriental (Amsterdam, 1727), p.202.
10. Blane. "Some particulars relative to the production of borax", "Philosophical Transactions" of the Royal Society of London, 1787, Vol.77, pp.297-303. Rovsto, "Letter... concerning some observations relative to borax", "Ibid.", pp.301-304 and 471-473. Saunders, "Observations zur l'origin du tincal ou borax", Annales de chimie, 1789, Vol.2, pp.299-301.
11. Geoffroy, "Nouvelles experiences sur le borax", Histoire et Mémoires de l'Académie des Sciences (Paris), 1732, Mem., pp.198-418. J.C.Valmont de Bomare, Dictionnaire raisonnée universelle d'histoire naturelle, 4th ed. (Lyon, 1791), art. "borax" (dated 1766). Henry Dray,

"Kurze Abhandlung von Borax", Berlinisches Magazin.  
1769, Vol4, pp.21-28. Hermann (of Catherineburg), let-  
ters to Lorenz Crell, in Chemische Annalen. 1791,  
Vol.2, pp.232-233.

12. An extensive, although presumably not exhaustive, search of the mineralogical and commercial literature up to 1900 has failed to turn up a significant reference to borax in Persia, except by Winklehner, whose observations are dealt with below.

L. Jeniček, F. Wald (ČSSR)

UN CHAPITRE DE LA LUTTE CONTRE LE PRINCIPE  
DU TRAVAIL MAXIMUM

Autour de l'année 1870 tous les chimistes partageaient l'opinion de Thomsen et de Berthelot que la loi de conservation de l'énergie permettait la compréhension totale de tous les phénomènes chimiques. La période du règne absolu du Principe du travail maximum commençait à sombrir en Europe à partir de la publication des travaux fondamentaux de Van Hoff et de Helmholtz après 1880.

Tout le développement jusqu'à l'année 1889 a été passé en revue par F. Wald qui à ce temps là était par son métier chef du laboratoire de la chimie analytique des usines sidérurgiques à Kladno non loin de Prague et par ses intérêts scientifiques un thermodynamicien érudit qui publiait ses travaux en Zeitschrift für physikalische Chemie à partir de 1887. Il était en correspondance fréquente avec le fondateur de ce journal Wilhelm Ostwald. L'autorité qu'il avait rapidement gagnée lui a permis de publier en 1889 un petit ouvrage "Énergie et ses dégradations" (1) dont nous citons: ... Une part d'idées de Thomsen et de Berthelot a été tout à fait heureuse et juste en particulier l'idée que c'est la réaction avec le plus grand dégagement possible de chaleur qui a lieu. Seulement la suppo-

sition suivante que tout l'énergie chimique équivaut au travail mécanique n'a pas été heureusement choisie et a conduit à des fausses conséquences. En réalité Berthelot peut sauver son principe et encore seulement en apparence en donnant la preuve que toutes les réactions qui ne correspondent pas à son principe sont accompagnées par dissociations. En faisant cela il dénoue son principe de tout fondement car il admet qu'il a toujours des réactions qui absorbent la chaleur et alors ne sont pas en accord avec son principe.

En 1892 Wald a voulu approfondir sa critique par un travail plus original. Nous ne connaissons aujourd'hui que la version théorique présentée par Wald à l'Académie Tchèque des Sciences et des Beaux Arts sous le titre "Sur la direction des réactions chimiques spontanées" (2) tandis que le texte allemand aujourd'hui inconnu était sujet d'une correspondance entre Wald et Duhem (3). En particulier les lettres de George Duhem qui était à ce temps-là agrégé de l'Université de Lille, résument d'une façon très claire les idées de Wald, précisent leurs côtés neufs et jettent une lumière intéressante sur la situation scientifique en France.

La première intention de Wald de faire publier sa communication par Ostwald a échoué au refus de celui-ci. Dans sa lettre du 14 Octobre 1892. Ostwald motivait son point de vue par l'insuffisance des nouveaux faits et pour le prouver il envoyait à Wald le nouveau livre de Duhem "Introduction à la mécanique chimique".

On ne sait pas quand Wald s'est adressé à Duhem car le brouillon conservé de cette lettre est sans date. Mais ça devait être encore avant le refus d'Ostwald, car la réponse de Duhem de Lille est datée déjà le 22 Octobre 1892. Nous en citons: "Si toutes les explications (Van't Hoff, Duhem) s'accordent à faire du Principe du Travail Maximum un principe dont l'exactitude fortuite tient aux conditions dans lesquelles nous

vivons et sont par là d'accord avec le votre, aucune comme la votre ne se rend compte de ce hasard".

Immédiatement après avoir reçu la première lettre de Duhem, Wald l'a prié de lui aider avec la publication de son travail en France. Voici la réponse de Duhem du 12 Novembre 1892: "Au reçu de votre lettre j'ai songé aux moyens de publier dans un Journal Français votre travail que je me chargerais de traduire. Malheureusement plusieurs journaux français et en particulier les Annales de Physique et Chimie sont au pouvoir de M. Berthelot et il n'est pas permis d'y mettre en doute ou de discuter le principe du travail maximum. Toutefois je me suis adressé au Journal de Physique". Pour accélérer la publication Duhem a recommandé le raccourcissement aux 4 ou 5 pages et pour conclure il a de nouveau souligné: "L'idée que le Principe du Travail Maximum est presque toujours vrai à la température ambiante ordinaire parce nos réactifs sont produits à des températures élevées me paraît tout à fait neuve et me semble jeter une intéressante lumière sur l'ensemble des faits chimiques."

Il est compréhensible qu'après une telle réponse Wald a prié Duhem par sa lettre du 17 Novembre 1892 de se charger de la traduction pour le Journal de Physique. Mais cette fois Duhem n'a répondu que le 17 Janvier 1893: "Vous n'ignorez sans doute pas que M. Berthelot est tout puissant dans la science française et qu'il n'est guère permis d'y contester le Principe du Travail Maximum. Aussi la rédaction du Journal de Physique me déclare qu'elle ne peut insérer votre travail. Je ne sais vraiment pas où m'adresser. Un journal scientifique indépendant de M. Berthelot est introuvable en France. Vous en aurez une idée si je vous dis qu'aucun éditeur de Paris n'a osé se charger de mon Introduction à la Mécanique chimique et que j'ai dû la faire imprimer à Gand.

Duhem qui se rendait compte qu'Ostwald était au courant de sa correspondance avec Wald au moins à son commencement 111

considérerait comme utile de revenir encore une fois à ce sujet. Il l'a fait par sa lettre datée à Lille le 3 Février 1893: "Je ne voudrais pas que mon opinion différente de la Sienne, peut paraître blessante à M.Ostwald, pour le talent et l'activité duquel j'éprouve une très vive admiration; cependant je ne puis me ranger entièrement à sa manière de voir au sujet de votre travail.

Sans doute, et j'ai été le premier à vous le dire, votre travail offre des points de contact avec la manière de voir de Vant'Hoff, d'après laquelle le principe du travail maximum, rigoureusement vrai au 0 absolu, est encore à peu près exact à la température ordinaire, parce que celle-ci m'est pas extrêmement éloignée du 0 absolu.

Mais d'abord, il faut bien remarquer que la manière de voir de Vant'Hoff n'est qu'une hypothèse; de démonstration qu'on a tenté d'en donner ne me paraissent nullement satisfaisantes; santes; en second lieu, votre idée, bien que s'accordent parfaitement à la sienne, ne lui est pas identique.

Votre idée, se je l'ai bien comprise, consiste à faire observer que la température ordinaire est une température où les produits naturels sont en équilibre les un avec les autres, sauf quelques produits (houille, soufre et sulfures) qui ne sont pas en équilibre avec oxygène. C'est à la faveur de ces cas exceptionnels et en particulier de la houille, que nous pouvons faire sortir les produits naturels de leur état d'équilibre en élevant la température. En vertu du principe de Vant'hoff, les réactions que nous productions à une haute température et qui donnent naissance aux réactifs de nos laboratoires, doivent être des réactions produites avec absorption de chaleur. Lorsqu'ensuite nous faisons réagir ces réactifs dans nos laboratoires, à la température ordinaire, nous tendons à établir l'équilibre, à renverser les réactions que nous avons produites à haute température, et, par conséquent, les

réactions que nous observons doivent être, en général accompagnées d'un dégagement de chaleur.

Je vous serais bien obligé de ne pas publier les lettres que je vous ai écrites, et en particulier, en ce qui concerne M. Berthelot et le Journal de Physique. Les idées de Gibbs, de Vant'Hoff et d'Helmholtz, dont je me suis fait le champion en France, m'ont valu de la part de M. Berthelot, une hostilité déclarée qui m'oblige à beaucoup de prudence. Vous pouvez juger par mon Introduction à la Mécanique Chimique, que je ne crains pas trop d'affronter ses colères. Néanmoins la publication des lettres que je vous ai adressées, et cela quelques mois après la publication de mon livre, pourrait, si elle lui était apportée, compromettre gravement ma modeste situation".

L'intérêt de Wald s'orientait ensuite vers les autres questions fondamentales de la chimie et c'est dans ce sens que la correspondance entre Wald et Duhem continuait pour plusieurs années. Aussi avec Ostwald l'échange d'idées reprenait leur intensité (3)(4). La définition de l'individu chimique comme une phase qui ne change pas sa composition perceptiblement constante au cours des variations du système d'équilibre a été très appréciée et exploitée par Kournakoff (5) comme un nouveau point de départ pour la connaissance de la nature des composés chimiques. Mais c'est déjà un autre chapitre de l'oeuvre de Wald qui n'est pas l'objet de notre communication.

Quant au principe du travail maximum Wald est revenu à ce sujet encore aux termes plus généraux une fois déjà au seuil de sa carrière du premier titulaire de la Chaire de Chimie Physique à l'Institut Polytechnique de Prague en écrivant en 1907 la nécrologie de Berthelot (6). Même à occasion il n'a pas nommé Duhem et il n'a fait qu'une allusion à sa correspondance avec un savant français par laquelle il pouvait se rendre compte du pouvoir de Berthelot: "Son obstinacité ne serait aucun péché car dans la science personne n'a le droit à l'infailibi-



lite et dans un organisme scientifique sain les erreurs d'un chercheur sont automatiquement corrigées par les autres. Cette histoire ne vaudrait pas la peine d'être discutée devant le grand public si l'organisme scientifique de la France avait été vraiment sain. Mais ce qui manquait à cette époque-là en France c'était la critique ouverte et en conséquence les Français en adorant leur Berthelot se sont placés en majorité à un point de vue vieilli dans ce domaine et ils ont été surpassés comme l'ensemble par les autres pays ... Mes sources d'information témoignent d'une façon claire que l'influence immense de laquelle jouissait Berthelot l'a séduit de soutenir ses idées par le pouvoir de sa charge quand les preuves lui manquaient." Si l'on se souvient de l'attraction affaiblissante de la chimie française pour le monde surtout après la première guerre mondiale il nous semble que Wald a manifesté beaucoup de prévoyance et que ce chapitre de la lutte contre le principe de Berthelot mérite d'être étudié dans les relations plus générales surtout en vue des conditions politiques et sociales de l'époque.

1. F.Wald. Die Energie und ihre Entwertung. Englemann, Leipzig, 1889.

2. F.Wald: O směru samočinných reakcí chemickydisocinace de l'Académie des Sciences et des Arts de Bohême le 28 Octobre 1892.

3. L'archive privé de la famille Wald.

4. W.Ostwald: Lebenslinien, 2 Tome, Berlin, 1926.

5. N.S.Kournakoff: l'ère conf. des Professeurs Zusses des Sciences en Janvier 1914.

6. F.Wald. M.Verthelot. Přehled, Praha, 1907.

А.В. Аблоу, Ц.К. Конунова (СССР)

## ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИССЛЕДОВАНИЯМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В 1941 г. Мартином и Синджем была предложена распределительная хроматография, одним из видов которой является хроматография на бумаге. Этот метод исследования начал применяться в химии комплексных соединений в 50-е годы. За прошедшие два десятилетия он нашел широкое применение и в настоящее время используется в работах по химии координационных соединений. Мы попытаемся остановиться на становлении метода бумажной хроматографии и охарактеризовать кратко те направления, в которых развивался этот метод применительно к исследованиям координационных соединений. Так, Ледерер в 1955 г. провел некоторые опыты по разделению нитроаминов трехвалентного кобальта в неводных растворах с помощью хроматографии на бумаге. Были испробованы различные растворители. Однако автору не удалось получить существенно различные хроматографические характеристики для исследуемых шести комплексов. В некоторых растворителях изучаемые соединения дали по нескольку пятен. Авторы не объясняют причин такого поведения исследуемых ими веществ. Однако очевидно, что наличие более чем одного пятна связано либо с разложением комплекса при проявлении хроматограммы, либо с наличием примесей в исходных продуктах.

Изучение солей нитроаминкобальта было проведено еще в 1954 г. японскими исследователями Ямамото, Никахара и Цухида. Ими были вычислены значения  $R_f$  для четырех растворителей, найдена графическая зависимость величины  $R_f$  от числа нитрогрупп в комплексе, проведено разделение смесей некоторых пар комплексов. Важно отметить, что ими были получены различные значения  $R_f$  для *транс*- и *цис*-динитротетрааминкобальтсолей, т.е. метод бумажной хроматографии оказался чувствительным к пространственной конфигурации комплексов. В 1954 г. Стефанович и Джаник исследовали хроматографическое поведение 12 пар стереоизомерных комплексов. Во всех случаях для *цис*-изомеров получены более высокие значения  $R_f$ , чем для *транс*-изомеров. На этом основании авторы предлагают хроматографический критерий конфигурации комплексов.

В 1955 г. Карассити и Ранци путем элюирования смесями ацетона с водой получили различные хроматографические характеристики для стереоизомеров некоторых диэтилендиаминовых комплексов. Из их данных следует, что *транс*-изомеры обладают большей подвижностью, чем *цис*-изомеры. В нашей работе 1964 г. было изучено разделение на бумаге кобальтиаминов состава  $\text{Co}(\text{NH}_3)_x(\text{NO}_2)_{6-x}$ , где  $x = 2-6$ , а также *цис*- и *транс*-изомеров некоторых этилендиаминовых и диоксимминовых комплексов кобальта. Указано на несостоятельность так

называемого хроматографического "критерия" геометрической конфигурации комплексов.

Вторым направлением бумажной хроматографии является разделение ионов, основанное на процессе комплексообразования. Относящиеся сюда случаи Кертес (1957) делит на две категории: образование комплексов в "негомогенных" условиях и образование комплексов в "гомогенных" условиях. Первая категория определяется условиями, при которых металлический комплекс сначала получается, а затем хроматографируется в растворителе, не содержащем комплексообразующих веществ, тогда как вторая определяется условиями, при которых различные соли металлов хроматографируются в растворителе, содержащем комплексообразующий агент. В 1951 г. Поллард проводил систематическое разделение смеси катионов в разбавленных минеральных кислотах. Метод основан на неодинаковой подвижности ионов в присутствии различных комплексообразующих веществ. Андерсон и Мартин разделяли различные соли металлов, используя в качестве растворителя бутанол, насыщенный водными растворами органических кислот.

В 1958 г. Сингх и Дей изучали хроматографическое поведение аммиачных комплексов меди, серебра, никеля и кобальта с целью разделения этих металлов. Изменение концентрации аммиака, вводимого в раствор, вызывало изменение величины  $R_f$ .

В 1954 г. Эрден и Эрленмейер при хроматографировании ацетата кадмия в восходящем потоке смесью пропанола и аммиака получили три четких пятна, содержащих кадмий. Эти результаты, по мнению авторов, объясняются наличием в растворе трех различных координационных соединений кадмия; равновесие между которыми в жидкой фазе устанавливается быстро, а в адсорбированном состоянии медленно.

Интересная работа была выполнена в 1959 г. Рао, который на примере системы нитрат свинца - нитрит калия - вода показал возможность установления методом бумажной хроматографии наличие процесса комплексообразования в растворе. В некоторых случаях возможно и установление состава комплексов. На полоски бумаги наносили раствор нитрата свинца. Подвижным растворителем служили растворы нитрата калия 12 различных концентраций.

Пикеринг в 1953 г. сделал попытку не только установить факт наличия комплексообразования в растворе и состав образующих комплексов, но и определить их устойчивость. Он определял величину и площадь пятен солей серебра, используя раствор цианида калия как комплексообразующий растворитель, и установил, что  $R_f$ , а также площадь пятна дают минимум при определенной концентрации цианида калия. Эта точка, относящаяся к минимуму растворимости, приравнивается к изоэлектрической точке. Цифры, полученные Пикерингом по константам устойчивости, являются вполне приемлемыми. Конечно, в случае комплексного цианида серебра и подобных комплексов нет смысла использовать данные бумажной хроматографии для вычисления константы устойчивости, но в том случае, когда имеющийся в распоряжении материал не дает возможности применить макрометоды, может быть исполь-

зован и этот метод (например, для исследования комплексных соединений трансурановых элементов). Дальнейшего развития этот метод не получил.

В 1958 г. Кертес и Бек изучали нитраты металлов, используя в качестве растворителя изоамиловый спирт, насыщенный различными количествами азотной кислоты.

Бумажная хроматография успешно используется для установления индивидуальности комплексных соединений. Так, в нашей работе 1959 г. с помощью этого метода установлена индивидуальность некоторых трех- и тетрагетерокислот. Доказательством того, что рассматриваемые гетерополикислоты являются химическими соединениями, а не смесями дикислот явилось то, что в определенных условиях смеси дикислот разделялись на хроматограмме, в то время как три- и тетрагетерокислоты давали одно пятно с  $R_f$ , отличным от  $R_f$  дикислот.

Бумажная хроматография часто является удобным методом для характеристики чистоты исследуемых комплексных соединений. Она используется для решения различных частных вопросов химии комплексных соединений. Так, количественная бумажная хроматография была применена нами для исследования кинетики изомеризации *цис-* и *транс-* диоксиминов кобальта (1961), *цис-* и *транс-* тиосемикарбазидных комплексов кобальта. Сущность методики работы заключалась в том, что изомеры разделяли на хроматограммах, причем зоны соответствовали отдельным изомерам, вымывали и определялось их количественное соотношение спектрофотометрическим методом. Количественный метод был применен нами также для изучения акваши тетраминов двухвалентной платины. С этой целью проводилось хроматографическое разделение исследуемых тетраминов и продуктов их акваши, а затем определение их количественное соотношение с помощью денситометра.

Таким образом, метод бумажной хроматографии используется в химии координационных соединений для решения следующих задач: разделения комплексных ионов, определения степени их чистоты, установления факта наличия процесса комплексообразования в растворе и, в отдельных случаях, состава устойчивости комплексов, установления индивидуальности комплексных соединений, количественного изучения реакций изомеризации и акваши комплексов.

М.Г. Фаерштейн (СССР)

#### ПЕРВАЯ ГИПОТЕЗА ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРИРОДЕ КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ (1899-1904)

В своей статье, опубликованной в 1899 г. (совместно с Бонлендером), Р.Абегг, исходя из введенного им понятия об электросродстве (Elektrafinität), касается, наряду с другими проблемами, и проблемы комплексообразования. Он делает первую попытку дать электрон-

ную интерпретацию механизму образования и строения комплексных ионов. Абегг считал, что такие ионы образуются за счет присоединения элементарных ионов к "нейтральной части" (т.е. к нейтральным молекулам), объясняя эту тенденцию малым сродством элементарных ионов к электричеству. За счет присоединения к "нейтральной части" объем иона увеличивается, и это, по мнению Абегга, приводит к увеличению его сродства к электричеству, т.е. увеличивает его устойчивость. Абегг в связи с этим делает первую попытку связать тенденцию к комплексообразованию с положением элементов в периодической системе Д.И. Менделеева. Он полагает, что увеличение тенденций к комплексообразованию при переходе от первой главной подгруппы элементов к следующим подгруппам связано в первую очередь с тем, что возрастает величина заряда соответствующих положительных ионов, ибо это, по мнению Абегга, приводит к уменьшению электросродства этих ионов. Касаясь элементов побочных подгрупп, Абегг подчеркивает, что и здесь имеет значение заряд иона, но в данном случае проявляется и другой фактор — малый объем этих ионов. Поэтому, например, одновалентные ионы подгруппы меди, хотя и несут такой же заряд, как и ионы щелочных металлов, но в связи с тем, что у них соответственно меньший объем, они будут обладать большей тенденцией к комплексообразованию. Что касается отрицательных ионов пятой, шестой и седьмой групп периодической системы, то здесь наблюдается уменьшение тенденции к комплексообразованию в связи с уменьшением заряда ионов при переходе "слева направо".

Рассматривая, как и Вернер, процесс гидратации ионов как процесс комплексообразования, Абегг развивает дальше эти идеи, полагая, что во многих случаях гидратация является промежуточной стадией, которая затем приводит к гидролизу соответствующей соли.

В 1904 г. Абегг опубликовал обширную работу, в которой он развивает дальше свою гипотезу о комплексных соединениях. Статья состоит из двух разделов: "Валентность и периодическая система" и "Опыт создания теории молекулярных соединений".

Выводы первого раздела используются им для обоснования своих новых взглядов о механизме образования комплексных ионов. Расширяя правило, установленное Менделеевым, о том, что сумма валентности по кислороду и водороду у элементов IV—VII групп равна восьми, Абегг, исходя из электронных представлений, вводит понятие об электровалентности, считая, что каждому элементу присущи как положительная, так и отрицательная валентности, причем для всех элементов сумма их абсолютных величин всегда равна восьми. Отрицательную валентность металлов, как и положительную валентность неметаллов, он называет контрвалентностью.

В начале статьи он признает, что отрицательная валентность металлов является гипотетическим понятием, но в конце статьи приходит к выводу, что эта валентность имеет определенный физический смысл. Он допускает вместе с Гельмгольцем, что реально существуют только отрицательные электроны и что нейтральный атом каждого элемента со-

держит определенное число электронов, характерное для данного элемента. Отдача электронов атомом приводит к образованию положительных ионов, а присоединение чужих электронов – отрицательных ионов. Абегг вводит понятие "валентных мест" (Valenzstelle). Он считает, что в атоме любого элемента имеются восемь "валентных мест связи" электронов. Положительная валентность указывает, сколько из этих восьми мест заняты электронами. Отрицательная контрвалентность металлов представляет собой число свободных "мест связи". Исходя из этих новых представлений, Абегг развивает дальше свою гипотезу о механизме образования комплексных соединений.

Абегг, как и Менделеев, возражает против отрыва молекулярных соединений от атомных. Комплексные соединения он рассматривает как частный случай молекулярных соединений, подчеркивая, что их особенностью является образование комплексных ионов в растворе.

Теперь Абегг применяет для объяснения процесса образования комплексных ионов свое новое понятие контрвалентности. Он пишет, что способность металлов, входящих в состав "нейтральной части" (например, платины в хлорной платине), образовывать комплексные анионы связана с проявлением их отрицательной контрвалентности (т.е. с использованием их свободных "валентных мест"). То же самое происходит, когда положительные элементарные катионы образуют комплексные катионы (например, при образовании аммиакатов). Ион или атом неметалла, образующий комплексный ион, согласно Абеггу, использует свою положительную контрвалентность (т.е. свои "собственные" электроны). Это относится, например, к ионам галогенов, образующих ацидокомплексы, и к молекулам аммиака, образующих соли аммония или аммиакаты. Говоря об образовании иона аммония, он пишет, что здесь происходит присоединение иона водорода к молекуле аммиака за счет отрицательной контрвалентности иона водорода и положительной контрвалентности азота. Трактую образование ионов кислородных кислот, Абегг теперь считает, что здесь происходит присоединение к нейтральному ангидриду отрицательного иона кислорода за счет его положительной контрвалентности. Объясняя полимеризацию некоторых неорганических соединений, он также исходит из тех же представлений. Так, он объясняет димеризацию хлорного железа взаимодействием положительной контрвалентности атома хлора одной молекулы этого соединения с отрицательной контрвалентностью атома железа другой молекулы.

Из сказанного видно, что гипотеза Абегга 1904 г. о комплексных соединениях содержала в зачаточном виде идеи будущей донорно-акцепторной теории координационной связи Льюиса – Ленгмюра (1916–1923) и Сиджвика (1923–1927). Опираясь на свою гипотезу, Абегг сделал несколько новых выводов, расширивших представление о комплексных ионах и получивших признание после создания теории Льюиса – Сиджвика.

Созданная до появления научной теории строения атома гипотеза Абегга обладала всеми достоинствами и недостатками умозрительных предположений.



Коссель в 1916 г., излагая свою электростатическую теорию образования молекул, высказывается против гипотезы Абега о роли контрвалентности при образовании комплексных ионов. Согласно Косселю, центральный ион комплексобразователя (Кематом) — это шарообразное тело, создающее однородное электрическое поле, обуславливающее возникновение как обычных, так и координационных связей. Коссель видел преимущество своей теории в том, что она дает возможность объяснить равноценность всех связей в комплексном ионе.

В 1916 г. Г. Льюис, исходя, очевидно, из этой же идеи о равноценности связей, пришел в своей первой статье о теории ковалентной связи к ее распространению на координационные связи, выдвинув идею о донорно-акцепторном механизме ее возникновения. Однако Льюис в этой статье не ссылается на работы Абега, хотя они были опубликованы в распространенном немецком "Журнале неорганической химии".

Гипотеза Абега лишней раз подтверждает плодотворность химических обобщений, воплощенных в периодической системе Д.И. Менделеева. Еще до того, как была создана научная физическая модель строения атома, эти обобщения давали возможность, при переводе на электронный язык, приходиться к новым научным выводам о строении веществ.

Н.А. Фигуровский (СССР)

#### ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ В СССР

Развитие химии в СССР после Октябрьской революции 1917 г. тесно связано с социально-экономическими процессами, происходившими в стране. В соответствии с этим возможно выделить четыре основных этапа исследовательской деятельности в области химии: восстановительный период, начальный период индустриализации страны (довоенные пятилетки), период Отечественной войны и послевоенный период. Естественно, что на каждом из этих этапов главные задачи и направления исследований изменялись как в связи с уровнем производительных сил страны и потребностями производства, так и с ростом числа квалифицированных ученых-химиков и специалистов производства.

В первые годы после Октябрьской революции страна находилась в состоянии экономической разрухи и гражданской войны. Немногочисленные ученые-химики старой России, перешедшие на сторону революционного народа, в крайне неблагоприятных условиях продолжали раннее начатые исследования или же занимались препаративными работами.

Однако именно в эти годы были заложены основы организации научных исследований на новой революционной основе. Уже в начале 1918 г. возникли первые научно-исследовательские институты, в частности был создан Институт физико-химического анализа (Н.С. Курнаков), Институт по изучению платины и других благородных металлов (Л.А. Чугаев) и др. 20 февраля 1918 г. Российская Академия наук приняла решение

о "мобилизации науки для нужд государства" и выразила готовность "по требованию жизни и государства приняться за посильную научную разработку отдельных задач, выдвигаемых нуждами государственного строительства".

В апреле 1918 г. В.И. Ленин написал "Набросок плана научно-технических работ", согласно которому Академии наук поручалось "образовать ряд комиссий из специалистов для возможно более быстрого составления плана реорганизации промышленности и экономического подъема России". Этот набросок ленинского плана научно-технических работ лег в основу деятельности ученых, в том числе и химиков Академии наук, впервые развернувших свои исследования на плановой основе.

Уже в 20-х годах развернулись исследования в ряде ведущих направлений химических наук. В частности, к этому времени относятся: изучение состава нефтей и путей их переработки; начало исследований по синтезу искусственных каучуков с целью организации промышленного производства, изучение Соликамских калийных месторождений и солевых ресурсов страны; начало исследований по кинетике цепных процессов и др.

Второй этап развития исследований по химии в СССР связан с осуществлением первых пятилетних планов развития народного хозяйства. Строительство крупных предприятий химической промышленности потребовало от химиков страны напряженной работы, связанной с разработкой новых технологических процессов и организацией новых производств.

Характерно, что многие исследования, начатые в этот период под прямым воздействием запросов промышленного производства, получили быстрое и блестящее развитие. Так, на этом этапе развернулись исследования в области нефтехимии, в особенности по каталитическому крекингу и по нефтехимическому синтезу. В лабораториях академических институтов и университетов широкое развитие получили исследования по органическому синтезу соединений различных классов. В особенности следует отметить работы по синтезу металлоорганических (и элементоорганических) соединений, приведшие к ряду крупных открытий. В области физической химии получили блестящее развитие работы по химической кинетике и катализу, в частности по теории катализа. Изучение химических процессов ознаменовалось развитием работ по термодинамике и термохимии, поверхностным явлениям и другим направлениям исследований. В этот же период развернулись исследования по химии редких и рассеянных элементов и радиохимии.

Начавшаяся вторая мировая война и оккупация гитлеровскими захватчиками значительной части территории европейской части страны привели к ликвидации нескольких крупных центров научного исследования. Однако работы по ряду важнейших направлений химических наук не прекратились. Значительная часть ученых-химиков переключилась на исследования оборонного характера. На этом этапе были достигнуты значительные успехи в решении ряда проблем, связанных с созданием в глубоком тылу новой промышленной базы и с совершенствованием военной техники.



Ко времени окончания войны страна располагала кадрами квалифицированных ученых-химиков. После эвакуации главнейших исследовательских институтов и высших учебных заведений в короткий срок было обеспечено как продолжение прерванных войной фундаментальных исследований, так и организация новых важнейших исследований, выдвигавшихся на очередь потребностями страны. Одновременно была расширена сеть научно-исследовательских учреждений, организованных, в частности, в системе вновь созданных республиканских академий наук. В дальнейшем были основаны новые филиалы и базы Академии наук СССР, было создано Сибирское отделение Академии наук, была пересмотрена и реорганизована структура самой Академии наук. Наконец, возникли многочисленные ведомственные научно-исследовательские учреждения, обеспечивающие решение текущих задач совершенствования технологии химических производств.

Развитие исследований по химии в послевоенный период характеризуется созданием сплошного фронта исследований по всем ведущим направлениям химических наук. Главными опорными пунктами такого фронта исследований служат крупнейшие академические и отраслевые институты, обеспечивающие решение фундаментальных проблем в ведущих областях химических наук.

Таким образом, в послевоенный период химические науки в СССР получили блестящее и всестороннее развитие.

Немалую роль в развитии исследований и в успешном решении многих важнейших проблем играют реализуемые в государственном масштабе мероприятия по управлению наукой. Важнейшим из таких мероприятий было введение планового принципа развития науки, обеспечившего концентрацию сил и средств при решении важнейших первоочередных проблем. Принцип планирования исследований в государственном масштабе в свое время подвергался ожесточенным нападкам со стороны отдельных видных ученых капиталистических стран. Между тем, с философско-экономической точки зрения планирование научных исследований следует рассматривать как наиболее совершенный метод организации научных исследований, далеко оставляющий позади старый индуктивный метод Ф.Бэкона.

Планирование исследований в государственном масштабе обеспечивает все стороны организации научных исследований — подготовку квалифицированных кадров исследователей и творческих работников, развитие сети специальных научных учреждений различного профиля, совершенствование существующих научных учреждений и управление наукой в целом. Планирование науки обеспечивает комплексность и коллективность исследований, кооперирование исследовательских учреждений и университетских лабораторий различного профиля при решении сложных проблем общенаучного значения. В настоящее время принцип планирования научных исследований широко используется и в капиталистических странах.

Важнейшей чертой исследований в области химии и естественных наук в СССР следует считать их органическую связь с нуждами про-

изводства и общества в целом. Из истории химии хорошо известны факты успешного решения крупных научно-технических проблем при совместной деятельности университетских и промышленных химиков. В СССР исследования, связанные с потребностями и развитием производства, всегда оставались главными в деятельности ученых-химиков.

Преимущества социалистической системы организации исследований обеспечили быстрое развитие химических наук в стране и вывели в этом отношении СССР на передовые позиции мировой химии. Нет сомнения, что процесс бурного развития исследований по химии в нашей стране будет и далее продолжаться в возрастающих темпах.

H.A.M. Snelders (The Netherlands)

POINT-ATOMISM IN NINETEENTH  
CENTURY GERMANY

In the first half of the nineteenth century the atomic theory of Dalton met but few interest in Germany. Chemists were too much influenced by Kant's dynamical view of matter and especially by the philosophical ideas of Schelling and the Naturphilosophen, who believed that all natural phenomena, including matter, are nothing but a conflict between attracting and repulsing forces.<sup>1</sup> Above all, it was owing to Berzelius and his German pupils that about 1840 the atomic theory obtained a firm footing. Notably practical chemists accepted the atomic theory as a mathematical hypothesis, which needs not be true in nature but is useful for calculation and systematization, as follows from a number of nineteenth century text-books.

In fact chemists were only interested in chemistry as an empirical discipline. They considered the atomic theory as an interesting and handy theory, but they thought that there could nothing be said with certainty<sup>2</sup> about the existence of such smallest particles.

The antagonists of the Daltonian Theory were above all scientists who were strongly interested in philosophy, such

as the chemist Christian Friedrich Schönbein, the physicist Carl Snell, and the Hegelians Heinrich Carl Geubel and Leo Meier, who, about 1840-1850 denied it on speculative philosophical grounds.<sup>3</sup> The debate on the atomic theory got a new impulse from the philosophical school of Immanuel Hermann von Fichte.<sup>4</sup> As all philosophers, who were against an atomistical concept of matter, they saw the main contradiction in the idea of an atom has to be divisible since space has to be divisible, for even the smallest continuum should be thought as a discrete magnitude. It is evident that with such an absolute starting-point, a debate is in fact impossible already beforehand. What's more, a number of philosophers emphatically defended the view that physicists and chemists should leave the thinking about the constitution of matter to philosophers. Now, indeed, most chemists and physicists granted that they used the atomic theory as an expedient for the explanation of natural phenomena. They worked with atoms and molecules without expressing their opinion upon the reality of them. Whether atoms exist or not is not a question of direct experience, but only rests on hypothesis. The only question is whether the atomic theory can explain the natural phenomena or not. So it is not surprising that in this period we find a number of different sorts of atomism, each suited to the explanation of certain facts, but not satisfactory as a general theory. Dalton worked with atoms, which have attracting forces and which are surrounded by an atmosphere of heat which has repulsing properties to other atmospheres of heat. Schweigger<sup>5</sup> and Berzelius assumed that atoms are electrically polarized by the possession of positive and negative parts, Ampère used his "electrodynamical" atoms, and so on.

In general that model was used which was suited to the purpose of the scientist in question. Only more universal

scientists tried to come to a general theory, but then the Daltonian atomism is not satisfactory at all. It has little philosophical background and no doubt this is one of the reasons that as an alternative point-atomism was used, in which the particles of matter are inertial points, mere centres of attraction and repulsion.

But we have to realize that point-atomism cannot explain the essential properties of matter either, notably the phenomenon of inertia. Rightly Tait considered this theory "a mere mathematical fiction",<sup>6</sup> and the argument of Whewell that a world of point-atoms couldn't be called a material world at all, because they possess no mass,<sup>7</sup> is to be found regularly in the literature of that time.

In Germany point-atomism was defended by Kant as early as 1756 in his "Monadologia Physica": All matter consists of "physical monads", which possess attractive and repulsive forces. Built on Newton and Leibniz and independent of Boscovich (who used point-atomism as early as 1745), Kant replaced the smallest particles of matter by point-centres of action. Unlike Boscovich he made use of two forces: For the existence of matter two fundamentally different kinds of forces are needed, an attracting one and repulsing one. But in his "Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft" (1786) he reduced the whole world to an ensemble of merely attracting and repulsing forces.

Point-atomism was an important intermediate form between pure dynamism and atomism. A real spatial continuum was denied. Matter consists of empty space in which there are point-centres without any extension, which at a distance exert attracting and repulsing forces. In a group of such centres of action the result is an equilibrium which our senses observe as a continuous matter. The metaphysical, not-extended dynamical monade or "simple substances" of

Leibniz, were the example for the adherents of point-atomism in Germany, notably in Herbert's philosophical school of realism.

We find point-atomism above all in the work of scientists with a philosophical attitude. Gustav Theodor Fechner published a detailed analysis of atomic ideas, supporting point-centres.<sup>8</sup> He developed his theory independently from Boscovich, although he was influenced by Wilhelm Weber, who believed in the possibility of point-atoms.

In his undergraduate years Fechner studied the Lehrbuch der Naturphilosophie of his teacher Lorenz Oken (1820). The influence of Oken's natural philosophical ideas is to be perceived throughout his life, in particular in his consistent denial of a purely mechanistical and materialistic world-view. For Fechner the world was a manifestation of an immaterial being. However, as a proper scientist he soon realised that with speculation one can prove anything one likes.

When translating the text-book of Biot (1824), he left the path of speculation and walked in the ways of exact natural scientific inquiry as suggested by the French physicist. Under the pseudonym Dr. Mises he wrote a number of books in which he satirically attacked the then prevailing Naturphilosophie. In his theory of matter he stated clearly that philosophically he owed much to Oken, Schelling, Hegel, and Herbart. But he realized that philosophy is unable to give natural scientific inquiry a satisfying foundation. In his opinion everywhere philosophy is opposed to empiricism. Are Kant, Fichte, Schelling, and Hegel right, then matter is continuous and there are no atoms. But when one can prove that there are atoms, philosophy is wrong. This was the aim of his book: Atomenlehre.

For Fechner an atomistic constitution of matter was a necessary condition for natural science. Both ponderable

matter and the ether consist of atoms, which possess attracting and repulsing forces as functions of the distance between the particles. The wave theory of light requires an atomistic composition of the ether, because otherwise the phenomena of dispersion and of polarization are inexplicable. Also, the stereoisomerism of tartaric acid can only be explained with the aid of the atomic theory. However, the problem remains that atoms are indivisible and spatial. To solve this, Fechner made a distinction between "physical" and "philosophical" atomism. In the latter the atoms are simple things (einfache Wesen), which possess only a place but no extension. It is true that the physicist explains the natural phenomena with the atomic theory, but he says nothing (and can say nothing) about the simple atoms themselves. For this philosophical atomism point-atoms are necessary.

No doubt Fechner was the most important adherent of German point-atomism, but he was not the only one. In 1856 a pupil of Herbart's Carl Sebastian Cornelius, Privatdozent in physics and technology at Halle, tried to explain the chemical, cohesion and gravitational phenomena with point-atomism.<sup>9</sup> Matter consists of centres of force, discrete point-forming intensities, which exert repulsing and attracting forces on each other. In the Netherlands the professor at the University of Utrecht, Christoph Buys Ballot, arrived at point-atomism through the work of Laplace.<sup>10</sup> A number of defenders of the kinetic theory of gases also used point-atoms, although without using them in a general theory of matter (Ernst Hoppe, 1858; Hermann von Helmholtz, 1847).

Several scientists worked with two sorts of point-forming particles of matter. For example Ludwig Wilhelm (1811)<sup>11</sup> states that matter consists of two sorts of point-

centres of force: repulsive ether points and attractive mass points. Together they form the molecules, from which matter is built up. Wilhelmy elaborated this mathematically and he found a formula analogous to the formula of the curve of Boscovich. Robert Grassmann used action at a distance between two sorts of point-centres: around massy point-centres moves a cloud of so-called E-paere consisting of positive and negative electricity.<sup>12</sup> Julius Redtenbacher<sup>13</sup> worked with so-called Dynamiden, while the mathematician Georg Cantor through his analysis of the concept of infinity also came to the acceptance of point-atoms.<sup>14</sup>

Despite these adherents of point-atomism, most chemists and physicists used atoms and ethereal particles. However, the doubt about the reality of the existence of atoms remained, e.g. in the work of Lothar Meyer (1864), August von Hofmann (1866), and Fridrich Kekylé (1871). The latter worked with chemically smallest particles, but he thought that the question whether they really exist or not has but little significance from a chemical point of view. Its discussion belongs rather to the domain of metaphysics. In chemistry we have only to decide whether the assumption of atoms is a hypothesis adapted to the explanation of chemical phenomena.

It is interesting to note that notwithstanding the views mentioned above, we still find dynamism in its extreme form at the end of the nineteenth century, e.g., in the work of Wilhelm Ostwald and Ernst Mach, who reduced the whole reality to pure energy.

#### R e f e r e n c e s

1. H.A.M.Snelders, "De invloed van Kant en Schelling op de chemie omstreeks 1800", *Chemisch Weekblad* 62 (1966) 541-548; "Romanticism and Naturphilosophie and the Inorganic Natural Sciences 1797-1840: An Introduc-

- tory Survey", *Studies in Romanticism* 9 (1970).  
193-215.
2. See e.g. the text-books of Leopold Gmelin (1817), Carl Gustav Bischof (1824), Benjamin Scholz (1824), Johann Andreas Buchner (1832), Paul Traugott Meisner (1834), etc.
  3. C.F.Schönbein, *Beiträge zur physikalischen Chemie* (Basel, 1844); C.Snell, *Der Streitfrage der Materie* (Jena, 1850); H.C.Geubel, *Grundzüge einer speculativen Einleitung zur Chemie* (Kassel, 1843); L.Meyer, *Die Wichtigkeit der atomistischen Lehre* (Elbing, 1851).
  4. As Christian Weise, Hermann Lotze, Moritz Drobisch, Hermann Ulrici, Julius Schaller, etc.
  5. H.A.M.Snelders, "Johann Salomo Christoph Schweigger (1797-1857). His Romantic Attitude and his Crystal Electrical Theory of Matter Isis...
  6. P.G.Tait, *Properties of Matter* (Edinburgh, 1855), p.19.
  7. W.Whewell, *The Philosophy of the Inductive Sciences*, (London, 1847), Vol.I, p.433, footnote.
  8. G.Th.Fechner, *Ueber die physikalische und philosophische Atomenlehre* (Leipzig, 1855; second edition, 1864).
  9. C.S.Cornelius, *Ueber die Bildung der Materie und ihren einfachen Wesen* (Leipzig, 1856).
  10. H.A.M.Snelders, "Het Materiebegrif bij Buys Ballot", *Scientiarum Historia* 10 (1968), 154-172.
  11. L.F.Wilhelmy, *Versuch einer mathematisch-physikalischen Wärmetheorie* (Heidelberg, 1851).
  12. R.Grassmann, *Die Lebenslehre oder die Biologie* (Stettin, 1862); *Die Weltwissenschaft oder die Physik. Die Lebenslehre oder die Biologie* (Stettin, 1881).
  13. J.F.Redtenbacher, *Prinzipien der Mechanik* (Mannheim, 1852, pp.20-41; sec.ed., 1859, pp.22-43); *Das Dynamiden-System. Grundzüge einer mechanischen Physik* (Mannheim, 1857).
  14. G.Cantor, *Acta Mathematica* 7(1885), 105-124.



THE EARLY DEVELOPMENT OF AGRICULTURAL EXPERIMENT STATIONS IN GERMANY

The origins of the modern agricultural experiment stations can be credited to the work of Jean Boussingault of France and Justus von Liebig of Germany. Through his wife, Boussingault acquired an estate at Bechebronn, near Strasbourg in Alsace, where in the 1830's he set up a chemical laboratory and began a combination of field experiments and laboratory investigations. However, Boussingault was not the first person in France to maintain an experimental farm. Reference is made as early as 1787 to Louis XVI who created an experimental sheep farm at Rambouillet, where he introduced flocks of Spanish Merino. At about this same time Lavoisier conducted an experimental farm at Frechine where he demonstrated improved methods of farm management and rural economy.

In Germany, experimental farming had been conducted as early as 1784 by Albert Thaer, who was the first to convert his estate into an Agricultural Institute, and in 1815 Sigismund Friedrich Hermbstadt was one of the earliest to conduct large-scale field experiments.

The concept of agricultural experimentation stations and farms characterized by a combination of field experiments with laboratory investigations, began to develop early in the 19th century in England and Germany in the form of individual enterprise. A few of the men responsible for these early attempts were Jean Boussingault, Nicolas de Saussure, Albert Thaer and S.F.Herbstadt. However, these efforts were not sustained until Sir John Bennett Lawes prompted by the researches of de Saussure, converted his laboratory to research on artificial fertilizers, which led to the establishment of Rothamsted in England. This was

the first successful "Experiment Station" in the true sense of the term.

Although England was the first to maintain a successful agricultural experiment station, it was Germany who developed the system. In Germany the agricultural experiment stations had their origin in the Agricultural Schools of the Universities, the first being founded in 1727 under Friedrich Wilhelm I of Prussia at the Universities of Halle and Frankfurt. Soon Agricultural Schools were established in almost all of the German Universities. However economic reasons forced them to curtail their functions and to gradually shrink to complete ineffectiveness.

Two events altered the situation. First, some of the more farsighted and energetic began to conduct experiments of their own on their farms; and second, Albert Thaer appeared on the scene. It was Thaer who placed natural science into the hands of the farmers. In the 1780's he bought an estate near Celle, in Hannover, where he devoted all of his leisure time to agricultural research and by the end of the century his work became known to the farmers of Germany. In 1802 he converted his estate into an Agricultural Institute, the first in Germany. Here he gave lectures on farming and it was from this academy that such innovations as crop rotation and animal breeding originated.

Nevertheless scientific agriculture was lacking a spirited leader. This it found in the middle of the 19th century in the person of Justus von Liebig. His book, "Organic Chemistry in its Applications to Agriculture and Physiology" published in 1840, exerted the greatest influence in combining science and agriculture. Liebig and his book impressed upon the governmental authorities in Germany and in other European countries the great need of providing funds and facilities for the establishment of agricultural exper-

riement stations. Liebig can also be credited with the training of many men who played a most influential role in the experiment station movement. Outstanding in this group was S.W. Johnson, who probably had the greatest influence on the organization of stations in the United States.

Liebig's efforts were fortified by lectures of Alexander Perzold and Adolf Stöckhardt. In 1843 and 1844 they attempted to convince the farmers that chemists should be employed in connection with their agricultural investigations. In one such lecture to an agricultural society Stöckhardt states: "In fact it is chemistry alone which can give us the explanation as to the constituents of our surface soil, as to the crops which we raise on it, and the fertilizers through which we increase the productivity of the field..." Stockhardt's pleas were heeded, for in Feb., 1847 he was named Professor of Agriculture and Chemistry at the Forestry and Agricultural Academy of Tharandt with the assignment to conduct his own research in addition to his teaching obligations.

The State of Saxony was the first to respond to the efforts of Liebig, Stockhardt, and others. In 1850, through the support of the Saxony Government and the farmers of Saxony, plans were set in motion to establish an experimental farm. The Leipzig Economical Society had come into possession of a 120 acre farm at Möchern, and with the cooperation of the Leipzig Chemists' Agricultural Society at a meeting Oct. 19, 1850 it decided to convert this farm into an experimental farm. Application to the government was followed by legalization of the institution and an annual appropriation for its support was established. To augment this appropriation, certain funds which had been raised by the "Union of German Land and Forest Lords", for the purpose of erecting a monument to the great Thaer and which remained after com-

pletion of the monument were applied as a Thser Foundation to assist in the promotion of the project. Thus the first agricultural experimentation station in the world to be supported by taxpayer and farmer was formed. The following is a section of one of its statutes: "The establishment is to be controlled by a Board of Directors. Persons or parties contributing 75 may be represented in the Board. The directors of the practical and scientific departments are entitled to one vote each and the other members to one vote for each 75 contributed." The scientific department was under the supervision of Dr. Emil von Wolff and the practical department was under Gottlieb Bähr. As a result of Wolff's able direction, the farm buildings were soon converted into laboratories, and within a six year period an enormous amount of research was conducted. Worlff soon left to go to the Agricultural School at Hohenheim and Dr. Wilhelm Knop became director, a position he held for may years. The results of the work at the Möchern Station were so successful that soon stations began to spring up throughout Germany.

In the first years of their existence the stations were governed on the whole by the agricultural societies or corporations which founded them. However, changes gradually took place. A number of stations not located in Prussia, such as Möchern, Tharant, München and Hohenheim, became State Institutions between the years 1865-1879. In the meantime all of the Prussian Stations became connected to the Department of Agriculture. The supervision of the stations was carried out for the most part by a "Kuratorium". In the case of Möchern this Kuratorium consisted of a representative of the Economical Society, the director of the station and members which were named by the Minister of the Interior for 3 year terms. For the stations which were dependent upon the Agricultural Department, the Kuretorium was

chosen by the Department. It usually consisted of practical agriculturists together with the General Secretary of the Department and the director of the station. The college stations were governed by their respective rectors and Administrators.

In order to bring the Stations into a closer relationship with one another, a resolution was passed at a gathering of German farmers and foresters, which took place in Sept. 1862 at Würzburg, that the executive committees of the scientific and practical divisions of each station should meet annually at the site of one of the stations. On May 21, 1863 the first meeting of this kind took place in Leipsic. The group was called the "Wanderversammlung deutscher Agrikultur-Chemiker, Physiologen und Vorstände der Versuchsstationen". Sixteen experimental stations and six agricultural academies composed the original group.

This led to the founding of a Union of Agricultural Experiment Stations Sept. 26, 1887. Its purpose was to further unify the organization of the stations and to facilitate the exchange of ideas and experimental results.

So, although Germany's first experimental station, founded at Möchern in 1851, was 8 years after Rothamsted in England at the close of the century Germany had 67 stations as compared to 2 in England.

#### N o t e s

C.A.Browne, "A Source Book of Agricultural Chemistry", (1944).

C.A.Browne, "European Laboratory Experiences of an Early American Agricultural Chemist - Dr. Evan Pugh (1828-1864)", J.Chem. Ed. 7, 499 (1930).

G.S.Fraps, "Principles of Agricultural Chemistry", (1913).

A.D.Hall, "The Book of the Rothamsted Experiments", (1917).

- S.W.Johnson, "Contributions of Science to Agriculture",  
Country Gentleman 1, 298-299 (1853).
- S.W.Johnson, "Foreign Correspondence from S.W.Johnson to  
Country Gengleman", Country Gentlemen 3, 261-262  
(1854).
- S.W.Johnson, "From the Letter-files of S.W.Johnson", edited  
by Elizabeth A,Osborne (1913).
- Sir E.John Russell, "Rothamsted and its Experiment Station",  
Agricultural History 16, 161-183 (1942).
- Sir E.John Russell, and J.A.Voecker, "Fifty Years of Field  
Experiments at the Woburn Experiment Station (1936).
- E.Sierig, "Das landwirtschaftliche Versuchswesen in Deutsch-  
land" (1905).
- H.B.Vickery, "Liebig and Proteins", J.Chem. Ed. 19, 73  
(1942).
- E.Wolff, "Die landwirtschaftlich-chemische Versuchsstation  
Honenheim" (1871) "Liebig and after Liebig", publica-  
tion of AAAS (1942). "Report on Agricultural Research  
in Great Britain", published by PEP (Political and  
Economic Planning) (1938).
- "Der Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs-  
anstalten 1888-1938: Festschrift zum 50 jährigen  
Bestehen". Überreicht den Teilnehmern an der 3.  
Reichstagung der deutschen landwirtschaftlichen  
Chemie" (1938).

Zdzislaw Wojtaszek (Poland)

THE FIRST YEARS OF CRYOGENICS IN THE LIGHT  
OF OLSZEWSKI'S CORRESPONDENCE

The correspondence of Olszewski<sup>1</sup> constitutes a rich  
source of information pertaining to the history of cryoge-  
nics. In papers published earlier this source has been used,  
first when describing Dewar's polemic with Olszewski as to

the priority on some achievements in cryogenics,<sup>2</sup> and later when discussing the scientific contacts of Ramsay with Olszewski.<sup>3</sup> The third paper presented the part played by liquefiers constructed by Olszewski.<sup>4</sup>

The present paper uses information contained in Olszewski's correspondence to elucidate some facts of the early period of development in cryogenics. It concerns the period comprising the years after the first liquefaction of oxygen in the static state in 1883. The cascade method was then used for gas liquefaction. This period lasted more or less to the end of the XIXth century when it was superseded by the method of Hampson and Linde.

The oldest letter in the collection, dated July 4th, 1884, is written by Louis Cailletet, one of those who laid the foundations of cryogenics. The letter pertains to work on the critical parameters of nitrogen as well as on the boiling temperatures of nitrogen and ethylene under reduced pressure<sup>5</sup> sent to Cailletet by Olszewski to be presented to the Academy. Cailletet answers that he cannot do so, as he spends his holidays near Paris, but he will transmit the paper to Debray who will gladly undertake the task. There follow Cailletet's remarks on the paper; there are connected chiefly with a proper presentation of some priority problems connected with the liquefaction of hydrogen and with the names of Wroblewski, Pictet, and himself. There are no other letters from Cailletet; however, in the list of addresses to which Olszewski sent reprints of his papers, this name was kept for a considerable time.

Copious material for the history of cryogenics is supplied by five letters from Heike Kamerlingh Onnes (dated July 19th, 1895; March 6th, March 10th, May 12th, and September 29th, 1896) this is supplemented by one preserved reply by Olszewski (dated September 10th, 1896).<sup>6</sup> The corres-

pondence starts with the following sentence: "Several days ago I had the pleasure of sending you an English version of my communication on the Leiden Cryogenic Laboratory".<sup>7</sup> Further on the author writes: I thank you most kindly for the obtained reprints and at the same time beg for acceptance of this paper as a special expression of my deepest regards. You will see for yourself in the paper, how much I admire the pioneer work by yourself and your late colleague Wroblewski." A similar high evaluation of the achievements of the Polish scientists is often found in the letters of Kamerlingh Onnes. Further on Kamerlingh Onnes describes his equipment for a "permanent bath of liquid oxygen", made from metal, sets off its advantages, and draws attention to a considerable interest in liquefied gases. He writes that he demonstrated the "splendidly blue oxygen" many times to his scientific friends.

This dialogue - very cordial on the apparatus constructed by the scientists is further the subject of letters. At the same time the problem - still unsolved - of hydrogen liquefaction in the static state is discussed, especially as in N<sup>o</sup>23 of "Leiden Communications" a paper on this subject was published by Kamerlingh Onnes;<sup>8</sup> classic methods are considered in it as well as the then newly appearing liquefying engines of Linde, Solvay, etc.

The chief subject of correspondence of both scientists is, however, a different problem. Namely, Kamerlingh Onnes was forced to discontinue his research, as the Town Council of Leiden demanded a translocation of the laboratory out of the town because of the dangerous work performed there. A special committee of the Royal Academy of Science was constituted. It was to be occupied with the problem. Kamerlingh Onnes writes: "The committee will surely ask me, how this is met with in your laboratory. Would you be most kind to answer the following questions..."; six questions



follow pertaining to security at work with compressed and inflammable gases and to possible security regulations.

Olszewski sent the needed information. Kamerlingh Onnes reports that Olszewski's opinion is completely in accord with the opinion of the committee and asks him to allow to enclose his letter with the committee's memorial. He hopes that this letter will help him to remove the obstacle on the way to a development of his laboratory. The problem of a permission for continuing cryogenic research was in question for a long time; on September 29th, 1896, Kamerlingh Onnes deplors that he does not work with liquefied gases for a year and a half now and he does not know how long this will last.

A new problem mentioned in the correspondence consists in the liquefaction of helium. Kamerlingh Onnes received the reprint of a paper by Olszewski on an attempt to liquefy helium,<sup>9</sup> the latter recently discovered by Ramsay. The attempt did not succeed - if the chief end be considered - and in spite of this Kamerlingh Onnes writes that he must express his admiration for splendid work.

An occasion to requite was found by Olszewski twelve years later. Kamerlingh Onnes was able to surmount in some manner the administrative difficulties and continued cryogenic research with great success, the greatest achievement certainly being the liquefaction of helium in 1908. Olszewski congratulated him of this feat, and Kamerlingh Onnes thanked him in his letter of September 20th, 1908.

The sequent series of letters - remaining to be discussed - has the following feature in common; the writers apply to Olszewski as a source of information on the properties of liquefied gases at low temperatures. There are letters from Victor Meyer of Göttingen, Lothar Meyer of Tübingen, Louis Henry of Louvain and Edmond van Aubel of Brussels.

For many years Olszewski corresponded with Clement Winkler of Freiberg in Saxony, the discoverer of germanium. Reprints were exchanged and remarks on the current research were shared; Winkler admires the masterful experimental technique of Olszewski.

There were many more correspondents of Olszewski from various countries, as for instance C. Wiedemann of Leipzig, P. Bachmetieff of Sofia, J. H. van't Hoff of Berlin, L. Tshugalev of Moscow, B. Rayman of Prague, M. Bauer of Vienna, E. L. Nichols of New York, and others. Their letters are concerned with less important affairs, therefore they will not be discussed; again, letters from two more correspondents will be presented.

The first of these is Michael Altschul of Berlin, former assistant of Pictet (letters dated February 8th, March 1st, and March 8th, 1897). In the first letter Altschul quoted an interesting information, that when he worked in 1895 in Leipzig under the direction of Ostwald, on the latter's advice he went to Cracow to see the famous laboratory of Olszewski, where he was well received. This emboldens him to ask Olszewski to collaborate with the review "Zeitschrift für comprimierte und flüssige Gase" which he begins to edit. He informs that such collaboration is already promised by Kamerlingh Onnes, V. Meyer, Pictet, Van der Waals, Wiebe, Guldberg, de Heen, Thomsen, Solvay, and others. He asks Olszewski for a detailed description of his laboratory. Olszewski agreed to collaborate with the review but - as he did not feel well - proposed that the description should be written by his assistant, Tadeusz Estreicher.

Estreicher's article really appeared in Altschul's review in 1897.<sup>10</sup> It was, so to say, a summing up of the first period in the history of cryogenics - the period of the cascade method. The heart of the described laboratory

was an apparatus for liquefying oxygen, constructed in 1890, working by the cascade method. In the meantime, already in 1895 - or even earlier - the gas - liquefying equipments of Hampson or Linde were invented, utilizing the Joule-Thomson effect and the counter-current principle. Of course, these were, for the time being, the first attempts of a new method. The last five years of the XIXth century might be regarded as a transition period. The description of Olszewski's laboratory was a fare-well to a past stage. Olszewski himself understood, moreover, that the cascade method could not compete with the counter-current method - as regards simplicity of construction and security in work and in 1898 he began to modernize his laboratory. He was also occupied with the construction of high quality apparatus for the liquefaction of air and hydrogen based on the Hampson method.

A sort of opening of a new period of history of cryogenics is found much earlier in the correspondence of Olszewski. Namely there is a letter (dated October 9th, 1895) from William Mundell Thornton of University College in Liverpool, collaborator of Hampson in the discovery of his method. In this letter we may read "...May I call your attention to the enclosed note of a new process of liquefying air or any gases. It is by the application of the regeneration principle to obtain extreme cold rather than great heat and in the hands of Professors Linde & Schröter has proved a success. ...The scheme is in every respect identical even to the experimental details with one invented by Mr. Hampson of Chester and myself and designed for use in laboratories. The idea is eighteen months or more old... Professor Lodge has favourably criticised the scheme and we should be very greatly obliged if you would tell us what you think of its utility in laboratory work both chemical and physical on the continent."

Olszewski's opinion on the method was probably positive. Besides, the method was in position to defend itself and thus began a new era in the development of cryogenics.

### N o t e s

1. Collection of letter in the Museum of the Jagellonian University, Krakov.
2. K.Adwentowski, A.Pasternak and Z.Wojtaszek, "Who of the two: Dewar or Olszewski?". *Kwartalnik Historii Nauki i Techniki*, Special Issue, (1957-1958), p.77-95.
3. Z.Wojtaszek, "On the scientific contacts of Karol Olszewski with William Ramsay", *Actes de XI<sup>e</sup> Congrès International d'Histoire des Sciences*, Vol.IV (1968), pp.113-116.
4. Z.Wojtaszek, "Olszewski's contribution to cryogenic engineering", *Etudes d'histoire de la sciences et de la technique*, 50 (1968), pp.185-196.
5. K.Olszewski, "Temperature et pression critique de l'azote. Temperatures d'ébullition de l'azote et de l'éthylène sous de faibles pressions", *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 99, séance du 21 juillet 1884, pp.133-136.
6. Letters in the Dutch Museum of the History of Science, Leiden.
7. H.Kamerlingh Onnes, "On the cryogenic laboratory at Leiden and on the production of very low temperatures", *Communications from the Laboratory of Physics at the University of Leiden*, N°14 (1894), pp.1-30.
8. H.Kamerlingh Onnes, "Remarks on the liquefaction of hydrogen, on thermodynamical similarity and on the use of vacuum vessels", *Communications from the Laboratory of Physics at the University of Leiden*, N°23 (1895), pp.1-23.

9. K.Olszewski, "Ein Versuch das Helium zu verflüssigen",  
Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie,  
Classe des sciences mathématiques et naturelles,  
(1896), pp.297-307.
10. T.Estreicher, "Das kryogenische Laboratorium in Krakau",  
Zeitschrift für comprimierte und flüssige Gase", 1  
(1897) pp.128-136.

Zoltán Szökefalvi - Nagy (Ungarn)

DIE ERSTEN SCHRITTE FÜR DIE VERBREITUNG DER CHEMISCHEN  
WISSENSCHAFTEN IN UNGARN.

Die Wissenschaftsgeschichte pflegte sich nur mit der Entstehung herforragender Erfolge der Wissenschaften zu beschäftigen, sie pflegte die horizontale Ausdehnung der Wissenschaften nicht zu forschen, nämlich wie sich die wissenschaftlichen Kenntnisse in den breiteren Massen des Volkes verbreiteten, obwohl auch dies aus kulturhistorischem Gesichtspunkt sehr wesentlich ist.

Es ist allbekannt, dass die exklusive Wissenschaft der Wissenschaftler in der Neuzeit - die von der Zeit der bürgerlichen Revolutionen zu rechnen ist - demokratisiert wurde. Die Tatsache, dass die epochenmachenden Chemie-Fachbücher R.Boyle: Sceptical Chemist, 1661; das Buch von A.Lavoisiers: Traité élémentaire de la chimie, 1789 in englischer bzw. französischer Sprachen ausgegeben wurden; kennzeichnet, dass die Chemie in der Neuzeit den Weg zu den breiteren Bevölkerungsschichten suchte.

In der ganzen Welt begann also ein Vorgang in den XVII-XVIII. Jahrhunderten zur Popularisierung der Wissenschaften. Wenn ich hier nur über die Lage in Ungarn berichten will, steckt die Ursache davon in den historischen, ethnographischen und sogar linguistischen Faktoren, wodurch das Land in einer besonderen - von der allgemeinen abweichenden - Lage war.

Im Laufe der XVI-XVII. Jahrhunderte drückte der ständige Kampf zwischen den Türken und der Westen ihr Gepräge auf das Karpatenbecken, wodurch natürlich auch die kulturelle Entwicklung bedeutend zurückgeworfen wurde. Die nach dem Aufhören der Kämpfe durchgeführte Bevölkerung der entvölkerten Gegende durch Fremden machte die schon vom Anfang an ziemlich bunte ethnische Verteilung der verschiedenen Nationalitäten noch farbvoller.

Wegen der Buntheit der Nationalitäten blieb die lateinische Sprache - als Esperanto des Karpatenbeckens - verhältnismässig lange, bis in die Mitte des XIX. Jahrhunderts als Sprache der Verwaltung, sowie die des Mittelschul und Hochschulunterrichts; so erwachte auch die Sehnsucht nach der Befreiung - von ihr - im Verhältnis zum Westen nur mit gewisser Verspätung.

Es ist charakteristisch für die Lage, dass als János Apáczai Csere im Laufe seiner Studien an der Utrechter Universität den Vordrang der westeuropäischen Sprachen sehend, selbst eine Ungarische Enzyklopädie zusammengestellt und im Jahre 1653 ausgegeben hat, - darin die Naturwissenschaften, so auch die Chemie - Cartesianerweise behandelnd - mehr als ein Jahrhundert lang keinen Nachfolger fand.

Auch andere Wissenschaften sind der Chemie nicht weit vorgegangen. Die Physik wendete die Sprache des Volkes zum erstenmale im Jahre 1777 an, die erste Mineralogie - die der Chemie wesentlich näher steht - wurde in ungarischer Sprache durch Ferenc Benkó ebenso in Ausland : in Göttingen geschrieben.

Einige Bücher in ungarischer Sprache wurden wohl mit dem Titel ausgegeben, der dem Leser die Bekanntmachung der Naturwissenschaften versprach, diese suchten aber in der Natur einen Beweis für den Gottesglauben und erzielten die Verstärkung der religiösen Gesinnung. Chronologisch wurden diese durch Volksschullehrbücher gefolgt, worin aber der naturwissenschaftliche Teil minimal war.

Nur am Ende des XVIII. Jahrhunderts, in der Zeit der Verstärkung der Aufklärung, als die Ansicht sich verbreitete, dass "jede Nation nur auf ihrer Sprache Wissenschaftler wurde": erschienen solche Werke in ungarischer Sprache, die die Chemie wissenschaftlich richtig behandelten. Unter diesen gab es Werke, die als Hilfsbücher in den Mittel- und Hochschulen anwendbar waren, hauptsächlich aber solche, die die Wissenschaften in den breiteren Massen des Volkes zu verbreiten versuchten. Besonders die damals sich vermehrten Zeitschriften, unter ihnen auch die von literarischem Inhalt, machten vieles im Interesse der Verbreitung wissenschaftlicher Chemie Kenntnisse.

Durch solche Gestaltung der Ereignisse wurde die öffentliche Meinung von Ungarn zu einem der frühesten Anhänger der Chemie von Lavoisier.

Als eines der grössten Hindernisse für die Verbreitung der Kenntnisse wurde die Verschiedenheit der ungarischen Sprache von den anderen Sprachen Europas angesehen, der Umstand, dass die Fachsprache von griechischem und lateinischem Ursprung im ungarischen Text sehr auffallend und abstechend war.

Man muss die Energie bewundern, das die ungarischen Chemiker im Interesse der Ungarisierung der Chemie-Fachsprache entwickelt haben. Die Wissenschaftliche Akademie Ungarns stellte mit Stolz fest, dass keine einzige europäische Nation so logisch und wissenschaftlich begründete Chemie-Fachsprache habe, wie die ungarische. Kein einziges Fremdwort ist in dieser Nomenklatur geblieben. Für jedes Element jede Verbindung und jedes Mittel wurde ein neuer ungarischer Name geschöpft.

Diese grosse Arbeit erwies sich in den Folgenden als nutzlos, da die Hauptschwierigkeit im Verstehen der unbekanntem chemischen Begriffe nicht in der Nomenklatur besteht. Dabei hätte es auch zu ungesunder Isolierung von der internationalen Wissenschaft führen können, wenn man unter Führung der zur Verbreitung der Naturwissenschaften zum Leben gerufe-

nen Gesellschaft - die intensive Wirkung hatte - jede Neuschöpfung der ungarischen Chemie-Fachsprache, die alleinstehend während zwei Generationen herrschte, nicht ausgerottet hätte.

Wie wir es gesehen haben, war die Verbreitung der Chemie-Kenntnisse in Ungarn später angefangen, sie hat einige Sackgassen zurückgelegt, aber ihr Beispiel ist doch lehrhaft, ihre selbstlose Arbeit verdient dabei auch so die Anerkennung, da die jetzige Lage durch sie vorbereitet wurde, wofür uns nicht beschämen müssen.

William H. Brock (Great Britain)  
THE HOFMANN - LIEBIG CORRESPONDENCE

Editions of Liebig's correspondence with celebrated chemists like Berzelius, Wöhler, Mohr and Schönbein were produced within the first thirty years after Liebig's death in 1872;<sup>1</sup> but his letters to his close friend and first pupil of real distinction, A.W.Hofmann (1818-1892), were never published. In 1888 Hofmann edited the publication of Liebig's letters with Wöhler (who had approved their selection before his death), yet he made no plans to publish his own correspondence with Liebig, despite his preparation of a biography of Liebig in 1875.<sup>2</sup> Such a minor discrepancy is no longer puzzling when the letters are inspected and their overall character assessed.

At the Bayerische Staatsbibliothek in München there are 39 letters written by Hofmann to Liebig between 1841, when he became Liebig's private assistant, and 1872. The other half of this correspondence, which unfortunately does not match uniformly, is housed at the Gesellschaft Liebig-Museum at Giessen, where 90 letters from Liebig to Hofmann between 1845 and 1872 are to be found. Two letters absent



from the collections, which were published respectively by Sudhoff in 1906 and Winderlich in 1930,<sup>3</sup> together with one unpublished letter from Hofmann to Georg Liebig (who had owed his career as a military doctor in India to Hofmann's influence), bring the total collection available for study to 132 items. The letters are in old hand and fairly legible. During the past two years transcriptions have been made into Roman script by Dr. Wangermann, and preliminary translations into English were completed recently. We hope, provisionally, to publish an edition of the correspondence in 1973.

Most of the letters relate to the first ten years (1845-1855) of Hofmann's career in London at the Royal College of Chemistry which was founded in 1845 following the initiative of Liebig's two English pharmaceutical pupils, Dr. John Gardner and J. Lloyd Bullock. The latter correspondence is intermittent; no doubt this is a reflection of Liebig's withdrawal from active chemical research following his transfer to München in 1852, and Hofmann's increasing self-assurance as the new leader of German chemistry, following his own transfer to Berlin in 1865, which evidently led to strained relations between the two men. (The exchange of letters is represented by only 15 letters after 1855. At this stage we have no way of telling how many letters have been lost or destroyed, or how the present sample were preserved.) Until his return to Germany Hofmann remained very much the differential and devoted pupil, and this fact, together with their physical separation and Liebig's special relationship with Great Britain, meant that long and informative letters were frequently exchanged. A few preliminary impressions of this correspondence can now be given.

Hofmann was made a Privatdocent at Bonn in the Spring of 1845. Prospects were excellent and, at first, he had no wish to entertain an uncertain future in London. In June

1845 Liebig said that he would have taken the London position himself if Hofmann had not moved to Bonn; implying that he would have wished the 27-year-old Hofmann to succeed him at Giessen. Then prospect of Hofmann's succession occurred again in 1851 when Liebig negotiated with Heidelberg. "I have the intention of suggestion you for Heidelberg if I do not answer the call", Liebig wrote, "of for Giessen if I do" (10.5.51). Hofmann replied that he would be prepared to make financial sacrifices to return to Germany, but Giessen did not appeal to him. He revealed one of his reasons in 1852 when Liebig accepted the Chair at München and repeated his Giessen offer: "I have always had a clear opinion of myself and my capabilities; I have never despised them, but also never overestimated them Put bluntly, I am incapable of filling the post after you. I am essentially a man with one idea and feel the difference would be too great" (20.6.52).

But the real reason was not modesty, but unexplained mutual feelings of animosity between Hofmann and Heinrich Will, the Assistant Professor of Chemistry at Giessen. Liebig's private view of his ultimate successor is therefore of some interest: "Will is not the man for the job. He has done nothing for three years, nor will he do anything in the future. To ve considerate under such circumstances is a crime... Will would be completely stupid to feel slighted by a call to someone else, for only through this can he hope to retain a fairly large number of students" (8.6.52).

As is well known, Giessen rapidly ceased to be the international Mecca of chemical tyros after Will succeeded Liebig.

In London Hofmann immediately admired the seriousness of purpose behind the private venture known as the Royal College of Chemistry. Accordingly, he attended Brande's

and Graham's lectures to improve his own lectures. He soon found that "London life is a peculiarly gay, endlessly varied confusion, stimulating and refreshing for the fortunate and hopeful, but discouraging for the depressed" (28.1.55). If the finances of the College were desperate, Hofmann found that there were large sums to be made from consultancy - as he advised Liebig cynically: do not "lift up your hand without first making sure that it is counterbalanced with gold" (26.6.53). This attitude was perhaps publicly visible, for T.A.Hirst recorded in his private journal rumours that "by robbery and intrigue (Hofmann) manages to suck an income of 12 or 14 hundred pounds a year out of England".<sup>4</sup> But the present correspondence does not reveal an altruistic Liebig either. Walton, his English publisher, was to pay Liebig £150 for the third enlarged edition of the Familiar Letters on Chemistry in 1851. (This was for a printing of 4000 copies.) However, by publishing the four new "Letters" of this edition in Wakley's Lancet beforehand, Liebig earned another £150. When Hofmann and Graham investigated rumours that the Burton-brewed beers of Allsopp and Bass were contaminated by strychnine in 1852, Liebig gained £100 for writing an open letter in praise of the English brew. His main chemical test "consisted in my drinking a bottle with great enjoyment" (8.5.52).

The principal financial and business interest revealed by approximately twenty percent of these letters is rather startling. In 1845 Liebig, Hofmann, Bullock and Gardner plotted to profit from Liebig's discovery that there were unexploited amounts of quinine present as quinidine in the waste-products from the pharmaceutical manufacture of quinine sulphate.<sup>5</sup> Between 1845 and 1846 the consortium raised money to buy tons of quinidine cheaply from all over Europe for shipment to Bullock's factory in London. Their plan was to sell and market it as "amorphous quinine" at an in-

flated price once Liebig published his deliberately-delayed identification of quinine and quinidine. Profits were to be shared three ways: a third each for the German and English partners and unnamed financiers. Considerable discussion developed in the English medical press when it was noticed that Bullock had patented Liebig's process some days before Liebig's official identification was published in May 1846. But by then the English conspirators had already fallen out with their German colleagues, mainly because Liebig, for reasons of political expediency, had privately advised the Hessian Privy Counsellor Herr von Linde that there were profits to be made from the purchase of quinidine

When Hofmann took stock of the "unfortunate affair" in February 1847 he reckoned that his own share of the profits amounted to about £30 compared with his estimate of £1000 in June 1845. No doubt Bullock and Gardner did better, though the affair was a precipitating factor in Gardner's dismissal from the Secretaryship of the R.C.C. in August 1846, while Robert Warrington's patent (1846) for using animal charcoal in quinine manufacture demolished the significance of the Liebig-Bullock process; and both Englishmen lost the friendship of Liebig and the future possibility of translating his writings.

To read these letters for their possible information on the current research activities of the two men will lead to disappointment. For, unlike the published correspondence with Berzelius or Wöhler, Liebig's and Hofmann's letters contain comparatively little detail concerning their research. Of course, there are many other aspects of their correspondence which could be mentioned: Liebig's delightful paternal pride and concern for the advancement of his son Georg, his sympathy for Hofmann's continual bereavements, their sharp comments on other chemists, or Liebig's sly humour (e.g. "good drinking water is water in which

peas can be cooked", 19.3.46), but we have deliberately emphasized financial matters since this is probably the solution to the problem of their previous non-publication. The quality of the letters with their incessant concern with money would have cast an ill light on the heroic status of both Liebig and Hofmann if they had been published alongside the collections of Berzelius and Wöhler. Edited out, the truncated letters would again have compared poorly with the scientifically-revealing letters of Liebig's other correspondence. To use a contemporary distinction which does seem to be useful for once: the collection is more concerned with "externalist" history of science than with "internalist" history; for that reason there was no desire to publish the letters. Publication today, however, may help us to understand better the private and personal motives which produced the professional scientist in the nineteenth century.

#### N o t e s

1. Carlo Paolini, Justus von Liebig, Eine Bibliographie sämtlicher Veröffentlichungen, Heidelberg, 1968.
2. The Life-Work of Liebig in Experimental and Philosophic Chemistry, The Faraday Lecture for 1875, London, 1876.
3. K.Sudhoff, Mitt. Gesch. Med. Naturwiss.,5(1906), 227-30; R.Winderlich in G.Bugge, Das Buch der Grossen Chemiker, Berlin, 1930, II, 28, 144.
4. Journals of Thomas Archer Hirst (Royal Institution, London), 27 May, 1855.
5. J.Liebig, "Ueber die Zusammensetzung und die medizinische Wirksamkeit des Chinoidins", Annalen, 50 (1846), 348-356; significantly retitled for English readers, "On Amorphous quinine as it exists in the substance known in commerce as Quinoidine", Lancet, 1846, 1, 585-587.

В.И. Есафов (СССР)

## К ОЦЕНКЕ НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ М.БЕРТЛО В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Научная деятельность М.Бертло еще при жизни получила самую высокую оценку. Юбилей пятидесятилетия научной и общественной деятельности Бертло в 1901 г. вылился в интернациональный праздник химической науки. В отзывах, данных после кончины Бертло, его называли "Лавуазье XIX столетия", "чудом природы", "исполинским духом". Однако многие отзывы были недостаточно объективны и не объясняли, почему Бертло, отрицавший атомистическую теорию, мог опережать в 50-х годах прошлого столетия химиков, стоявших на ее позициях. Этот вопрос интересовал А.М. Бутлерова в 1861 г.

Относя Бертло к поборникам эмпиризма, реакционерам в науке, Бутлеров тем не менее, как-то задал ему вопрос, "каким образом дошел Юн до своих оригинальных способов образования того или другого вещества?". Бертло шутивно ответил: "C'est en pensant", — чтобы решить данный вопрос, необходимо вспомнить о периоде формирования мировоззрения Бертло, сыгравшего существенную роль в его научной деятельности. Этот период совпал со временем глубокого кризиса химической науки 40-х и 50-х годов XIX столетия. Молодой Бертло находился под сильным влиянием Пелуза и Балара, расчетливых практиков химиков. В те "смутные времена", переживаемые химией, они придерживались общих законов природы, стехиометрических законов химии, учения об эквивалентных весах химических элементов, классических работ Лавуазье и Бертолле, не прымая ни к сторонникам Берцелиуса, ни к группе основоположников унитарной теории Лорана и Жерара. Бертло был свидетелем неприязненного отношения к ним наиболее авторитетных французских химиков. Обладая трезвым, не по летам практическим умом, Бертло, возможно, не без влияния Ренана, стал последователем позитивистской философии. Восставая против предрассудков, мистики, Бертло считал, что экспериментальным наукам принадлежит ведущая роль в прогрессе.

Круговорот вещества и явлений в природе послужил для Бертло основанием, чтобы признать за закон природы обратимость химических процессов и вместе с ним возможность синтеза любых веществ. Все это определило "теоретическую платформу", на которую встал Бертло, его отношение к вопросам теории. Не вооружая ее сторонников конкретными планами научных исследований, эта "платформа" вселяла в ее сторонников уверенность в успех синтеза любых веществ.

Бертло начал изучать органическую химию, которая к 50-м годам прошлого столетия располагала сведениями о синтезах некоторых органических веществ и важных наблюдениях, многие из которых оказались практически забытыми, хотя каждое из них могло составить предмет специального изучения. Первые исследования в области синтеза — результат изучения незавершенных работ. Бертло получил известность бла-

годаря синтезу глицеридов. До него Пелуз и Жеши синтезировали бутин, оставив открытым вопрос об идентичности его с природным бутрином, выделенным Шевремом. Варьируя условия и весовые соотношения органических кислот и глицерина, Бертоло получил глицериды различных кислот, высшие из которых, поспешив, принял за тетраглицериды. Вскоре исправив ошибку, он описал три ряда глицеридов, чем доказал трехкислотную<sup>1</sup> природу глицерина и возможность синтеза жирных веществ. Бертоло и де Лука пытались получить триодгидрин глицерина, фактически получили иодистый аллил и восстановили его в пропилен.

Так Бертоло совершил переход к химии олефиновых углеводов, которая тогда, образно говоря, была химической целиной. Отлично это понимая, Бертоло на пропилене как модельном веществе изучил ряд реакций присоединения, в том числе реакцию гидратации с помощью серной кислоты, и получил пропиловый<sup>2</sup> спирт с т. кип. 81–82°С. Бертоло незамедлительно перенес опыты на маслородный газ (этилен). Фарадей, Реньо, Магнус установили, что этилен поглощается серной кислотой, образуя черновинную (этилсерную) кислоту, К-соль которой при перегонке с водой, что наблюдал Геннель, дает винный спирт. Так, качественно была доказана возможность обратного получения этилового спирта из этилена. Бертоло впервые описал условия взаимодействия чистого этилена<sup>3</sup> с серной кислотой и, получив этанол, заявил: "Это первый случай, когда алкоголь получен без помощи ферментации". Второй способ синтеза спиртов Бертоло открыл, используя обратное превращение хлористого метила в метиловый алкоголь.

Изучение свойств глицерина натолкнуло Бертоло на мысль, что сахара, обладая нейтральным характером, при большом содержании кислорода являются полиалкоголями, и он это доказал. Большинство химиков, придерживавшихся теории типов, довольно сильно отставали от Бертоло по числу и значимости своих исследований. Он один возглавил новое синтетическое направление в органической химии.

Бертоло сформировался как многоплановый исследователь, удивлявший всех невиданными темпами своих работ. Старая химическая школа в лице Бертоло показала, что она могла еще дать органической химии. Об умелом использовании принципа обратимости химических реакций, масштабности мышления Бертоло дает представление расчет, приведший к синтезу формиата калия. Поводом послужило сравнение этилового алкоголя с муравьиной кислотой, отщепляющих под действием серной кислоты элементы воды с образованием соответственно этилена и окиси углерода. Аналогия проглядывала в том, что  $C_2H_4$  и  $CO$  присоединяли равные объемы хлора. Поскольку Бертоло осуществил обрат-

---

<sup>1</sup> Т.е. трехатомную.

<sup>2</sup> Фактически изопропиловый спирт.

<sup>3</sup> Получен из  $C_2H_4J_2$



ный переход этилена в этанол, ему оставалось найти условия превращения чистой окиси углерода<sup>4</sup> в муравьиную кислоту или ее соли. Бертло показал, что увлажненный едкий калий поглощает при нагревании около 100°С окись углерода с образованием формиата калия. Бертло любил проводить термическое разложение формиата бария, сопровождавшееся частичным образованием метана, этилена. Реакция не имела никакого практического значения, доказывая лишь превращение кислородных органических веществ в углеводороды. Продолжая исследования Гей-Люссака, Бертло открыл новый способ получения муравьиной кислоты путем нагревания шавелевой кислоты с глицерином и водой. К этому же периоду относится открытие реакции синтеза формена<sup>5</sup> (метана) путем пропускания смеси C<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> над нагретыми до темно-красного каления медью или железом. В 1858–1859 гг. Бёттгер в светильном газе, Кэ в газе, полученном при разложении алкоголя, обнаружили газ, дающий медное соединение при пропускании через аммиачный раствор полуохристой меди. Бертло, проанализировав этот газ, приписал ему формулу C<sup>4</sup>H<sup>25</sup>, назвав ацетиленом. Бертло получал ацетилен также из метана, этилена, метилового алкоголя, лучше из простого эфира. К изологическим рядам C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> Бертло прибавил ряд ацетиленовых углеводородов C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>. Но метод Кэ-Бертло не позволял получать гомологи ацетилена. Это стало возможным благодаря методам Савича, Мясникова. Представляя ацетилен аналогом этилена, Бертло, не анализируя, принял продукт гидратации ацетилена с помощью H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> за ацетиленый спирт<sup>6</sup>, из аллилена – за аллиленовый спирт. Вера в непогрешимость своей интуиции привела Бертло к ошибкам, вскрытым Шрое, доказавшим тождество аллиленового спирта с ацетоном, и Лагермарком Эльтековым – тождество ацетиленового спирта с кротоновым альдегидом. Верно рассматривая получение ацетилена из метана как синтез, Бертло путем пропускания водорода через вольтовую дугу между углями синтезировал ацетилен. Бертло доказал правильность мнения Берцелиуса о том, что двууглеродистый водород Фарадея (бензол) при одинаковом процентном составе втрое тяжелее ацетилена, превратив ацетилен, при температуре, близкой к размягчению стекла, в полимеры – бензол, стирол. Так был переброшен мост между жирными и ароматическими соединениями. Бертло понял общенаучное значение превращения трихлоруксусной кислоты в уксусную и посвятил много

<sup>4</sup>СО получалась нагреванием тяжелого шпата, смешанного с порошкообразным железом.

<sup>5</sup>С = 6. Бертло подтвердил данные первооткрывателя ацетилена Э.Дэви.

<sup>6</sup>Виниловый спирт.



внимания восстановительным реакциям, используя в качестве универсального восстановителя иодистоводородную кислоту удельного веса  $\sim 2,0$ . С помощью нее Лаутеман превратил молочную кислоту в пропионовую кислоту. Бертло показал, что все кислородные жирные соединения, непредельные углеводороды восстанавливаются в предельные углеводороды. Амины расщепляются на аммиак и предельные углеводороды. Ароматические углеводороды и их производные с 80-100-кратным по весу количеством HJ-кислоты ( $d \sim 2,0$ ) после 24-часового нагревания при  $275-280^\circ \text{C}$ , по данным Бертло, также превращаются в  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Позднее Кижнер обстоятельными опытами доказал, что бензол восстанавливается HJ-кислотой примерно на 20% в  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , на 80% в  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , представляющий собой метилциклопентан. Отметим, что Бертло выявил важные свойства некоторых терпенов и высказал предположение, что терпены являются полимерами терена ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ), принимавшегося за метилэтилацетилен.

Все сказанное, естественно, не исчерпывает оставленного Бертло огромного научного наследия, которое будет и впредь приковывать внимание историков химической науки.

Ferenz Szabadváry (Ungarn)

KÁROLY THAN UND DIE CHEMIE IN UNGARN IN DER ZWEITEN  
HÄLFTE DES XIX. JAHRHUNDERTS

Es wäre interessant zu untersuchen welche Wissenschaft in den verschiedenen Ländern zuerst bis zum Niveau der selbständigen Forschung gelangte und was für Gründe in den einzelnen Fällen hierfür angegeben werden können. Ich glaube in den meisten Ländern war es, ebenso wie in Ungarn, die Chemie. Bei uns veröffentlichte man schon im XVIII. Jahrhundert zahlreiche über eigene chemische Forschungsergebnisse berichtende Publikationen, solange in anderen Wissenschaftszweigen man erst zur Veröffentlichung von Kompilationen zu Unterrichtszwecken gelangte. Die wissenschaftliche Chemie entwickelte sich in Ungarn aus der Analyse, die neben der auf das Mittelalter zurückgehende Edelmetallproduktion seit Jahrhunderten lebhaft betrieben wurde. Die erste Hälfte des XIX. Jahrhunderts war hingegen durch einen Rückgang des che-

mischen Forschung gekennzeichnet, wenigstens ihre wissenschaftlichen Ergebnisse betreffend, hingegen sich in dieser Zeit des stürmischen ungarischen Nationalismus die ungarische Sprache ausbildete. "Es machte mir viel mehr Mühe die ungarischen Ausdrücke zu schaffen als die Wässer zu zerlegen" - schrieb der Autor des ersten in ungarischer Sprache erschienenen Chemiebuches im Jahr 1800, das über Heilwasseranalyse berichtete. Die Jahren in der Mitte des Jahrhunderts mit der Revolution und darauffolgenden fremden Unterdrückung liessen sogar die ungarische Sprache aus dem Unterricht verschwinden. Gegen 1860 liess sich jedoch schon der Wind des Ausgleiches spüren und, durch welchen 1867 die österreichisch-ungarische Monarchie zustande kam. Man führte wieder die ungarische Lehrsprache ein, folglich brauchte man Professoren die ungarisch sprachen, möglichst solche die nicht revolutionäre Vergangenheit hatten. Für das damals einzige chemische Institut der einzigen ungarischen Universität fand man die geeignete Person in den jungen Assistenten der Wiener Universität, Károly Than, der durch seine Lehrer Redtenbacher in Wien und Bunsen in Heidelberg lebhaft empfohlen wurde. Er bekam die Professur im Alter von 26 Jahren in spe von Talent und Geeignetheit und leitete sie bis 1908, also beinahe solange als die Monarchie bestand. Es war eine Zeit kapitalistischen industriellen Aufschwunges, wo der Bedarf an Chemikern rasch anstieg. Überall in der Welt war ja der Chemiker der erste der verschiedenen Wissenschaftler, der am frühesten unmittelbar in die Produktion, in die Fabriken eintrat.

In den Jahrzehnten von Thans Professur wurden neue Universitäten, Hochschulen, wissenschaftliche Institutionen, chemische Materialprüfanstalten gegründet, es entstanden wissenschaftliche Vereine, und all dies brauchte Professoren und Direktoren, die Chemiker sind. Es gab keine andere Chemiker

im Land, nur Schüler Thans und man ernannte meistens den er vorschlug. So kam es, dass im ganzen Land Thans Schüler Chemie unterrichteten, forschten und leiteten. Es kam schon oft vor in der Wissenschaft, dass jemand durch Zufall der Umstände wie Than, durch politische Ereignisse, durch Diskriminationen usw. zur entscheidenden und massgebenden Rolle in einem Wissenschaftsbereich in einem geographischen Bereich gelangt, nun hängt es von Gegebenheiten und Charakter des Betreffenden ab, ob diese Ausnahmestellung für die Betroffenen günstig oder ungünstig sein wird.

Im Fall von Károly Than ergab sich dies in meisten Hinsichten für förderlich.

Es war ein guter Organisator: erbaute vor hundert Jahren ein chemisches Institut, das zu seiner Zeit unter die modernsten der Welt zählte. Es dient noch heute dem chemischen Unterricht an der Universität Budapest. Er spielte fördernde Rolle im wissenschaftspolitischen Leben, in der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, deren Vizepräsident und in der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft, deren Präsident er war. Er gründete die erste chemische Zeitschrift des Landes, die bis heute erscheint.

Er war ein ausgezeichnete Pädagoge, und ein sehr klarer, moderner Author. Sein beinahe zweitausend Seiten betragendes von der Jahrhundertswende erschienen Lehrbuch der experimentellen Chemie ist inhaltlich eines der besten Bücher, die ich aus dieser Zeit kenne; wäre es nicht ungarisch geschrieben worden, so würde es unter die berühmtesten Bücher der Chemie zählen. Es begann mit der Thermodynamik, mit Kinetik und mit Elektrochemie zu dieser Zeit, wo die physikalische Chemie kaum noch geboren war. Nicht viele Beispiele gibt es in dieser Zeit einer so moderner Auffassung.

Interesse für alles Neue, das charakterisierte Than bis in sein hohes Alter. Als Forscher schrieb er ungefähr 50 Ve-

röffentlichungen, die hauptsächlich die allgemeine, anorganische, analytische und physikalische Chemie betrafen. Obzwar er als Assistent in Wien aus dem Gebiet der organischen Chemie publizierte, hat er dieser, eben in jener Periode so emporschwingenden Wissenschaft den Rücken gewendet; Auch nicht in seinen Büchern behandelte er sie. Der zu grosse Alleinfluss eines Wissenschaftlers hat auch gegen den besten Willen Nachteile. Sein Uninteresse für die organische Chemie hat sehr wahrscheinlich in erheblichem Mass dazugetragen, dass dieser Zweig der Chemie sich in Ungarn erst ziemlich spät entwickelt hat, und lange kaum gepflegt wurde.

Von Thans wissenschaftlichen Ergebnissen am Gebiet der analytischen Chemie sind die Einführung des Kaliumbikarbonats als bis heute beste Urtitersubstanz der Alkalmetrie im Jahr 1860, und des Thanschen Salzes, des Kaliumbijodats zum selben Zweck in der Jodometrie (1888) hervorzuheben. 1864 schlug er an einer Tagung vor, die Ergebnisse von Wasseranalysen nicht willkürlich zu Salzen zusammenzustellen und so angeben, sondern in Form der Elemente bzw. Radikale darzustellen in der sie bestimmt wurden. Praktisch heist das, die Analyseergebnisse in Ionenform zusammenzustellen. Obzwar er diesen Vorschlag mit zahlreichen praktischen Argumenten unterstützte und auch in deutscher Sprache publizierte, verbreitete er sich nur in seinem Einflussgebiet, in Ungarn. Dreissig Jahre später, kurz nachdem Arrhenius seine Ionentheorie ausgearbeitet hatte, empfahl dasselbe Wilhelm Ostwald in seinem Buch "Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemien" nun mehr durch theoretische Grundlagen unterstützt. In der zweiten Ausgabe seines Buches anerkannte Ostwald Thans Priorität in dieser Frage.

Than entdeckte in einer ungarischen Heilquelle das Kohlenoxysulfid (Carbonsulfid), das er bald synthetisch erzeugte und seine physikalischen und chemischen Eigenschaften eingehend untersuchte.

In der allgemeinen und physikalischen Chemie definierte Than den Begriff des Molekularvolumens (Einheitsvolumens) der Gase. Er wies in seiner Veröffentlichung "Die Einheit des Molekularvolumens der Gase" darauf hin, dass die Chemiker, besonders die Organiker sehr irreführend und oberflächlich mit diesem für die Molekulargewichtsbestimmung so wichtigen Begriff vorgehen und oft sei ähnliches zu lesen, dass "dieser und jener Stoff in Gaszustand 4 oder 8 Volumen einnimmt." Er nannte Einheit des Molekularvolumens diesem Volumen, dass diejenige Menge von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure bei 0°C und 1 Atmosphären Druck einnimmt, das genau 1 g Wasserstoffatome enthält. Versuchsmässig bestimmte er diesen Wert als 22, 33 l. D. Verthelot korrigierte ihn später auf 22,41 l.

Than bewies 1864 bei der Dampfdichtebestimmung von Ammoniumchlorid, dass das anomalische Verhalten dieser Verbindung durch die thermische Dissoziation hervorgerufen wird. Er betonte, dass die Möglichkeit dieser Erscheinung bei Dampfdichtebestimmungen zu berücksichtigen sei.

Than befasste sich auch mit Eiskalorimetrie und Bestimmungen zu berücksichtigen sei.

Than befasste sich auch mit Eiskalorimetrie und bestimmte die Verbrennungswärme von verschiedenen Stoffen, u.a. vom Wasserstoff. Er unternahm die ersten spektroskopischen Untersuchungen in Ungarn und wies schon 1862 das Rubidium, erst 1861 durch Busen entdeckt, in der Asche von Eichen nach. Obzwar er persönlich daran nicht mitarbeitete, wurden in seinem Institut zahlreiche reaktionkinetische Untersuchungen an der Jahrhundertswende unternommen. Than publizierte immer allein unter seinem Namen; sein Name erscheint aber nie als Autor in Arbeiten die in seinem Institut von seinen Mitarbeitern oder Doktoranden unter seiner Leitung ausgeführt wurden. Solcher Arbeiten gibt es ungefähr zweihundert. In diesem Vortrag wollte ich nicht nur die nicht

allzu bekannten Verdienste eines würdigen Forschers in Erinnerung zu bringen, sondern auch das sehr interessante Problem der Rolle der Persönlichkeit in der wissenschaftlichen Entwicklung ganz oberflächlich anzurühren.

У.В. Пальм (СССР)

## РОЛЬ ТАРТУСКИХ ХИМИКОВ В СБЛИЖЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ МЫСЛИ В РОССИИ И ЗАПАДНОЙ ЕВРОПЕ В XIX СТОЛЕТИИ

Благодаря специфике своего географического расположения Прибалтика в прошлые столетия часто играла роль своеобразного посредника при общении России со странами Западной Европы. В Прибалтике скрещивались элементы русской и западноевропейской, в основном немецкой, культуры. Плодотворность естественных контактов русской и немецкой культур весьма заметно проявляется и при рассмотрении истории развития науки, в частности, химии в Прибалтике.

Кафедра химии существовала в составе Тартуского университета в течение всего прошлого столетия. В XIX в. в университете работали многие видные химики (А.Шерер, И.Гизе, К.Гебель, К.Шмидт, К.Клаус, В.Оствальд, Г.Тамман, И.Л. Кондаков, Л.И. Писаржевский и др.), которые поддерживали тесные научные связи как с русскими, так и с западными университетами.

Из тартуских профессоров химии прошлого столетия А.Н. Шерер, Д.Гриндель, И.Гизе и К.Гебель были питомцами Иэнского университета, К.Шмидт (ученик Ю.Либиха) – Берлинского, К.Клаус, В.Оствальд и Г.Тамман – Тартуского и И.Л. Кондаков – Петербургского.

Фактический основатель кафедры химии и фармации Тартуского университета академик Петербургской Академии наук А.Н. Шерер, уроженец Петербурга, уже в Германии в конце XVIII столетия стал убежденным сторонником передовых взглядов Лавуазье. Его научно-педагогическая деятельность сначала в Тарту, Потом в Академии наук в Петербурге оказывала существенное влияние на распространение новых химических теорий в России, а также на возникновение и развитие русской химической терминологии. Плодотворной для развития химии в России была также издательская деятельность Д.Гринделя, И.Гизе и К.Гебеля, преемников А.Шерера на кафедре химии Тартуского университета. Изданные ими журналы, книги и учебники способствовали сближению научных взглядов русских и западноевропейских химиков. Из тартуских химиков особенно следует отметить роль члена-корреспондента Петербургской Академии наук К.Ф. Гебеля (1799–1851), работавшего в Тарту 23 года. К.Гебель часто встречался с русскими и западными уче-

ными и вел интенсивную переписку со многими химиками, в том числе и с Ю.Либихом. Как показано в статьях А.Ю. Авербуха, работы К.Гебеля по взрывчатым веществам, в частности по получению нитроклетчатки, можно рассматривать как существенно важный этап в развитии химии взрывчатых веществ не только в России, но и во всем мире. Труды К.Гебеля в области химии природных соединений привели к открытию в 1837 г. неизвестного в то время алкалоида гармалина, что послужило толчком к развитию этого направления химии в России. Так работы Гебеля были плодотворно продолжены петербургским академиком И.Фрише, открывшем в 1841 г. алкалоид гармин ( $C_{13}H_{12}O_2$ ). Оригинальные рукописи, пробы краски на базе гармалина и др. хранятся в фондах Научной библиотеки Тартуского государственного университета.

Воспитанник немецких фармацевтических традиций, К.Гебель много сделал для развития фармации в России и подготовки фармацевтов для России и зарубежных стран. Он основал в 1844 г. при Тартуском университете Фармацевтический институт, который был первым центром подготовки фармацевтов в России. Созданный К.Гебелем Институт впоследствии возглавляли такие знаменитые ученые, как К.Кляус, Г.Драгендорф и И.Л. Кондаков.

Исключительно тесные научные связи установились между тартускими химиками, с одной стороны, и русскими и западными учеными, с другой, во второй половине XIX в., когда кафедру возглавляли Карл Шмидт (1822–1894) и Густав Тамман (1861–1938).

Приехавший в 1846 г. в Тарту молодой Шмидт уже разработал оригинальный путь к разрешению физиолого-химических проблем. Это был творческий синтез немецких традиций его учителей Либиха–Вагнера и русских медицинских традиций Н.И. Пирогова. Шмидт сочетал глубокое физиолого-клиническое рассмотрение процессов в организме с точным химическим исследованием. Благодаря оригинальному подходу к физиологическим процессам (процессы пищеварения, обмена веществ и энергии, кровообращения и др.) многие видные ученые (Г.Бунге, Р.Неймейстер, Г.Тамман) считают К.Шмидта одним из основателей современной физиологической химии.

Трудами тартуских профессоров К.Шмидта и Ф.Биддера в Тарту была основана известная во второй половине XIX в. школа физиологов (Г.Бунге, Н.Н. Луин, А.Шмидт, Ф.В. Овсянников, Н.М. Якубович и др.). Оригинальные работы К.Шмидта и Ф.Биддера оказывали существенное влияние на деятельность признанных немецких физиологов М.Петтенкофера, К.Фойта, М.Рубнера, Ф.Гоппе–Зайлера и др., а также на возникновение и развитие русской физиологической школы Павлова. И.В. Павлов сам неоднократно называл К.Шмидта и Ф.Биддера своими непосредственными предшественниками. Кстати, первый учитель И.П. Павлова в Петербургском университете Ф.В. Овсянников в 1848–1852 гг. изучал медицину в Тарту в лаборатории Биддера и Шмидта.

Заслугой К.Шмидта следует считать также активную пропаганду в Прибалтике и России агрохимических взглядов Ю.Либиха.



Как свидетельствуют архивные материалы, К.Шмидт был в тесных связях почти со всеми ведущими химиками того времени и своей деятельностью значительно содействовал лучшему взаимопониманию между русскими и западными химиками. Он вел с русскими химиками (Н.Н.Зининим, А.М. Бутлеровым др.) горячие дискуссии о теории типов французских химиков Лорана и Жерара. Вместе с тем Шмидт распространял среди химиков Западной Европы взгляды А.М. Бутлерова о строении органических соединений. Как подчеркнуто в последних трудах Ю.С. Мусабекова, К.Шмидт помог А.М. Бутлерову опубликовать в Германии на немецком языке основной труд Бутлерова о теории строения органических веществ.

К.Шмидт был выдающимся воспитателем нового поколения ученых-химиков, из которых многие стали впоследствии профессорами в русских и иностранных университетах. Назовем из них В.Оствальда в Риге и Лейпциге, Г.Таммана в Тарту и Геттингене, Г.Бунге в Базеле, Я.Натансона в Варшаве, В.Книйрима в Риге, Н.Д. Хрушова в Харькове и др.

Одновременно с К.Шмидтом работал в Тартуском университете другой крупный химик профессор К.Клаус (1789-1864), один из самых видных исследователей платиновых металлов в XIX столетии, открывший в 1844 г. новый элемент рутений. Клаус, ученик и ассистент Гебеля, длительное время был профессором химии в Казанском университете, где воспитал плеяду молодых русских химиков, среди которых самым выдающимся стал А.М. Бутлеров.

В последние десятилетия прошлого века молодые химики В.Оствальд и Г.Тамман отклонили традиционную тематику профессора Шмидта и включились в изучение совсем новых в то время проблем химической термодинамики (вопросы химического равновесия, теории растворов, гетерогенного равновесия и др.). Впоследствии это направление химии развивалось уже при непосредственном участии и под влиянием этих тартуских химиков и их учеников. После ухода В.Оствальда в 1881 г. из Тартуского университета в Рижский политехнический институт изучение в Тарту этих проблем продолжалось Г.Тамманом. Тесные контакты и даже прямое сотрудничество с западными (Б.Роозебоом, Я.Г. Вант-Гофф, В. Нернст, С. Аррениус, В.Оствальд и др.) и русскими (Д.И.Менделеев, Н.Н.Бекетов, Н.Л.Потолицын, В.А.Плотников и др.) химиками благоприятствовали проведению Тамманом в Тарту большой серии оригинальных работ и основанию тартуской школы по изучению гетерогенного равновесия и кинетики фазовых превращений. В трудах Таммана и его учеников сочетались точность проведения опыта с глубокой теоретической, особенно термодинамической, разработкой полученных результатов. При этом Тамман всегда старался вникнуть в химизм изучаемого процесса, что было характерным для русских химических традиций. Параллельное сотворчество по сходным проблемам Н.С. Курнакова в Петербурге и Г.Таммана в Тарту способствовало то-



му, что изучение фазовых равновесий в России достигло на рубеже нашего века очень высокого уровня.

Г. Тамман был убежденным приверженцем теории электролитической диссоциации. Он отдавал много сил пропаганде этой теории в России, но, в отличие от некоторых западных химиков, не отрицал полностью и положений "гидратной теории" растворов, развиваемой Д.И. Менделеевым.

Замечательные научные результаты были достигнуты и в трудах профессора кафедры фармазии И.Л. Кондакова (1857-1931), работавшего в Тарту с 1895 по 1918 г. В 1900 г. ему удалось получить при полимеризации 2,3-диметилбутадиена-1,3 первый в мире синтетический каучук. Начал исследования насыщенных углеводов Кондаков еще в Петербурге под руководством А.М. Бутлерова. Работы Кондакова по терпенам и изомеризации спиртов прославили бутлеровские традиции в органической химии во всем мире.

Mel Gorman (USA)

CONTRIBUTIONS OF W.B.O'SHAUGHNESSY  
TO CHEMISTRY IN INDIA

a recurrent theme in the international aspects of the history of science is the transference of the scientific disciplines from country to country. In this paper the role of W.B. O'Shaughnessy<sup>1</sup> in the diffusion of electrochemistry into British India in the second quarter of the nineteenth century will be considered. He was born in Limerick, Ireland, in 1809. He studied medicine at the University of Edinburgh and received his degree in 1829. The next four years were spent in Edinburgh and London practicing medicine, conducting private classes in forensic chemistry, and performing research on problems involving legal aspects of toxicology. In 1833 he entered the service of the East India Company as assistant surgeon in the army. He was headquartered at Calcutta. Like many an early nineteenth century physician, he was scientifically versatile. During thirty years in India he published widely in both biological and physical sciences. He was admitted as a Fellow of the Royal Society in 1843.<sup>2</sup> He retired from the East India Company in

1861, and spent the rest of his days in England. He died in Southsea in 1889. His interest in the various fields of chemistry was very widespread, but this paper shall be limited to his work in electrochemistry.

O'Shaughnessy did not allow his duties or his colonial isolation to interfere with his knowledge of the advancing front of electrical science.

Notwithstanding the difficulties of communication, he was able to keep reasonably well informed by reading current European journals and books. He depended chiefly on Faraday's work but also mentioned texts by Davy, Turner, and Brande. In 1837, he decided to construct a battery of 1000 Daniell cells. He was motivated by the fact that very few of his fellow colonials would have the opportunity to read and study as he did. So he planned this battery both for the purpose of doing original research and at the same time giving public demonstrations.<sup>3</sup> His experiments were similar to those being carried out by a host of investigators in Europe. These included the heating effect of the galvanic current while traversing metallic wires, and decompositions of water, acids, and salts. Investigators were trying to correlate galvanic action with various physical variables, such as temperature, barometric pressure, electrode surface, electrode shape, distance between electrodes, etc. For instance, he claimed that one of his batteries "served to disprove a statement recently made by Mr. Daniel (sic), that the proportion of zinc surface to copper is quite immaterial." Another area of concern was the use of electromagnetic instruments in comparison to the rate of decomposition of acidulated water as a measure of galvanic action. O'Shaughnessy favored the latter for "precise evidence". Actually, Faraday had proven that these two methods of measuring current were proportional to each other, but this was one area of his work unfamiliar to O'Shaughnessy. O'Shaughnessy engaged in this type of experimen-

tation, but like most of his counterparts elsewhere, he was unacquainted with Ohm's work. Although the latter had announced his law in 1827, he did so by publishing it in a limited edition book; consequently it was almost completely unknown until at least 1840. As a result of this situation it was virtually impossible to see much relationship in the vast accumulation of experimental detail. O'Shaughnessy and others tried various electrolytes in the zinc compartment of the cell, but no contribution about the nature of galvanism was forthcoming. With all of this type of trial and error experimentation, it was inevitable that improvements in cell design would be discovered. Here O'Shaughnessy made an original improvement. In his first cells, Daniell had used animal bladders to separate the electrolytes. Others thought that this was essential to the operation of the battery, so the practice was continued. However, due to their decay and fragility they contributed to the unreliability which was a characteristic of these early devices. O'Shaughnessy worked on this problem, and after much frustration in trying a variety of animal membranes, he finally found that tanned sheepskin was far superior to anything he had tried previously. In ordinary handling it could not be torn, and apparently the tanning process made it resistant to decomposition.

Although O'Shaughnessy could not get any significant quantification of results of the above described types of experiments, he made a significant contribution to chemistry in India by demonstrating Faraday's first law in terms of chemical equivalents, by showing that for every 32 parts by weight of zinc dissolving in a Daniell cell, the electricity generated would decompose water to yield 8 parts by weight of oxygen and one part by weight of hydrogen. Moreover, in another series of experiments, he put two connected identical zinc electrodes in the same cell and proved that each suffers a weight loss which is one half the number of equivalents lost according to Far-

day's law. This kind of an experiment was of a much higher scientific level than many contemporary reports in the literature.

O'Shaughnessy was decidedly more of an empiricist than a theoretician. Nevertheless he was able to choose for himself between the two rival theories on the nature of galvanic action. At this time the advocates of Volta's original contact theory were still very active in pressing their view. On the other hand, the followers of Davy and Faraday were insisting on chemical action at the electrodes as the source of the electrical current. O'Shaughnessy, because of his chemical and cultural background, would be expected to favor the latter, and he did so. Thus he introduced early into India the explanation of galvanic action which was eventually to become universally accepted.

O'Shaughnessy's outstanding development in electrochemistry was his invention of the silver chloride battery, which he constructed some time before 1851. It consisted of a zinc electrode and a silver metal-silver chloride electrode, both immersed in a solution of sodium chloride, with the obvious advantage of having one electrolyte instead of two. Priority problems regarding the first construction of this battery are treated elsewhere.<sup>4</sup>

From the foregoing, and notwithstanding a rather notable degree of mechanical ingenuity, it is evident that O'Shaughnessy was no great innovator in the field of fundamental chemical development. Rather, his importance to science in India accrues to his role as a disseminator of new developments as soon as he learned of them. But as an experimenter, he was not satisfied merely with verbally repeating scientific news; first he had to carry out the experiments themselves, and frequently extended their range. These experiments were executed in the well equipped (for the time and place) laboratories of the Calcutta Medical College, where he was professor of chemistry and natural philosophy. O'Shaughnessy was always keenly aware of

the higher educational needs of Indian youth, particularly those who were studying medicine. To satisfy their needs for a comprehension of galvanism, he wrote a text on the subject.<sup>5</sup> In the preface he states very clearly his concern that the level of presentation should be proper to the background of the students. He was an enthusiastic and popular lecturer, and we may infer that he was instrumental in diffusing among young Indians the principles and practices of electrochemistry. In particular, he introduced all of terms used by Faraday—*anode*, *cathode*, *electrolysis*, *electrolyte*, and *ion*.

Another manner of smaller scope by which O'Shaughnessy's work became known was the requirement of the East Indian Company that all of its professional employees should submit reports of their activities. Through these channels, many of the higher English administrators became aware of the advances in galvanism through O'Shaughnessy's reports.

More important were O'Shaughnessy's publications in the various scientific journals published in India during the second quarter of the nineteenth century. There were a number of others besides those mentioned in the references of this paper. Of course, for the scientist, publication in scholarly journals is the method of communication par excellence for reaching his colleagues. The existence of a number of well established general scientific societies which sponsored a journal made it possible for the diffusion of O'Shaughnessy's work with batteries among those individuals who could best appreciate the results.

The most effective way in which O'Shaughnessy transmitted the unfolding of electrochemistry was through his public lectures. These were given at the Calcutta Medical College, at the headquarters of scientific societies, and at the Governor's house. Usually he began by giving a history from the time of Galvani, then emphasized the advantages of his own battery inventions over the current European models, and finally launched into a series of demonstrations. These were of the spectacular

kind designed to impress his audience, such as producing an arc light between electrodes, melting a pair of scissors, and exploding a mixture of hydrogen and oxygen produced in the electrolysis of water. He attempted to fix in the minds of his listeners the importance of galvanism by predicting that batteries would be the future source of fuel, light, and locomotion. O'Shaughnessy's public lectures received wide circulation in the press of Calcutta, and thus became known to a large body of readers, for the newspapers of that period reprinted each other's news items very freely.

O'Shaughnessy's pursuit of knowledge of the operation of batteries led him into technological areas. He constructed a battery powered motor, but did not try to improve it.<sup>6</sup> His application of batteries to power the electric telegraph enabled him to establish the Indian telegraph system.<sup>7</sup>

In summary, it is evident that O'Shaughnessy played an important role in the dissemination of European electrochemical concepts into India by research, publication, lecture demonstrations and teaching.

#### B i b l i o g r a p h y

1. Dictionary of National Biography, XIV, 1204; C.E. Buckland, Dictionary of India Biography (London, 1906), 324; Proc. Roy. Soc. London, 46, XVIII-XIX (1889).
2. Record of the Royal Society (Edinburgh, 1940), 469.
3. O'Shaughnessy, W.B., Quarterly J. Calcutta Medical & Physical Soc., No. 3, 425 and No. 4, 484 (1837).
4. Gorman, Mel., Proc. of the Eleventh International Congress of the History of Science, No. 4, 153 (1968).
5. O'Shaughnessy, W.B., Notes of Lectures on Natural Philosophy, First Series on Galvanic Electricity (Calcutta, 1841).
6. Gorman, Mel. Technology & Culture, 9, 184 (1968)
7. Gorman, Mel., Technology & Culture, in press.

К.А. Лимэнеску, И.И. Иванов (Румыния)

## ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ЭМАНОИЛА БАКАЛОГЛУ В ОБЛАСТИ ХИМИИ

Это сообщение посвящено деятельности первого профессора физики Бухарестского университета Эманоила Бакалоглу (1830–1869).

Как физик и математик Бакалоглу достаточно изучен историками науки.

Бакалоглу работал также и в химии. Его работы в этой области также представляются оригинальными. Бакалоглу изучал промышленную химию в Париже (1857–1859) и в Лейпциге (1859–1861). В Лейпциге работал в лаборатории Отто Линне Ердманна и публиковал результаты своих работ в знаменитом журнале "Journal für praktische Chemie".

Первая работа Бакалоглу "О некоторых солях оксаминовой кислоты" является продолжением работ Баларда и Енгштрома, которые получили щелочные, щелочно-земельные и соли серебра оксаминовой кислоты. Бакалоглу впервые получил соли свинца, меди и никель оксаминовой кислоты.

Вторая работа "Анализ светильного газа" была опубликована в том же журнале и развивает исследования Бунзена, относящиеся к количественному определению ацетилена в светильном газе.

Исходя из теоретических соображений, Бакалоглу устанавливает функциональные зависимости количеств этана, этилена и ацетилена из общего их объема в смеси, количества углекислоты, образованной при их сжигании, и уменьшения объема при сжигании. Решает математически систему трех уравнений и находит формулы, необходимые для вычисления количеств этана, этилена и ацетилена в составе светильного газа.

Третья работа "О влиянии минеральных кислот на растворимость мышьяковистой кислоты". Четвертая работа Бакалоглу "Теоретические выводы, относящиеся к гомологическим рядам". В этой работе он устанавливает, как можно определить свойства одного органического соединения гомологического ряда исходя из свойств другого соединения того же ряда. Он пишет: "Свойства одного химического соединения зависят от молекулярных сил или от молекулярного состояния элементов, которые оно содержит". На основании собственных результатов он считает, что со временем можно прийти к "механической теории химии".

Последняя работа "Теоретические соображения относительно химии". Бакалоглу определяет химию как единственную науку, которая в состоянии дать точные сведения о деятельности тел и материи в общем.

Он настаивает на внедрении в химию методов теоретической механики в том же духе, в каком другой румынский ученый Спиру Харет предлагал внедрять методы механики в социологию.

Бакалоглу делает попытки объяснить некоторые химические явления, сводя их к условиям равновесия действующих сил в анализируемых явлениях.

Объясняя термическую диссоциацию веществ, он привлекает метафизическое понятие "межмолекулярного эфира" (тепловые силы, электрические силы и т.д.).

Бакалогу пользовался и другими ненаучными метафизическими представлениями, так и не сумев освободиться от механических представлений, широко распространенных в его время.

#### Литература

- Istrati C. — Bibliografia si lucrarile lui E.Bacaloglu, Bucuresti, 1896.  
Cimpan F. — Bacaloglu's Beitrag zum Studium des Fusspunkurven einer Kurven, Bulletin Fac. de stiinte din Cernauti, vol. XII, 1938, p. 107-119.  
Cimpan F. — Note bibliografica in legatura cu activitatea matematica a lui E.Bacaloglu, Analele Academiei Romane. Memoriile sectiei stiintifice, seria III, vol. XVI, 4, 1940, p. 11.  
Cimpan F. — Note inedite in legatura cu viata lui E.Bacaloglu, Analele stiint. Univ. Iasi, vol. III, 1957.  
Humuzescu H. — Cincizeci de ani de la moartea prof. E.Bacaloglu, Comunicare, Acad. Rom. Mem. Sect. Stiint, seria III, vol. XVIII, mem. 11, Bucuresti, 1942, p. 13.  
Bedreag C. — Bibliografia fizicii romane, Biografii, Bucuresti, 1957, p. 117-122.  
Kämmerer H. — Animtiri din viata lui E.Bacaloglu, in vol. Istrati, Bibliografia si lucrarile lui E.Bacaloglu, op.cit. p. XIII si urm.  
Andonie C. — Istoria matematicii in Romania, Bucuresti, 1966-1967.  
Bacaloglu E. — Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser, Journal für praktische Chemie, vol.81, p. 379.  
Bacaloglu E. — Über die Einfluss einiger Mineralsäure auf der Löslichkeit der Arsen-säure im Wasser, Journal für praktische Chemie, vol.83, 1861, p. 111.  
Bacaloglu E. — Theoretische Erläuterungen zu den homologen Reihe, Journal für praktische Chemie, vol.83, 1861, p. 194.

Teruko Muroga. Taitiro Fujinaga.  
Mitsukuni Yoshida (Japan)

A STUDY OF IRANIAN ART AND TECHNOLOGY THROUGH  
CHEMICAL ANALYSES

**Mr.Chairman, Ladies and Gentlmen. It is a great honor for me to attend this Congress to talk about historical works from the chemical viewpoint.**

Since 1956, I have been working on chemical analyses of about one hundred and fifty different archaeological samples which were brough from Iran, Afghanistan, Pakistan, China and collected in Japan.



The aim of the present work is to find out some correlation between their chemical composition and the historical aspects of their technology through chemical analyses.

In this respect, I would like to discuss the chemical components of some ancient glass samples which were brought from Western Central and Eastern Asia by the Kyoto University Scientific Mission to the Iranian Plateau and the Hindu-Kush and by Dr. Neghaban and his members.

Here is a map of sampling stations of Iran (fig.1). The places of collection in Iran were Tehran, Rey, Nishapul, Hirsabad, Atteshekhada, Salvistan, Amrash, Minab and Marlik. Of these places, it should be mentioned that Minab was a famous port in old Hormuz, a trading center between East and West, large amounts of chinese porcelain was imported there. Hormus is said to have prospered between the thirteenth and the fifteenth centuries, and to have declined with the collapse of the Kerman Kingdom; Now there are only ruins. Other samples were excavated from Marlik in Iran by Dr. Neghaban and his expedition in 1961. Marlik is located at the northwestern part of Iran, and it is said to have prospered about nine hundred B.C. and it remains in ruins.

At the beginning, I should like to talk about the methods of chemical analyses. Qualitative and semi-quantitative analyses were performed on the glass samples by the method of emission spectrography using germanium and platinum as the internal standard. More precise quantitative analyses were performed using a scheme shown in fig.2. In brief, the glass was brought into solution by carbonate fusion and then treated with hydrochloric acid. Subsequently, silica was measured by the gravimetric method, calcium and magnesium by the chelatometric titration, copper, zinc nickel and lead by the polarographic method, aluminium, iron, cobalt, manganese, titanium and phosphorus by the colorimetric method. Sodium and potassium were measured by the gravimetric



Fig. 1

method using separate portion of solution treated by the Lawrence-Smith method. The results of chemical analyses are shown in the next slide. Representative results are given here. The major components were silica, sodium, aluminium, calcium, magnesium and potassium. The minor components were titanium, iron, manganese, copper and chromium.

This is the continuation of the previous slide (fig. 3 cont.)

It is noteworthy that specimens containing tin were quite rare in the more than one hundred samples. The four specimens containing tin were these three samples shown in the slide together with a glass bracelet from Minab. Other glass samples from the same area, Minab, are found to be soda-lime glass. It can be thought that the porcelains discovered in Minab were Chinese products of Yuan and Ming dynasty. From the results of the chemical analyses of glass samples of many colors and sorts, it can be said that all were soda-lime glass; None of these samples

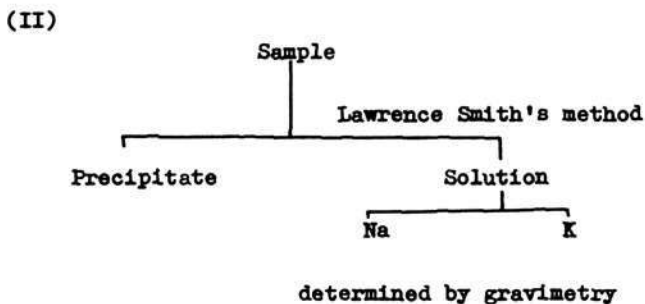
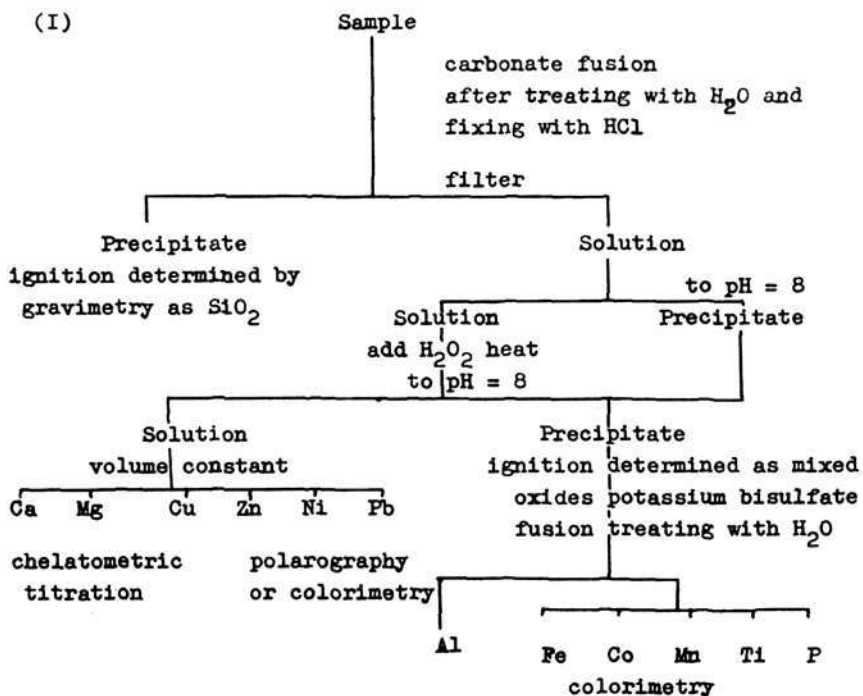


Fig 2

## Spectrochemical analyses of glasses

No	Place of collection	Color*	Major					Minor										Trace									
			Si	Na	Al	Ca	Mg	K	Al	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Sn	P	Ni	Co	Cr	Ag	Ba	V	B	Sr	Sb	Bi
1.	Tehran	L.B.	o	o		o	o	o	o		o							o	o	o						o	
2.	Rey	B.	o	o	o	o	o	o		o	o	o	o					o			o						
3.	Nishapul	G.B.	o	o	o	o	o	o		o	o										o						
4.	Nishapul	L.B.	o	o	o	o	o	o		o	o	o													o		
5.	Nishapul	D.G.	o	o	o	o	o	o		o	o	o						o			o						
6.	Nishapul	L.G.	o	o	o	o	o	o		o	o	o						o									
7.	Nishapul	L.G.	o	o	o	o	o	o		o		o													o		
8.	Nishapul	L.B.	o	o	o	o	o	o		o		o									o						
9.	Hirzabad	L.B.	o	o	o	o	o	o		o	o							o			o						
10.	Hirzabad	G.	o	o	o	o	o	o	•		o		o	o				o			o						
11.	Hirzabad	B.	o	o	o	o	o	o	•		o		o	o				o			o						
12.	Hirzabad	G.B.	o	o	o	o	o	o		o																	
13.	Hirzabad	Co.	o	o	o	o	o	o		o		o						o	o		o						
14.	Atteshekhada	G.Y.	o	o	o	o	o	o		o											o						
15.	Salvistan	L.B.	o	o	o	o	o	o		o											o						



36. Minab	L.B.	o o	o o o o	o	o			o	o o
37. Minab	L.G.	o o	o o o o	o	o o	o o		o	o
	Y.	o o	● o o o	o	o o	o o		o o	o
	W.	o o	● o ●	o	o o	o o		o o	o o
38. Minab	M.	o o	o o o o	o	o o			o	o o
39. Minab	L.G.	o o	o o o o	o	o			o	o
40. Minab	G.Y.	o o o	o o o o	o	o o o			o	o o o o
41. Minab	Br.	o o	o o o o	o	o			o	o
42. Minab	G.B.	o o	o o o o	o	o		o	o	o
43. Minab	L.Br.	o o o	o o o	o	o o			o	o
44. Share-Bonn	D.Br.	o o	o o o o	o	o o	o		o	
45. Share-Bonn	Bl.	o o o	o o o	o	o o				o
46. Share-Bonn	L.B.	o o o	o o o	o	o o			o	o o o
47. Share-Bonn	L.G.	o o o	o o o	o				o	o o
48. Share-Bonn	L.Co.	o o o	o o o	o	o o		o o o		o
49. Share-Bonn	L.B.	o o o	o o o	o	o	o o		o o	o
50. Share-Bonn	G.B.	o o o	o o o	o	o o			o	o o
51. Share-Bonn	Y.	o o o	o o	o	o o	o o	o o o o o	o	o o
o > ●	D.G.	o o	● o o o	o	o o o	o o o	o o o	o o	o o o

\* L.B.: Light-blue, B.: Blue, G.B.: Greenish-blue, D.B.: Dark-blue, L.G.: Light-green, G.: Green, Co.: Cobalt-blue, G.Y.: Greenish-yellow, N.B.: Navy-blue, Y.: Yellow, P.: Purple, Br.: Brown, W.: White, L.Y.: Light-yellow, D.G.: Dark-green, R.: Red, D.Br.: Dark-brown, M.: Milky, L.Br.: Light-brown, Bl.: Black, L.C.: Light-cobalt blue, Cr.: Crimson, L.P.: Light-purple.

was of the lead glass type. This fact suggests that the glass in Minab was, unlike the porcelain, not influenced by Chinese glass. It is very interesting that the glassmaking technique is thus in striking contrast to that of porcelain.

Share-Bonn is located at the northern part of Afghanistan. These glass samples belong to the soda-lime glass type too.

These samples were excavated from Marlik. They also belong to the soda-lime glass type.

These are the results of total analyses of glass (fig.4).

These are the results of chemical analyses of glass beads. The beads of Western Asia are usually larger in size, more colorful, and more complicated in design than those from China. The next slide presents an example with the eye pattern.

Though of different regions and periods, all samples which were collected from Iran were of the soda-lime glass.

These are Chinese glass beads in the period of warring states.

As can be seen here, samples from China contain a greater amount of lead. In good contrast to Iran and China, both types of glass are found in Japan. For example, the glass beads from a Sutra Mound were found to belong to the lead glass type, but the beads of Old Tombs were the soda-lime type. The glass beads of Aricane-du in India again belong to the soda-lime type.

These facts are very interesting for me. Now I have talked only about glass samples. In the Iranian glasses, I get some conclusions. The reason for this similarity could be understood as follows. Glass and glaze are similar not only in chemical composition but also in the history of the method of preparation and of technology. According to the results of chemical analyses of archaeological samples, glass manufactured in ancient China was mainly of the lead glass type and that in Western Asia was of soda-lime glass type.

## Analyses of glasses

Color Component	N°.52	N°.53	N°.54	N°. 55	N°. 56	N°. 57	N°. 58
	Light- blue (%)	Light- green (%)	Deep- green (%)	Green (%)	Light- blue (%)	Green (%)	Green (%)
SiO <sub>2</sub>	61.24	61.48	65.60	63.40	78.98	69.81	55.46
TiO <sub>2</sub>	2.82	1.72	0.37	0.08	0.02	0.14	0.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.35	1.54	0.32	0.06	0.82	1.90
MnO	0.12	0.03	1.05	5.10	tr	4.25	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.89	8.95	4.15	1.16	1.16	0.38	4.57
MgO	2.37	1.19	3.06	1.13	0.97	2.68	3.16
CaO	3.43	6.26	16.34	3.16	1.83	5.84	7.62
CuO	0.15	tr	0.06	0.27	2.13	0.09	0.25
ZnO	0.32	tr	0.01		0.73	0.71	
Na <sub>2</sub> O	17.79	15.12	2.04	14.00	1.57	8.06	16.79
K <sub>2</sub> O	4.19	3.63	6.45	4.27	9.92	4.49	9.16
H <sub>2</sub> O	1.07	0.87	0.53	0.93	1.53	0.77	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			1.13	0.03	0.02	0.07	0.58
SnO <sub>2</sub>				1.07	0.83		
Place of collected:	Kerman	Kerman	Neyriz	Nain	Malagha	Kerman	Kerman



## Results of Spectroanalyses of Glass Bead

JAPAN	Fe	B	Si	Mn	Mg	Pb	Sn	Ni	Bi	Al	Mo	V	Cu
<b>Minamisuka Old Tomb</b>													
Red	+	+	++	+	++	+	+	++	-	++	+	++	++
	+	+	++										++
Green	++	+	++	+	++	++	++	+	+	+	+	++	+
			++	-					-		-		++
Blue	++	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	++
		-	++	-	-						-		
Blue	++	+	++	++	+	+	+	+	-	++	+	++	++
		-	++		-						-		
<b>INDIA</b>													
<b>Aricame du</b>													
Light Brown	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	++	++
		-	++			-	-		-		-		++
Light Brown	++	+	++	+	++	+	+	++	-	+	+	++	++
			++			-	-				-		++
Light Brown	++	+	++	+	++	+	+	++	+	+	+	++	+
		-	++			-	-		-		-		++

JAPAN

Minamisuka Old Tomb

	Ag	Zn	Na	Ti	Co	Hg	Zr	Ca	K	Cr	Ba	S
Red	++	+	++ ++	++	++	-	+	++	+	++	+	+
Green	++	+	++ ++	+	+	-	+	+	+	++	+	+
Blue	+	+	++ +	+	++	-	-	++	++	++	+	+
Blue	+	-	++	+	++	-	-	++	+	+	++	+

INDIA

Aricame du

Light Brown	+	+	++ ++	+	+	-	+	++	++	+	+	+
Light Brown	+	+	++ ++	+	+	-	+	++	++	++	+	+
Light Brown	+	+	++ ++	+	+	-	+	++	++	+	+	+
	++ ++	>	++ >	++ >	++ >	++ >	+	>	++ >	-		

## Spectrochemical analyses of beads

Place of collection	Color	Major						Minor					
		Si	Na	Al	Ca	Mg	K	Al	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn
Tehran B-1	W.	o	o		•	o				o	o	o	
	B.	o	o		o	o	o	o	o	o	o	o	
	Y.	o	o		•	•				o	o	o	
B-2	P.	o	o	o	o	o			o	o	o	o	
	Y.	o	o			•						o	o
	R.	o	o									o	
	W.	o	o			•				o	o	o	
	B.	o	o									o	
B-3	B.	o	o	o	o	o	o		o	o	o	o	
	Y.	o	o	o	o	o			o	o		o	
B-4	W.	o	o	o	o	o	o		o	o	o	o	
	Y.	o	o	o	o	o	o		o	o	o	o	
	Cr.	o	o		•	o	o		o		o	o	o
	B.	o	o	o	o	o			o	o	o	o	
	Y.p.	o	o	o	o	o	o		o	o	o	o	
	B.	o	o	o	o	o	o		o	o	o	o	

Place of collection	Color	Minor						Trace							
		Pb	Sn	P	Ni	Co	Cr	Ag	Ba	V	B	Sr	Sb	Bi	As
Tehran B-1	W.	o			o	o		o			o		o		
	B.	o			o	o	o			o	o				
	Y.	o			o	o		o			o		o	o	
B-2	P.	o			o	o	o	o	o	o	o	o		o	
	Y.	o	o					o					o	o	o
	R.	o						o					o	o	o
	W.	o						o			o			o	o
B-3	B.	o	o		o	o	o	o	o		o	o		o	o
	Y.	o	o		o		o	o	o	o			o		
	W.	o	o				o	o	o	o	o	o			
B-4	Y.	o	o		o		o	o	o	o	o	o			
	Cr.	o	o		o	o	o	o		o	o				
	B.	o	o				o	o	o		o				
	Y.p.	o	o		o		o	o			o	o			
	B.	o	o		o		o	o		o	o				

The Results of Spectrochemical Analysis

Sample	Element										
	Fe	Si	Mn	Sb	Mg	Pb	Sn	Ni	Al	V	
Soil of Hole	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	
	++	++		-	++		-		++		
Surface (Glaze)	+	++	+	+	++	+	+	+	++	-	
	++	++		-			-				
Body	++	++	+	+	++	+	+	+	++	+	
	++	++		-			-			-	
Weathered Surface	+	+	+	-	++	+	+	+	++	-	
	++	++				-	-	-			
Body	++	++	+	-	++	+	+	+	+	-	
						-		-			
White	++	+	+	+	++	+	-	+	++	-	
		++				-					
Green	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	
	++	++				-	-	-			

Sample	Element									
	Cu	Ag	Na	Ti	Co	Ca	K	Cr	Ba	Sr
Soil of Hole	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+
	++	-				++	-			
Surface (Glaze)	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
	++	-	-			++				-
Body	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+
	++	-				++	-			
Weathered Surface	++	+	+	+	-	++	-	+	+	+
		-				++				
Body	++	+	+	+	-	+	+	+	+	+
		-	++	-		++			-	
White	++	+	+	+	+	++	-	+	+	+
		-	-		-	++		-	-	-
Green	++	+	+	+	+	+	-	+	+	+
	++	-	-		-	++		-	-	-

++ > ++ > ++ > ++ > + > + > -  
 + > ++ > + > ++ > + > - > -  
 ++

I think, these facts suggest that the lead glass was first made in China. At all events, we need a great many more analyses of dated specimens of glass from all the regions of Western, Central and Eastern Asia.

А.Х. Арутюнян (СССР)

#### ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ЗНАНИЯ В СРЕДНЕВЕКОВОЙ АРМЕНИИ

Самобытная армянская культура сформировалась в творческих взаимосвязях с высокоразвитыми соседними странами — Грецией, Персией, Сирией, Византией, а затем и Арабским Халифатом. О высоком уровне развития культуры одного из древнейших народов мира свидетельствуют труды армянских мыслителей Езника Кохлаци, Газара Парпеци, Бюзанда и авторов-анонимов раннего средневековья. Уже в рукописях V—VI вв. находим сведения о целебных травах, применявшихся армянами с лечебными целями.

По свидетельству армянских историографов, уже с середины IX и до XI в. армяне располагали переводами и компиляциями трудов таких крупнейших врачей, биологов, алхимиков и фармацевтов, как Гипократ, Гален, Авиценна и их последователей. В своих работах они рассказывали о способах приготовления многообразных фармацевтических, химических и других составов, приводили рецепты [1].

Распространению и сохранению этих знаний способствовали армянская письменность, созданная в конце IV в., а также наличие в раннем средневековье многочисленных переводных трудов.

В своих трудах армянские врачи, приводя те или иные рецепты, наряду с армянскими авторами называют известных им греческих, римских, арабских и других ученых и врачей [2].

Первое дошедшее до нас оригинальное произведение на армянском языке, содержащее большое число ясно оформленных прописей лекарств, относится к XII в. и принадлежит выдающемуся ученому Мхитару Гераци. "Утешение при лихорадках" (Джермац мхитарутюн) написанное на армянском разговорном языке и доступно для каждого читателя. Работа М.Гераци свидетельствует о хорошем знакомстве автора с лекарственными веществами растительного и животного происхождения [3]. О том, что этот труд не единичное явление в раннем средневековье, говорит опубликованная недавно рукопись врача XIII в. Григориса [4], также содержащая большое число фармацевтических рецептов.

Крупнейший ученый XIII в. Мхитар Гош, автор первого армянского "Судебника", был известным баснописцем. В своих 190 баснях он обнаруживает прекрасное знание ботаники и приводит 117 названий растений и животных, особо подчеркивает лечебные свойства многих рас-

тений, которые применялись в армянской народной медицине в виде лекарств [5].

Помимо указанных трудов, свидетельствующих о высоком уровне развития медицинских знаний, сохранились отдельные труды и фрагменты медицинского и фармацевтического содержания, относящиеся к XIII—XV в. и принадлежащие армянским врачам (Чошлин, Мхитар, Степанос, Акоп и др.), под общим названием "Тайное искусство" [6].

Совершенно особое место занимают рукописные труды Амирдовлата Амасиаци (XV в.), крупнейшего представителя армянской медицинской, фармацевтической и биологической науки. Амирдовлат, как и Мхитар Гераци, был свободен от алхимических верований. Он был высокообразованным врачом, владел многими языками: греческим, персидским, арабским, турецким, латынью и др.

Амирдовлат родился в 1414 г. в Амасия (Малая Азия). Он много странствовал, жил в Константинополе (1441—1481 гг.), был дворцовым врачом у султана Магомета Фатиза и получил титул "Чарахалаша рамадан". После долгих странствований Амирдовлат обосновался в Филипполе, где переработал и дополнил "Учение о медицине" и назвал его "Полезьа медицины" (Огут бжшкютян). В этой работе описаны известные автору болезни и приведены рецепты, необходимые для их лечения. Умер Амирдовлат на 82 году жизни в 1496 г. в г. Бруссе близ Мраморного моря, богатого минеральными водами. Надо полагать, что он переехал туда для лечения.

По данным Г.Ачаряна, Амирдовлату Амасиаци принадлежало около десяти работ, написанных на современном ему народном наречии. Его рукопись "Учение о медицине" (1459 г.) сохранилась.

Из большого и богатого научного наследия Амирдовлата мы остановимся на двух трактатах, касающихся фармацевтических знаний, — "Неужное для неучей" и "Ахрабадин" (фармакопея). Кроме этих трудов в различных книгохранилищах имеется несколько вариантов рукописей Амирдовлата по фармации, а также "Краткий словарь лекарств" составленный в 1468 г.

С 1478 по 1482 г. в Константинополе Амирдовлат составил подробный словарь лекарственных веществ, названных им "Неужное для неучей" (Ангитац анпеш [7]). Автор подробно останавливается на описании лечебных свойств каждого из них, указывает дозировку, способы применения, возможные вредные действия. Названия веществ, из которых готовятся лекарства, приводятся на пяти языках — армянском, греческом, арабском, персидском и турецком, иногда на латыни. В последнем рукописном варианте (1481 г.) можно заметить, что Амирдовлат отходит от многих арабских источников и данных старых армянских авторов.

В приводимых рецептах Амирдовлат постоянно особо подчеркивает либо весовые, либо объемные соотношения составных веществ. Он пользовался системой мер и весов, принятых в то время, причем сильнодействующие вещества дозировались до десятых и сотых долей граммов.

Прежде чем дать больному лекарство, автор советует врачу испытать его на себе. При отсутствии нужного лекарства указывается возможная его замена.

Подробное изучение рецептов многих армянских авторов, и в частности Амирдовлата, говорит о том, что указанные ими методы приготовления лекарств в большинстве своем рациональны и практически выполнимы, тогда как средневековые алхимики окутывали рецепты таинственностью и приписывали своим препаратам магические свойства.

Более 2000 приводимых рецептов автор делит на 34 категории, среди которых слабительные, мочегонные, потогенные, желудочные, кровоостанавливающие, вяжущие и т.п.

Амирдовлат обнаруживает глубокие знания составных частей лекарства. Он делит все вещества на три группы: растительного, минерального и животного происхождения. Он описывает характерные особенности и многих растений, отдает предпочтение дикорастущим: приводит морфологию их корней, листьев, цветов, указывает время сбора, способы сушки и хранения растений, рекомендует употреблять их, по возможности, в свежем виде, так как с течением времени они теряют свои лечебные свойства. Автор описывает методы приготовления лекарств: измельчение, кипячение, смешение, перегонку, возгонку и др. О некоторых рецептах, приводимых в лечебнике, он отзывается весьма положительно и пишет "испробовано", а к некоторым, основываясь на собственном опыте и наблюдениях, относится с сомнением и категорически отвергает их.

Амирдовлату знакомы многие лекарства минерального происхождения (квасцы, купоросы, нашатырь, различные соли железа и меди, ртуть, сера, золото, серебро, свинец, армянская глина, бура и многие другие). Он описывает три вида мышьяка, приводит 22 названия ртути. Препараты ртути и серы, которым алхимики приписывают чудодейственные свойства, Амирдовлат советует применять в смеси с различными маслами и для лечения экземы лица и головы, ртуть рекомендуется также для истребления блох и вшей, а сера в виде мази – при кожных заболеваниях (рецепт 1000). Поваренная соль также занимает видное место в трудах нашего автора.

Минеральные вещества Амирдовлат советует применять в чистом виде, тщательно изучив их свойства. Препараты железа применялись в качестве кровоостанавливающих, прижигающих, из купоросов у Амирдовлата чаще встречается "зеленый купорос", т.е. серножелезистая соль (рецепты 334, 401, 694) [8]. При желудочно-кишечных заболеваниях и малокровии он также рекомендует препараты железа. Квасцы он предлагает как вяжущее и обезболивающее, а также как коагулирующее средство для очищения воды (рецепт 2523).

К сожалению, в отдельных случаях автор описывает способы приготовления препаратов и происходящие при этом химические реакции чрезвычайно кратко, что объясняется сугубо практическим уклоном его труда.

Препараты животного происхождения, применяемые автором в качестве лекарств, следующие: желчь, печень, селезенка и различные



железы. Он советует их брать от только что убитых, но не павших животных.

Интересны также описанные Амирдовлатом анестезирующие и наркотические средства (опий, шафран, мандрагора, белена (*Dipsacus-sin-saxa*)).

Примечательно, что автором XV в. затронуты вопросы омолаживания, описаны действия и значение эндокринных желез. В качестве лекарств он приводит некоторые растения, семя различных животных и птиц (верблюды, теленок, петух), которые, по его мнению, прибавляют семя, способствуют зачатию, укрепляют зародыш.

Некоторые рецепты из работ "Ахрабадин" и "Ненужное для неучей", описанных Амирдовлатом, изучались и апробировались учеными и врачами Советской Армении на возможность их применения в качестве лекарств (член-корреспондент АН АрмССР С.А.Мирзоян с сотрудниками, А.Селетчян, Б.Н.Мелик-Мусян и др.). Кроме того, многие ученые опубликовали результаты изучения текстов Амирдовлата (академик АМН СССР Л.А.Сганесян, Х.А.Мелик-Парсаданян, Г.Г.Арутюнян, А.С.Кюоян и др.).

Амирдовлат Амасиаци – основоположник армянской медицинской терминологии и фармакологии, признанный авторитет на Ближнем Востоке. Однако его труды, по своей значимости опередившие в некоторой степени уровень современной ему европейской науки, остались по сути незамеченными до последнего времени, так как эти труды, написанные на армянском языке, малодоступны другим народам.

Как видно из приведенного Амирдовлат Амасиаци – крупнейший ученый XV в., незаурядное явление для своей эпохи. Тем более досадна неосведомленность многих современных историков науки Запада, и среди них таких видных ученых как Джон Бернал, Микеле Джуа и др., о выдающихся представителях средневековья и высоком уровне развития науки народов Востока и в частности армян. Это приводит к серьезным пробелам при освещении развития мировой науки эпохи средневековья и развитого феодализма.

#### Литература

1. А.Г.Тер-Погосян. Развитие биологической мысли в Армении (на арм. языке). Ереван, Изд. гос. ун-та, 1960.
2. А.Г.Абрамян. Рукописные сокровища Матенадарана им. М.Маштоца. Ереван, Армгосиздат, 1955.
3. Мхитар Гераци. Утешение при лихорадках. Перевод с арм. Г.Г.Арутюняна, А.С.Кюояна, Л.А.Оганесяна и др. Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1955.
4. Григорис. Анализ природы человека и его недугов (на арм. яз.). Публикация и исследование А.С.Кюояна, Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1962.
5. А.Х.Арутюнян. Химические и технокимические знания в древней и средневековой Армении. Докт. дисс., 1951.
6. Г.А.Чарян. Словарь армянских личных имен, т. I (на арм. яз.) Ереван, Изд. Гос. ун-та, 1942.
7. Амирдовлат Амасиаци. Ненужное для неучей (на арм. яз.) Вена, 1927.
8. Г.Г.Арутюнян. Акушерство и гинекология в древней и средневековой Армении. Докт. дисс., 1952.

Р.Я.Алиев, Г.Д.Амиркулиев (СССР)

## К ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗНАНИЙ В СТРАНАХ ВОСТОКА В СРЕДНИЕ ВЕКА

До установления ислама в странах Ближнего Востока, в частности в Иране и иранском Азербайджане, уровень научных знаний был достаточно высок.

Еще в IV–VI вв. н.э. в Иране существовала Академия. Здесь вели исследования многие ученые стран Ближнего Востока. Эта Академия была центром притяжения многих видных ученых соседних стран. Академия просуществовала до 639 г., т.е. до завоевания города Джунди-Шарпура арабами.

Многие ученые Ирана и Азербайджана занимались изучением древнегреческой науки еще до арабского господства. Это подтверждают переводы первоисточников с греческого языка на языки народов Ирана и Закавказья до установления арабского господства (VII в. н.э.).

В книге "История мудрецов", изданной в Каире в 1326 г., приведены сведения о том, что иранские ученые переводили с персидского языка на арабский ряд произведений Аристотеля.

Примерно в то же время (XIV в.) переводили на арабский язык также сочинения, по всем отраслям науки. Химия в ряду естественных наук не была исключением. Так, известны химические тексты, принадлежащие одному из первых арабских алхимиков Халиду ибн Язиду ибн Муавия (660–704 гг.) – основателю Омейядской династии.

В период расцвета арабской культуры и науки в крупных городах империи появились выдающиеся врачи и алхимики. Города Ирана и Азербайджана в этот период являлись центрами науки ремесленного производства и торговли.

Вблизи столицы Азербайджана – Тебриза, был создан специальный городок Ропсар–Рашиди. Тут обучалось около 7 тыс. учащихся из Ирана и Азербайджана и других восточных стран. В этом Храме науки имелось более 60 тыс. книг. Здесь преподавали ученые, приглашенные из Индии, Китая, Сирии, Египта и других стран. Алхимические знания в средние века хорошо отражены в трудах азербайджанского химика Омара Осман-оглы. Он был не только химиком, но и философом, математиком, астрономом и врачом. Он хорошо знал античную философию. Многие ученые Азербайджана знакомились с древнегреческой философией по его сочинениям. Его сравнивали с Аристотелем. Омар Осман-оглы выступал с резкой критикой основного теоретического положения алхимии, а именно учения о превращении неблагородных металлов в благородные. В городе Шемахе он организовал медицинскую академию.

Труды иранского ученого X в. Абу Мансура по разным наукам, особенно по фармакологии, являются источником сведений о химических знаниях в странах Ближнего и Среднего Востока. В его "Трактате об основах фармакологии" (950 г.) содержится описание 75 минеральных лекарственных веществ.

Следует назвать также одного из лучших учеников Ибн-Сины – Бахманяр (умер в 1065 г.). Он написал ряд книг по различным отраслям науки. В этих трудах освещены многие вопросы химии. Развитие химических знаний в странах Ближнего Востока в средние века тесно связано с именем азербайджанского врача, химика и философа Мухзабеда Али ибн Ахмеда Тебризи. В средневековых источниках его иногда называют азербайджанским Ибн Синой и ар-Рази. Много ценного он внес в развитие химических знаний.

Весьма ценные данные, отражающие состояние химических знаний, находим в трудах азербайджанского ученого Махмуда ибн Ильяса (1260 г.). Так, например, он пишет: "Материя состоит из мелких частиц. Каждая из них считается простым элементом, иначе говоря, каждый атом их является одинаковым во всех отношениях. Вследствие внутреннего и внешнего соединения этих элементов во всей природе образовались их различные виды".

По его мнению, из простых атомов образуются многообразные сложные вещества. Это видообразование не есть простое механическое соединение элементов.

Махмуд ибн Ильяс характеризует физико-химические свойства многих сложных и простых веществ.

Многое о состоянии химических знаний на Востоке можно узнать, читая труды Ибн Сины (последние наиболее плодотворные 15–17 лет он провел в Азербайджане).

Известен также Ахмед ибн Абубекир Нахичевани. Он написал ценные комментарии к известному труду Ибн Сины "Канон врачебной науки".

Свыше сорока тысяч книг, отражающих различные области естествознания, содержались в Марагинской обсерватории. Научные работы Насиреддина Туси не ограничиваются только вопросами астрономии, математики. В его трудах по медицине и минералогии содержится много сведений и по химии.

В Рукописном фонде Академии наук Азербайджанской ССР имеется оригинал известного произведения фарсидского ученого Рамазана ибн Ших-Али "Фаррухаме Джалали". Этот труд дает ясное представление об уровне знаний по практической химии у фарсидского и азербайджанского народов. Ученый приводит ряд физико-химических свойств многих элементов и соединений (медь, железо, олово, золото, серебро, сера, сернистый мышьяк, медный и железный купоросы, квасцы, нашатырь). Только в трудах Рамазана Ших-Али высказывается мысль о классификации веществ.

Иранские и азербайджанские ученые принимали участие в развитии химических знаний также за пределами своей родины. Большинство крупнейших химиков ближневосточных стран были родом из Ирана, но жили и работали в других странах. Так, Джабир родился в Иране в г. Тусе, 721 г. Ар-Рази был также родом из Ирана (род. в г. Рее, недалеко от Тегерана, в 865 г.).

Многие ученые Ирана и Азербайджана работали в Турции, Египте, Ираке, Сирии и других странах Востока и оказали большое влияние на развитие химических знаний в этих странах.

Много ценного о распространении химических знаний в средневековье находим также и в художественной литературе. Например, в трудах великого азербайджанского поэта Низами (1141-1203) имеются ценные сведения по химии.

Таким образом, в развитии химических знаний на средневековом Востоке заметную роль сыграли также ученые Ирана и Азербайджана, которые не только исправляли, уточняли, комментировали добытые их предшественниками сведения, но и сами внесли много нового.

Włodzimierz Hubicki (Poland)

ALCHEMY AND CHEMISTRY IN THE XIVth AND XVth CENTURIES  
IN POLAND

Everybody who is interested in the history of chemistry is very well aware that the period of the Middle Ages is quite obscure. We know that in that time were invented gunpowder, the distillation of alcohol, the distillation of mineral acids, some metallurgical processes and other things. But we do not know who the inventors of them were and where those discoveries were made; and if these inventions were not of European origin, we do not know how they found their way to Europe.

Alchemy was very popular in Europe in XIIIth century. This is testified to by the decisions of chapters of certain orders against alchemists and later by the famous bull of John XXII. That bull was generalized and set back the development of alchemy in Europe and caused the mass devastation of alchemical manuscripts, and, alas, chemical recipes too. It seems to be incontrovertible, that chemical knowledge came to Central Europe by three routes; through Byzantium, South Italy and Arabic Spain.

Preparing a history of chemistry in Poland from the earliest times, I have become interested in the Middle Ages. I found that chemical information in the Middle Ages came into Poland generally from Italy and from France. I found neither Byzantine

nor Arabic influences. I found Spanish influences, though there were in Poland some monasteries of the Spanish Calatrava order and the number of pilgrims from Poland to Santiago de Compostela round the turn of the XIV and XV centuries amounted to some 120.<sup>1</sup> It may be that those pilgrimages had only a religious background. The German influences on the development of alchemy in Poland can be observed only in XV century.

Those who brought chemical knowledge to Medieval Poland were in the first place monks, Polish students studying medicine abroad at Montpellier, Bologna and Padua, metallurgical and mining enterprisers, as is proved by the following.

In XI and XII centuries the orders of Benedictines and Cistercians whose friars came in the main from Italy, France and Ireland, played the chief role in popularising in Poland the technology of salt, the mining and metallurgy of lead, copper, silver and mineral colours, glazed bricks and so on. The monasteries organized the first searches after useful minerals and built the first foundries. This is testified to by many documents.<sup>2</sup>

Another kind of chemistry was represented by the Franciscans and Dominicans - they were interested in the distillation of alcohol, mineral acids, and in the preparation of medicines; however in XV century they were interested in mining too.

In the Middle Ages hundreds of Poles studied at Italian and French Universities. We know the names of 33 Polish physicians who took their degree in Montpellier and Bologna in XIII and XIV centuries. In XV century we know of about 140 Polish physicians who studied in Italy and Germany.<sup>3</sup>

The first Polish alchemist known from extant treatises was the Dominican friar Nicolaus of Poland. He spent 20 years at Montpellier. About 1270 he became the physician of Prince Leszek the Black.<sup>4</sup> Nicolaus of Poland is the author of two medical pamphlets "Antipocras" and "experiments". There are also known

30 alchemical recipes of his, which on the whole make sense chemically.

In XIV century Thomas II bishop of Wroclaw, Peter of Brzeg and John of Grotkow - alumni of Montpellier - wrote some papers of alchemical content. In 1307 Eymeric of Poland took the degree of Doctor of Medicine at Padua, as a pupil of Peter Abano. Mameli - the Italian historian of chemistry called them both the first alchemists at University of Padua.<sup>5</sup> Iatrochemistry, as we know well, was not the discovery of Paracelsus. In XIV century the Italian enterprisers and also the citizens of Cracow and Wroclaw and of other towns, took the place of the monasteries in the exploitation of mines in Poland. In that period we meet in Poland many Italians who leased or managed the mines, by special permission of the King or ecclesiastical authorities. The mining district of medieval Poland were the provinces of Cracow and Silesia. And it is in just these two provinces that we can meet the greatest number of persons engaged in alchemy.

In one of the XVth century manuscripts we can find various chemical recipes of which the 28 authors were inhabitants of the Tatra region, of Cracow or the Silesian towns. Those recipes are completely free of alchemical mystique.

In the Biblioteque Nationale in Paris<sup>6</sup> is a very curious manuscripts of Leonard de Mauverg, who at the end of XIV century travelled across Europe, looking for formulae for the transmutation of metals into gold. Leonard cites the names of contemporary persons with whom he carried out alchemical experiments or from whom he obtained recipes. Among other things he describes how in 1394 he came to Cracow in order to meet magister Demetrius to aquire from him the mystery of gold production. But Leonard was informed in Cracow that Demetrius had gone to Lvov. In nine days Leonard reached Lvov, and there he was received by Demetrius with great hospitality and got from him the

recipe "Augumentum Solis certum et probatum". This was a powder composed of lead oxide, sulphur, iron chloride and alum, by means of which silver was to be transmuted into gold itself. Of course this recipe has no value in history of chemistry. But I was very intrigued by the fact, that Leonard de Mauverg was indeed in Lvov. He calls this town "Lvovia" using a Polish or Ruthenian name, and not German "Lemberg", Latin "Leopolis" or French "Lomburg", accepted in this time in Western Europe. He mentions two streets in Lvov "Vicus Armenorum" and "Vicus Christianorum" apart from the church "Beatae Virginis", which all really did exist in Lvov at the end of XIV century. If it is true that Leonard did stay in Lvov, then his meeting with Demetrius is also probable. Who, then, was that famous Demetrius?

I suppose, that he is identical with Demetrius de Goraj Gorajski<sup>7</sup> - the royal treasurer, who was very interested in mining affairs and for that reason took care of the mines and smelting houses of noble metals. Demetrius in about 1373 resigned the honors of the royal court, left Cracow and moved into Red Ruthenia to put in order the affairs of his own estates. His alchemical interests are testified to by an alchemical treatise which is known now in the form of a seventeenth century cipher copy. In the family of de Goraj there was only one Demetrius.

The oldest alchemical manuscript in Czech<sup>8</sup> is "Mistra Antonia z Florencio - Cesta spravedliva v alchymii" from the year 1457. Zachar<sup>9</sup> and Wrany<sup>10</sup> two prominent Czech historians of chemistry were unable to identify this Anthony of Florence. However, it appears that Anthony of Florence is Antonius Johannis SerMattei de Ricci de Florentis, who appeared in 1410 in Poland and in Silesia as the collector of Denarii Sancti Petri, the agent of the Bank of the Medici in Florence. He accepted in Wroclaw ius civilis and occupied himself with trade and industry on a large scale. He exported from Poland and Silesia kermes and furs to Italy. Together with his brothers Bernard Michael and



Leonard (the master of the lead mines in Olkusz), he took in 1424 the lease of the salt mines for the enormous sum of 18 thousand pound of silver. This was one third of the total income of the Kingdom. Anthony of Florence extended the mines and introduced improvements but he did not get back his money and could not pay the rent on time. He was put in prison, but the Signoria of Florence stood surety for him. After paying his liabilities to the king he took in lease all the salt mines in Poland and in Red Ruthenia. In 1436 Anthony retired from business and the Polish salt mines were leased in turn by his relative Nicolaus Serafin. During his stay in Silesia, Anthony did research on noble metal ores.

The fact that Anthony of Florence was indeed very interested in alchemy is more than sure. In his circle in Cracow and in Wroclaw we can find many who are mentioned in the chronicles as being engaged in alchemy. It is very difficult to judge now the cause of the lack of any genuine manuscripts of Anthony's. One manuscript by his hand was lost in Wroclaw during the last war. Some of his thoughts and sentences are contained in the treatises of his so called pupils. The anonymous author who wrote in 1547 "Cesta Spravedliva v Alchymii", John of Olomouc who gave the recipes of Anthony of Florence and John de Laaz alias Johannes de Lasniore Lazon, who wrote Anthony's "Tractatus Aureus" printed later four times in the seventeenth century. One is sure, that the treatises of these three pupils are quite different. By the way I should explain, that Johannes de Laaz alias de Lasniore Lazon, one of the mysterious figures of alchemy - was really indeed Jan Lason of Lesniewo; Lesniewo was a silesian village called by the Germans "Laaz".

An object lesson of chemistry for a citizen of a medieval town was always his visit to the mint or the smelting house. A smelting house in Wroclaw had existed since 1280, in Cracow - since 1358. The purposes of smelting houses or Brengaden were



to separate silver and gold from lead. In 1466 John Thurzo of Lewocza, a citizen of Cracow, built near by this town a foundry in Mogila, the purpose of which was to purify Hungarian copper and obtain from it silver and gold, by means of the "Seigerprozess" or liquidation with lead. A description of this method very modern for that time is given by Agricola in Book XI of "De Re Metallica". Agricola also mentioned John Thurzo. The "Saigerprozess" is par excellence a chemical process. It required the preparation of suitable mixtures of salts, slimes, saltpetre, potassium carbonate and mineral acids.

Chemistry in Cracow was popularised without doubt to a great extent by the copper foundry in Mogila. This is shown by the judgements of professors of the University. One of them expressed his admiration of it and compares the chimneys of the foundry in Mogila to the volcano of Etna observed by night from afar. Another professor deliberates the problem whether alchemy is an art worth studying, when so many people in Mogila lost their sight and their health.

In XV century there were no lectures on alchemy at the University in Cracow, but there are known the chemical notes and treatises of some professors of medicine. They rather concealed their interest in alchemy, influenced chiefly by the bull of John XXIII. Twice I found complete copies of the bull in the handwriting of XV century professors of the University of Cracow.

Alchemical practices at that time were unfavourably regarded by the Roman-Catholic Church. Evidence of this, for instance, is a legal process against the priest Casper in Poznan before the bishop's court. The trial began in 1491 and lasted 15 years. Casper produced, according to his own words, only liquids for the separation of gold from silver that is, nitric and hydrochloric acids.

Having regard to the great discoveries of the Middle Ages already mentioned, I would like to add, that the first powder-

mill existed in Poland in 1340 in Lignica; alcohol was distilled at first only in monastic laboratories and, it may be, in some apothecaries. Town-distilleries appeared only at the end of XV century. I did not find any notice of who first produced mineral acids in Poland, but in any case the slums needed for this purpose as well for dyeing processes were exported from Poland to Caffa on the Black Sea in the first half of XVth century by Italian enterprisers.

In finishing, as a curiosity I would like to add, that in the year 1231 on the field of Lignica took place the first gas-attack. The Tatars probably used for it burning mixtures of sulphur, arsenic and bitumen or tar. That attack is described particularly by the Polish chronicler John Dlugosz on the basis of ancient annals.

#### B i b l i o g r a p h y

1. J.Viellaird. Pelerins d'Espagne a la fin du Moyen Age, Barcelona 1936, p.265. H.Polaczkowa. Miesiecznik Heraldyczny XVI, 1936, p.265.
2. D.Molenda. Gornictwo kruszcowe na terenie zloz Slasko-Krakowskich, Wroclaw-Warszawa-Krakow, 1963.
3. A.Bednarski. Prace Komisji Historii Medycyny, P.A.U.; Krakow 1939, p.3.
4. S.Witkowski. Mikolaj z Polski. Rozprawy A.U. (Filolog.) LVIII, 4 Krakow 1919. R.Ganszyniec: Brata Mikolaja z Polski pisma lekarskie, Poznan 1920.
5. L.Mameli. Efisio L'Universita di Padova l'alchimia e la chimica, Roma 1944.
6. Bibliothéque Nationale, Paris - Ms 14005, James Corbett, L'alchimiste Leonard de Mauberg. Bibliothéque de l'Ecole des Chartes 57, 131-141, 1926 (Corbett read Livonia instead of Lvovia).

7. Polski Słownik Biograficzny VI, 61, Krakow 1948.
8. Bibl. Narod. Ceskeho Musea in Prague, V. H.21.
9. O.Zachar. Mistra Antonia z Florencie Ceste spravedilva v Alchimii, (L.1457), Prague 1899.
- 10.A.Wrany. Geschichte der Chemie in Böhmen, Prague 1902, p.7.  
Wrany accepted that the unknown Anthony taught John of Laaz.

Allen G. Debus (USA)

MOTION IN THE CHEMICAL TEXTS OF THE RENAISSANCE

Among the rival systems seeking to displace the Aristotelian-Galenic system of nature and man in the early 17th century was that of the Chemical Philosophers. These authors complained of the supremacy of the ancients in education and they argued of the need for a new understanding of the world. In contrast to the Aristotelian emphasis on logic - or what they called "mathematical demonstration" - the Chemical Philosophers sought a new philosophy firmly based on the two books prepared for us by the Creator the Holy Scriptures and the Book of Nature itself. For them the Creation account in Genesis and the belief in the importance of fresh observational evidence were always united. And so successful did their work seem to be that Oswald Croll (1609) was convinced that the Paracelsian dream of overturning the ancient doctrines of the schools was imminent if not yet quite achieved. If Kepler, Mersenne and Gassendi would hardly have agreed with Croll's prognosis there is no doubt that they did take seriously the wide spread influence of the Paracelsian and Hermetic texts.

The contemporary importance of these works must of necessity make them of significance for us if we are to reconstruct the period of the Scientific Revolution. And - because of the part played by mathematics and the investigation of motion in

the development of the new science - it is of special importance for us to examine the treatment of these subjects in the texts of the Chemical Philosophers. I have discussed their approach to mathematics in an earlier paper and there is little doubt that they differed with the mechanists fundamentally in their approach to this subject. The views of the chemists regarding motion are no less interesting in the way they reveal the deep divisions between these two views of nature. For the most part the technical details of these views need not detain us. Rather, we shall be concerned primarily with the general approach to motion taken by these chemists.

Both the pro- and the anti-Paracelsian chemists were convinced that the search for the inner secrets of nature was fundamental for the foundation of a new science. While the quest might only be accomplished with the aid of Divine Grace, surely all were encouraged to investigate nature on their own by chemical means. Chemistry was considered to be the true key to nature - and a knowledge of its methods would enable the operator to strip away the gross, outer covering of a substance so that the pure, inner essence might be revealed and collected. By analogy, this approach had been extended to mathematics. The earlier Paracelsians had compared the mystical mathematical truths of the Pythagoreans and the neo-Platonists with the gross, logical and geometrical proofs of Aristotle and Galen. The logical, "mathematical", demonstrations of the latter were starkly contrasted with the mystical speculations - that is, the essential truths - of the former.

A similar contrast between the essential and the nonessential appears in their discussion of motion. Here the chemists' critique of Aristotle was dominated by the Physics. They complained that this work was filled with useless definitions, postulates and axioms - all of which were utilized to develop a mathematical system of motion. Above all, the chemists complained of the final book of the Physics in which Aristotle

traced back all motion to the first mover who - of necessity - had to be immovable himself. These iatrochemists viewed their new philosophy as a distinctly Christian answer to a concept of nature which had improperly limited the majesty and power of the Creator.

The Renaissance Hermeticists and the Paracelsians condemned the Aristotelian natural philosophy as futile and theologically suspect. Robert Fludd (1617) attacked the Aristotelianscholastic emphasis on definitions, descriptions and logical developments from first principles that led to heretical conclusions. He pointedly referred to the discussions of space, time and motion which were offered in the schools. These, he wrote, must be swept away and replaced with a new system founded on the truths of the macrocosm-microcosm relationship and devoted to the most perfect science of all, medicine. And the key to it all would be surely found in the philosophy of the chemists. In his list of major questions to be investigated as the basis of a true new science Fludd said nothing of the study of motion.

In 1654 these views were restated by John Webster. He, too, sought a more Christian science, one bound far less to logic and mathematics and more upon the real truths of nature determined through fresh observations and experiments. This for him was to be the basis of a new "rational" understanding of nature. He asked: is there no further end nor consideration in Physics but only to search, discuss, understand, and dispute of a natural moveable body, with all the affections, accidents and circumstances there to belonging?... Surely natural Philosophy hath a more noble, sublime, and ultimate end, than to rest in speculation, abstractive notions, mental operations, and verball disputes.

The proper end of natural philosophy for Webster clearly was "to see and behold the eternal power and God-head". He further condemned the Aristotelians specifically for their use of

mathematical abstraction in the interpretation of natural phenomena since ... instead of establishing the mind in Physical truths, most usually they confound the judgment with Mathematical terms which in Aristotles writings is no small error: for though the Mathematicks be exceedingly helpful to Natural Philosophy, yet is confusion of terms very hurtful; for it a Mathematical point or superficies be urged in a Physicall argument it will conclude nothing, but onely obfuscate, and disorder the intellect.

And yet, if the Aristotelian approach to motion was to be strongly condemned, if it led to a theological absurdity by placing undue confidence in mathematical reasoning - what was to be offered in its place? For the Paracelsians the answer was to be found in the relationship of motion and life to the Creator. For Paracelsus motion was simply the divine will, and his followers found this concept of interest primarily because it gave evidence of the divine life force. The German Paracelsist, Gerhard Dorn (1583), pursued this approach, while the English Paracelsist, R. Bostocke (1585) identified Christ with "active motion" and life itself. The French chemist, Joseph Duchesne (1603) - here influenced both by Aristotic and Paracelsus discussed two classes of naturally moving bodies. Those due to matter alone "tendeth downward, so as this kind of motion proceedeth not from the soule, or spirituall forme, but from corporall matter which is terrestrial and heavy by its own nature." In contrast, there are others which are "endued with an effectual spirit" or life spirit. These are enabled to move by themselves."

For the Paracelsians the study of motion might best be viewed as an approach to an understanding of the Creator. Any simple description of the properties of local motion would of necessity be insufficient, and the employment of the mathematical methods of the Aristotelians was surely incorrect if it led

to a limitation of the power of the Almighty. This interpretation may be upheld if we glance at relevant passages in the work of Jean Baptiste van Helmont may properly be classed as a chemical philosopher, but he was no apologist for the Paracelsians. He attacked their mysticism and allied himself with Mer-senne and Gassendi in their lengthy debate with Robert Fludd.

Helmont would surely have yielded to no one in his opposition to the ancients. Their work was of pagan origin and hardly fit for Christian consumption. Yet, this was still the basis of the university curricula. It seemed clear that he must "destroy the whole natural Philosophy of the Ancients, and to make new the Doctrines of the Schooles of natural Philosophy."

But what specifically was to be rejected? In his critique Helmont clearly singled out mathematics and the study of motion for special attention. No less than earlier chemists, Helmont accused Aristotle of having attempted to "subdue Nature under the Rules" of mathematics. Indeed, he had "brought learning by demonstration into Nature, by a forced interpretation, as that he would have natural causes wholly obey numbers, lines, and letters of the Alphabet, by a rashness altogether ridiculous." Galen, in turn, seduced by the "Mathematical demonstrations" of his predecessor, proceeded to apply this method erroneously to the study of man.

The methods of the Aristotelians, Helmont wrote, might - with some hope of success - provide us with a descriptive account of phenomena and even promise "rational knowledge... by the fitting of discourse." If they had confined themselves to these things they might have known of "the reflux, or going back of the Stars and Sea, that the water bends to a levelled roundness, and downward, draw divers Sequels from thence, and establish them into maxims." Yet, they had gone too far in a search for causes and had drawn unwarranted conclusions from their imperfect knowledge.

In his criticism Helmont placed great emphasis on the theological implications of the study of motion. Aristotle had said that nature is the "Principle, or beginning of motion, as also of rest in Bodies, in whom it is in, by accident." Not so, Helmont countered, for "I believe, that Nature is the Command of God, whereby a thing is that which it is, and doth that which it is, commanded to do or act. This is a Christian definition taken out of holy Scriptures."

It was in Aristotle's Physics that there would be found a discussion of matter based on mathematical abstraction. Above all, this work brought in "locell motion, as it serves the Science Mathemtical or Learning by demonstration, slike foolishly and with an undistinct indiscretion, into nature." And what had been the result? Following Aristotle's dictum "that in every locell motion, a first unmoveable Mover is of necessity to be appointed," the scholastics had been forced to "require an unmoveableness in the first Mover." To thus confine the Creator could not be tolerated, for being altogether free, as well in his beck and motion, as in rest, he indifferently and alike powerfully moveth all things: Therefore his own unmoveable essence doth not import a necessity required by the Schooles, but the meer good pleasure of his glory. For his own work... hath departed into nature, which afterwards is for the moving of it self...

Motion and life, were clearly a result of the divine will, and a newly coined word, Bles, referred to a universal motive power. Present in the stars, this "is the general beginning of motion; it seemes no lesse to respect the Earth, then the Air and Water Helmont's description was limited largely to meteorological effects insofar as macrocosmic phenomena were concerned.

It is quite clear that he had far more interest in man. Because of the order of Creation described in Genesis Helmont was convinced that the stars could not directly cause motion in man.



By imitation or correspondence the motion of some bodily functions might seem to follow the motion of the stars, but for him this was an indirect rather than a direct influence. Helmont believed that all living things had their specific Blas implanted in the initial seed and that - more specifically - every organ in man has its own Blas. Yet, this Blas is two-fold in nature for both natural and voluntary motion are found. For him there could be no doubt that there is something in sublunary things which can move it self locally, and alternatively, without the Blas of the Heavens, and an unmovable mover. The will especially, is the first of that sort of movers, and moveth it self; also a seminal Being, as well in seeds, as in the things constituted of these. Moreover as God would, so all things were made: Therefore from a will they were first moved: For from hence whatsoever unsensitive things are moved, they are moved as it were by a certain will and pleasure or precept of nature, and have their own natural necessities, and ends even as is seen in the beating of the Heart, Arteries, expelling of many superfluties.

It is clear that Helmont was primarily concerned with the problem of freeing the Creator from the shackles placed on him by the Aristotelians. The formulation of a Blas or motive power made the doctrine of immovability no longer a necessity for him. He concluded that the Aristotelian descriptive interpretation of nature is a Paganish Doctrine drawn from Science Mathematical, which necessitates the first Mover to a perpetual unmoveableness of himself, that without ceasing he may move all things... Therefore let the Schooles know, that the Rules of the Mathematicks, or Learning by demonstration do ill square to Nature. For man doth not measure Nature; but she him.

It is true that the Chemical Philosophers wrote passionately of the need for a new philosophy of nature based upon fresh observations. Some of them like Helmont went beyond this to re-

ject the mystical excesses of some Paracelsists and Hermeticists. There is no doubt that Helmont was viewed as an ally by Mersenne and Gassendi. Nevertheless, the chemists called for a new philosophy that was fundamentally different from that envisaged by the early mechanists. The latter fervently sought a new application of mathematics to physical problems while the former thought this was the worst possible path to follow. For them chemistry was the most important key to a new philosophy which would replace that of the Aristotelians.

These differences become even more apparent when we examine the approach of the chemists to mathematics and the study of motion. Helmont and his Paracelsian predecessors were convinced that the introduction of logic and "mathematical" reasoning in natural philosophy by Aristotle and Galen had resulted in immeasurable harm. Helmont was to specifically rule out the application of mathematical abstraction as a search for causes in nature - and he complained bitterly that the Aristotelian descriptive, mathematical investigation of motion was totally unacceptable since it required the Creator to be immovable. To avoid this heretical position, he postulated that the motive power had been delegated to the stars and the initial seeds by God at the Creation. Helmont's interests were primarily centered on motion in man and for him this life force made it possible to explain bodily functions that seemed to act independently of the will, as well as to free the Creator from the restrictions placed on him by the Aristotelians.

The views of the chemists on motion surely have an important place in the background of the concept of irritability - and perhaps also on some of Isaac Newton's speculations on motion after 1687. These topics will be developed in a lengthier version of the present paper.

My goal here has been to show that although similar aims were expressed by the Chemical Philosophers and the Mechanical

Philosophers, in reality there were fundamental differences between them. The chemists sought a new philosophy that emphatically rejected that mathematically abstracted nature so characteristic of the mechanists. Nevertheless, their contemporary influence cannot be denied and the reconstruction of their system of nature is of signal importance for our knowledge of the course of the Scientific Revolution.

C. Ch. Macarovicic (Roumanie)

L'ECOLE DE CHIMIE DE GLUJ ET SES CONTRIBUTION  
AU DEVELOPPEMENT DE LA CHIMIE

Sur le territoire de notre pays, comme partout dans le monde, l'utilisation de certains procédés chimiques est très ancienne. Ces procédés sont liés aux différentes métiers domestiques ou au travail de métaux.

A partir du XV-ème siècle les chroniques mentionnent l'existence des petits ateliers de céramique émaillés, verreries, manufactures à partir (mouline à papier), savonneries etc.

L'enseignement de la chimie a commencé assez tard seulement au XIX-ème siècle, à "l'Académie" de Iassy (1835) et au Collège St. Save de Bucarest.

Après l'union des principautés roumaines (Moldavie et Vallachie) (1859) sous le prince Alexandre I. Cuza, ont été fondés les universités de Iassy (1860) et de Bucarest (1864) où, à coté de l'enseignement, ont commencé aussi des recherches scientifiques. Dans les premiers temps les matières premières du pays (sel, minéraux, pétrole, etc) ont fait l'objet des recherches.

Après la guerre de 1914-1918 qui s'est achevé avec l'éroulement de l'Empire habsburgi que par la décision de la Grande Assemblés Populaire d'Alba-Iulia du 1 Déc. 1918, la

Transylvanie, la troisième entre les grandes provinces roumaines, s'unit avec la Roumanie. Par cette union, toutes les institutions de Transylvanie ont passé sous l'administration roumaine. A l'université de Cluj, désormais nommé "L'Université de la Dacie Supérieure". les cours en langue roumaine ont commencé en novembre 1919, dans le cadre de quatre facultés (médecine, droit, lettres et sciences).

La Faculté des Sciences comprenait plusieurs sections dont la section de chimie. A la section de chimie ont été nommés, en 1919, les professeurs: Adrian Ostrogovich, George Spacu et Den Radulescu venus de l'université de Bucarest ou de Iassy.

A la fois avec l'organisation de l'activité didactique, les trois premiers professeurs, secondés par leurs assistants, ont entrepris des recherches en mettant ainsi, en peu de temps, les bases de l'école roumaine de chimie de Cluj. Avec le temps, un nombre assez important des collaborateurs des premiers professeurs ont été promus comme professeurs à Cluj ou dans l'autres centres universitaires de notre pays (X. Tanasescu (1892-1959), R.Ripan, I.G.Murgulescu, J.Dick, C.Gh.Macarovici, G.Dragulescu, P.Spacu, V.Armeanu, M.Ionescu, C.Bodea). A leur tour les élèves de ceux-ci ont été promus (I.Cadariu, Al.Silberg, Marie Ionescu, Candin Liteanu, Valer Farcasan, Gh.Marcu etc.), en assurant ainsi la continuité de l'enseignement et de la recherche scientifiques dans l'esprit de l'école de chimie fondée il y a plus de cinquante ans à Cluj. Après 1944, par la libération de la Roumanie du fascisme et par l'instauration du régime de démocratie populaire, sous la direction du Parti communiste Roumain, ont été créées les bases d'un grand progrès de l'enseignement et de la recherche chimique, en parallèle avec l'essor impétueux de l'industrie chimique.

En 1948 la section de chimie de la Faculté des Sciences devenait la Faculté de chimie de l'Université. Dans les an-

nées que ont suivi, ont été fondés à Cluj de nombreux instituts et laboratoires de recherches chimiques dont le plus important et connu est L'Institut de chimie (1951). La plupart des cadres de ces instituts et laboratoires ont été formés à l'école de chimie de Cluj."

Dans l'espace limité d'une communication il est très difficile de présenter l'immense volume de travail accompli depuis la fondation de l'Université roumaine de Cluj.

Nous allons indiquer seulement les lignes majeures de la recherche chimique de Cluj.

Dans le domaine de la chimie minérale ont été effectuées des recherches très approfondies sur différentes classes de combinaisons complexes moins connues ou totalement nouvelles. (Gh.Spacu, R.Ripan, J.Dick, C.Gh.Macarovici, Gh.Suciu, V.Armeanu, P.Spacu, etc.)

En étudiant à l'état solide ou en milieu anhydre une série assez grande de "sels doubles" a été établi leur caractère de complexes (Gh.Spacu, R.Ripan et leur collaborateurs).

En utilisant diverses méthodes modernes d'investigations on a apporté des données nouvelles au sujet de la constitution, la basicité, la stabilité des polyélectrolytes de la classe de isoet hétéropolycombinaisons ayant un atome central métallcide (H, Si, P, B) ou un métal de transition ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , Zn) coordonnant tétraédriquement 12 groupes  $WO_6$  ou  $MgO_6$ .

La chimie des hétéropolytungstates a été enrichie par la synthèse et l'élucidation de la structure et des propriétés de nouveaux représentants du type 2:11 et 2:18, renfermant respectivement les paires d'hétéroatomes Zn-Fe, Ni-Zn, Ni- $Fe^{3+}$  et  $U^{4+}$ - $Th^{4+}$ , complexes d'une particulière importance théorique et d'un intérêt pratique potentiel considérable (R.Ripan et collaborateurs). En même temps, une nouvelle classe d'hétéropolytungstates, du type 1:8, dont l'atome central est  $U^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  a été obtenue.

Ont été synthétisés un grand nombre de complexes des sels métalliques avec les dérivés diamminodiphényliques et leurs bases Schiff. Les recherches sur la structure de ces complexes ont indiqué qu'une partie d'entre eux sont des dimers ou des polymères (C.G.Macarovici et collaborateurs).

Pour l'obtention des oxydes mixtes à partir du système  $TiO_2(ZrO_2)-M_xO_y$  ( $M = Co, Ni, Cr, Bi, etc$ ) on a proposé la pyrolyse des complexes mixtes ou des hydroxydes coprécipités de métaux considérés. Par cette voie est réalisé une homogénéité élevée et la température de formation des oxydes mixtes est sensiblement inférieure à celle qu'on remarque dans le cas de la réaction entre les oxydes respectifs. Ces oxydes mixtes peuvent être utilisés comme semi-conducteurs, transistors, catalyseurs etc. (C.Jh.Macarovici et collab.).

L'utilisation des isotopes radioactifs a élucidé la structure ou le comportement en divers milieux d'une série de combinaisons complexes etc. Ont été proposées aussi certaines méthodes analytiques à l'aide de mesures radiochimiques (R.Ripan, Gh.Marcu).

La chimie analytique. Les études sur les complexes ont ouvert des nouveaux chemins dans la chimie analytique; ont été élaborées des nombreuses méthodes analytiques (gravimétriques, volumétriques de séparation, etc.).

Gh.Spacu a été le premier à introduire dans la chimie analytique l'utilisation des amines complexes des divers cations. Ces complexes, des précipités pratiquement insolubles, ont permis la mise au point de méthodes de dosage gravimétrique simples et rapides ne comportant que la séparation de précipités, le lavage avec de disolvante volatil et le séchage au vide. Les poids moléculaire assez élevé de ces complexes augmentant la sensibilité et la précision des déterminations a permis aussi des dosages microgravimétriques (G.Spacu, R.Ripan, J.Dick, G.Suciu, C.G.Macarovici, P.Spacu, etc.).

En continuant les préoccupations concernant la chimie analytique ont été apportées des contributions importantes à la théorie des titrations complexométriques, aux applications du calcul statistique, dans la chimie analytique, à l'utilisation des traducteur électrochimiques et les électrodes-membranes. Pour la première fois a été mise au point la technique des séparations à l'aide de la chromatographie en gradient de température. En même temps ont été élaborées des nombreuses méthodes analytiques nécessaires dans les laboratoires usinaux ou de recherches (C.Liteanu, L.Kékédy et collabs.).

La chimie organique. Parmi les premières études de chimie organique faites à Cluj sont les synthèses de nombreux dérivés du cycle triazinique (A.Ostrogovich et collab.).

Le nom du Dan Radulescu est lié à la chimie des spiranes, substances optiquement actives sans carbon assymétrique. Il a synthétisé les premiers spiranes et a réussi la scission des quelques isomères optiques actifs. C'est lui qui a proposé la nomenclature dans ce domaine, maintenant généralement acceptés. Il a appliqué les études des propriétés optiques dans la chimie organique pour la détermination des structures moléculaires, et il a élaboré une conception propre sur les résonateurs d'ensemble etc. Dan Radulescu et ses collaborateurs ont entrepris les premières recherches roumaines sur l'utilisation chimique de rouseau.

Les problèmes de photochimie et de stéréochimie aussi que l'applicabilité industrielle de certaines synthèses de colorants, médicaments, insecticides etc. sont des domaines dans lesquels le chimistes de Cluj ont apporté des contributions importantes.

Ainsi, I.Tanasescu a étudié les transformations de certaines substances organiques sous l'influence de la lumière et prouve que seulement les substances contenant l'hydrogène

mobile peuvent subir l'isomérisation photochimique. Par exemple l'ortho-nitrobenzaldehyde qui a un hydrogène mobile se transforme sous l'action de la lumière en actide ortho-nitrobenzoïque. De là on admet que l'ortho-nitrobenzaldehyde présente une forme tautomère qui explique les faits observés. Par la condensation de l'o-nitrobenzaldehyde avec des hydrocarbures aromatiques résulte des dérivés de l'acridone, réactions connues comme "la méthode Tanasescu".

De la réaction de condensation des nitrotoluènes avec des dérivés arylnitrosiques ne résultent pas des bases Schiff, comme on l'avait cru auparavant, mais des nitrones (I.Tanasescu et collab.).

Dans le domaine des combinaisons stéroïdes en a poursuivi (I.Tanasescu et collab.) la connaissance et la valorification des acides biliaires; on a élaboré une méthode simple pour la conversion de l'acide colique en desoxycolique; on a constaté que les esthères nitriques des acides biliaires sont résistants à l'hydrolyse alcalin et donnent des stéroïdes partiellement oxydés au squelette stérinique etc. C'est ainsi qu'a été élaboré un premier procédé technologique en vue de la synthèse de la progesterone (Fr. Hodosan et collab.).

Aurel Ionescu et collab. ont proposé un procédé beaucoup amélioré pour l'obtention de l'acétylène par le craquage du gaz méthane en arc électrique, procédé qui est appliqué à l'échelle industrielle en Roumanie.

Des multiples recherches ont été effectuées sur le comportement du noyau phénolthiazinique dans les réactions de substitution et d'oxydation. On a obtenu ainsi des radicaux libres d'une stabilité exceptionnelle, produits d'une activité antimétabolique potentielle (glucosides, aminoacides etc.) et une série de phénolthiazones différemment substituées (C.Bodea et collab.).



Une étude détaillée a été entreprise sur les propriétés physique et chimiques des carotinoïdes, qui ont permis d'établir la structure de certains carotinoïdes isolées des plantes (C.Bodea et collab.).

Les recherches sur les thiasoles concernant la corrélation structure-propriétés ont conduit à d'importantes contributions dans cette classe de substances (Alx. Silberg et collab.).

D'autres résultats ont été obtenus une nouvelle méthode générale pour l'obtention des dipeptido-nytriles; la protection de l'azote des aminoacides par des estères cétoniques (A.Balogh, E.Varga) des problèmes regardant la tautomérisation thion-thiolique des composés thio-phosphore-organiques, conduisant à la synthèse de certains nouveaux insecticides et fongicides (L.Almasi et collab.).

Dans le cadre des recherches dans le domaine de la chimie physique, une nouvelle méthode a été élaborée pour la détermination des diamètres moléculaires et aussi une méthode ou pour la détermination de la tension de vapeurs etc (D.Radulescu et collab.).

On étudie les équilibres ioniques en solution et les constantes d'équilibre des complexes formés par l'aluminium avec les hydroxyacides organiques (I.Cadariu et collab.), ou les complexes des éléments tétravalents (Ti, Zr, Th, Ge, Sn) avec les hydroxyacides (C.G.Macarovici et collab.). On a élaboré une nouvelle variante de la méthode des mélanges continus, qui utilise des solutions avec une propriété identique (par exemple des solutions isoconductibles) mais dont la concentration n'est pas équivalente (I.Cadariu).

La cinétique de certaines réactions rédox rapide en solution a été poursuivie de même que la cinétique de la dégradation thermique des combinaisons complexes, et la chimie des surfaces des adsorbants et catalyseurs etc.

Conformément aux directives de la direction du Parti Communiste Roumain, pendant les derniers temps, les recherches chimiques se dirigent vers des thèmes et des problèmes qui intéressent directement l'industrie chimique de notre pays, sans négliger en même temps les recherches fondamentales reliées à ceux-ci ou ayant la perspective d'être appliquées à l'avenir.

E.H. Lochmann (BRD)

ZUR FRAGE DER THERAPEUTISCHEN VERWENDUNG VON  
PFLANZEN DURCH TIERÄRZTE ENDE DES 18. JAHRHUNDERTS

In der Antike schrieb bekanntlich der im ersten nachchristlichen Jahrhundert lebende griechische Arzt Pedanos Dioskurides seine aus fünf Büchern bestehende De materia medica, eine Arzneimittellehre, in der einige hundert Pflanzen beschrieben sind. Dieses Werk wurde jahrhundertlang bis in die neuere Zeit von zahlreichen Arztegenerationen benutzt und es diente auch als eine der hauptsächlichen Quellen für botanische Studien. Nicht zuletzt auf der Wirkungsmächtigkeit des Dioskurides beruhte die seitherige Betonung der Heilpflanzen in der Pharmakotherapie.

Am Ausgang des Mittelalters war es dann Paracelsus, der als Reformator der Chemie dieser Wissenschaft in der Medizin zu vermehrter Beachtung verhalf, indem er ihr mindestens gleichen Wert wie der Pflanzenheilkunde beima .

Zu Beginn des 18. Jahrhunderts trat dann Georg Ernst Stahl mit seiner Phlogistontheorie an die Öffentlichkeit, in der deutliche Verbindungen zu der iatrochemischen Schule des Frans de le Boe Sylvius (17. Jahrhundert) zu erkennen sind. Danach entweicht jeder Substanz bei ihrer Verbrennung oder Verkalkung das Phlogiston, ein Brennstoff. Diese Theorie ist zwar falsch, aber sie schien manches bisher Unerklärliche zu erklären und sie übte auf die Chemie und über sie hinaus auf die Pharmazie beachtlichen, fordernden

den Einfluß aus. Im Gefolge dessen wurden chemische Heilmittel vermehrt verwendet und bald übertraf ihre Zahl die der bisher dominierenden pflanzlichen. In diesem Zusammenhange ist nun für den Veterinarmedizinhistoriker die Frage interessant, ob dieser Trend auch in der Tierheilkunde zum Tragen gekommen ist. Interessant besonders deshalb, weil in das 18. Jahrhundert - und zwar dessen zweite Hälfte - der Beginn der modernen Veterinarmedizin fällt. Seit 1762 wurden nämlich zahlreiche Tierarzneischulen gegründet, von denen mehrere bis heute ununterbrochen bestehen. Anlaß für diese Gründungen war in erster Linie die Rinderpest, aber die Gründe dafür, insbesondere, da diese Institutionen gerade in dem genannten Zeitraum geschaffen wurden, sind vielfältigerer Natur. In erster Linie ist hier die Landwirtschaftliche Entwicklung in jener Zeit zu nennen, sodann auch die Entwicklung von Handel, Gewerbe und Industrie, die Politik der absoluten Fürsten, die Bevölkerungsentwicklung und nicht zuletzt die Aufklärung mit ihrer allgemeinen Hinwendung zur Wissenschaft, besonders Naturwissenschaft, sowie zur Landwirtschaft. Da man jetzt bemüht war, die Tierheilkunde auf eine solidere, eine wissenschaftliche Grundlage zu stellen, nachdem sie jahrhundertlang von völlig unzureichend vorgebildeten Personen ausgeübt worden war, ergibt sich für uns die Frage, ob sich auch in der tierärztlichen Pharmakotherapie ein verstärkter Zug zu den nichtpflanzlichen Arzneimitteln bemerkbar machte. Das dürfte selbstredend von Tierarzneischule zu Tierarzneischule in Abhängigkeit von den dort wirkenden Männern unterschiedlich gewesen sein. Deshalb habe ich mich der Beantwortung unserer Frage bezüglich eines der bekanntesten Vertreter seines Faches in jener Zeit zugewandt: des Direktors der Königlichen Tierarzneischule in Hannover, Johann Adam Kersting, der dort von der Gründung der Anstalt 1778 bis zu seinem Tode 1784 gewirkt hat.

Über die Kersting'sche Pharmakotherapie liegen allerdings keine Quellen aus seiner eigenen Feder vor. Bei einigen unter seinem Namen in mehreren Auflagen von zwei seiner Schüler herausgegebenen

Buchern über Pferdekrankheiten und deren Behandlung handelt es sich angeblich um die nachgelassenen Manuskripte Kerstings. Alle diese Bücher gleichen sich hinsichtlich der Pharmakotherapie weitgehend, die meisten der angegebenen Rezepte stimmen überein. Es ist aber bisher nicht nachweisbar, ob ihnen tatsächlich Kerstings Manuskripte zugrunde liegen, weil diese Manuskripte selbst nicht aufgefunden worden sind. Mit ziemlicher Sicherheit beinhaltet aber ein auf uns gekommenes, nicht von ihm geschriebenes Manuskript das geistige Gut Kerstings. Es handelt sich dabei um eine Mitschrift nach Kerstings Vorlesungen aus dem Jahre 1782. Da diese Kollegmitschrift nach Aufbau und Inhalt wesentlich von den genannten Büchern abweicht, kann sie allerdings nicht zu deren Echtheitsbestimmung herangezogen werden: entweder haben die Buch-Herausgeber Eigenes unter Kerstings Namen veröffentlicht oder sie haben seine Manuskripte stark verändert oder aber es handelt sich tatsächlich um Kerstings Manuskripte, er hat jedoch selbst seine Vorlesung während seiner letzten beiden Lebensjahre tiefgreifend umgebaut. Die Kritik der Kollegmitschrift hingegen ergibt, da sie als primäre Quelle angesehen werden darf. Sie wurde meinen Untersuchungen zugrunde gelegt.

In diesem Kolleg hat Kerstig die inneren Krankheiten des Pferdes und in einigen wenigen Kapiteln die anderer Haustiere abgehandelt. An Pferdekrankheiten sind es 64, zu deren Therapie 253 Arzneimittelzubereitungen empfohlen werden. Die meisten davon sind in Rezeptform niedergeschrieben, etliche aber auch in den laufenden Text eingestreut. Diese Medikamente sind aus insgesamt 229 verschiedenen Substanzen zusammengesetzt. Ihrer beabsichtigten Verwendung zur Bekämpfung von inneren Krankheiten entsprechend, werden 162 der 253 Zubereitungen peroral verabreicht, also 64.0% oder fast zwei Drittel. Die restlichen werden entweder äußerlich als abzuweiches Mittel, Anstrich, Bahung, Einreibung, Rauchermittel, Salbe, Schwadebad, Umschlag, Waschmittel, Wundverband und Wundwasser oder aber als Blasenspülmittel, Klistier, Maulpinselung, Maulwaschmit-

tel, Penisinfusion, Uteruspulmittel, Vaginainfusion, Zungeneinreibung, Zungenspulmittel und Zungenwaschmittel appliziert. Von den 229 Substanzen sind nun 149 pflanzlicher Natur und diese stammen von 127 verschiedenen Pflanzen. Zwei Drittel (65.1%) der verwendeten Ingredienzien also sind pflanzlichen Ursprunges, während sich in das restliche Drittel die anorganischen und die tierischen Substanzen teilen.

Überprüft man ferner, wieviele der Rezepte pflanzliche Substanzen enthalten und in wievielen diese rehlen, dann treten die Pflanzen noch mehr in den Vordergrund. 87.4% der Rezepte nämlich enthalten mindestens eine, meist aber mehrere pflanzliche Substanzen. aus diesen Untersuchungen erkennt man also Vorherrschen von Pflanzenstoffen in Kerstings Pharmakotherapie. Es la t sich natürlich nicht mit Sicherheit nachweisen, warum das so ist, man kann es aber doch mit hoher Wahrscheinlichkeit erklären. Wie bereits ausgeführt, nahm die moderne, die wissenschaftliche Veterinarmedizin in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts ihren Anfang. Folglich hatten selbst ihre führenden damaligen Vertreter keine wissenschaftliche tierärztliche Vor- und Ausbildung. So war Kersting gelernter Schmied. Demzufolge durfte er kaum Zugang zur neueren wissenschaftlichen Literatur gehabt, sondern aus älteren Quellen geschöpft haben. Und in diesen alten Arznei- und Rezeptbüchern herrschten die pflanzlichen Substanzen vor, was auch in der direkten Überlieferung von Mann zu der Fall gewesen sein dürfte. Da Kersting sich tatsächlich der Literatur bedient und nicht nur auf eigenen Erfahrungen aufgebaut hat, konnte ich im Rahmen einer gro eren von mir durchgeführten Untersuchung nachweisen.

#### Zusammenfassung

Am Beispiel der um 1780 vom damaligen Direktor der Tierarzneischule in Hannover gelehrtten Pharmakotherapie wird dargestellt, da unter den die einzelnen Arzneimittelzubereitungen bildenden Ingredienzien pflanzliche Substanzen vorherrschten und die ohne pflanzli-

che Substanzen bereiteten Medikamente in der Minderzahl waren. Das in der Humanmedizin als Folge der die Chemie und die Pharmazie fordernden Phlogistontheorie G.E.Stahls sich bemerkbar machende Vordringen chemischer Heilmittel hatte also offenbar noch nicht auf die Veterinarmedizin ubergegriffen.

#### Schrifttum

Hinderer, G.C. (Herausgeber): Anweisung zur Kenntnis und Heilung der inneren Pferdekrankheiten von einem Schuler des ehemaligen Oberhofr arztes J.Ad.Kersting zu Hannover.

Marburg: Neue academische Buchhandlung 1786 und ofter.

Я.П.Страдынь (СССР)

#### ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ТРАДИЦИИ ПРИБАЛТИКИ

При ответе на вопрос о том, почему в определенном месте на данном историческом этапе развивается та или иная научная дисциплина, то или иное направление, мы обращаемся не только к социально-экономическим факторам, не только к выдающимся ученым и их инициативе, но и к функционированию сложившихся научных центров, к местным научным традициям. Роль последнего фактора, связь современных исследований с уходящими в глубь веков фармацевтическими традициями особо четко прослеживается на примере поиска биологически активных соединений, новых лекарственных средств, занявшего в последнее время одно из ведущих мест в системе научных исследований Советской Прибалтики.

Латвия и Эстония имеют богатое химико-фармацевтическое прошлое, представляющее не только локальный интерес. В нем ярко вырисовывается влияние общих тенденций развития фармации, выявляется транзитная роль Прибалтики в научных контактах между Россией и Западной Европой в XVII-XX вв. Развитие фармации в Прибалтике изучалось рядом авторов досоветского периода (Ф.Лихингер, Э.Зейберлих, И.С.Ткешелашвили, Г.Отто) [1-5], а также нами в последние годы [6]. В настоящем сообщении затронем лишь некоторые узловые моменты этой истории.

Традиционные аптеки с существующими при них химическими лабораториями берут начало у арабов: первая аптека появилась в Багдаде в 754 г. Арабское влияние на дальнейшее географическое распростра-

нение аптек и аптекарского дела характеризуется тем, что первые аптеки на нынешней территории СССР были учреждены в Средней Азии, в Бухаре, затем в Риге (первое упоминание рижской аптеки – в 1291 г., регулярно функционирует с 1357 г.), куда аптекарское дело пришло через Италию и Германию. Вслед за первой появились аптеки и в других городах Ливонии – Таллине (1420 г.), Тарту (1425 г.), Елгаве (1578 г.) и т.д.

Средневековые ливонские аптеки занимались не только изготовлением лекарств, но и мыловарением, изготовлением свечей, пороха, производством спирта, торговали письменными принадлежностями, пряностями, колониальными товарами и т.д. Аптеки являлись важным фактором цивилизации в жизни края, был и первыми центрами получения и очистки лекарственных препаратов минерального, растительного и животного происхождения, местом изготовления химических реактивов. В прибалтийских аптеках не было сделано каких-либо важных экспериментальных открытий в области химии, но в них был достигнут достаточно высокий уровень химического экспериментирования, о чем сохранились документальные свидетельства [2–4]. Опытом прибалтийских аптек воспользовался Петр I при организации централизованной аптечной сети Российской империи. Начиная с петровской эпохи в различных районах России работали фармацевты – выходцы из Прибалтики [1,5,6].

Развитие фармации конца XVIII – начала XIX в. отличалось общей тенденцией перерастания производственных аптечных лабораторий в небольшие научно-исследовательские лаборатории. Это имело место и в Прибалтике. В 1803 г. рижский аптекарь Д.Г.Гриндель (1776–1836) основал первое в России Рижское химико-фармацевтическое общество, а в 1803–1810 гг. издавал первый в России химико-фармацевтический журнал "Russisches Jahrbuch für die Chemie und Pharmazie (в 1808–1810 гг. совместно с харьковским профессором Ф.Гизе), в котором печатались в основном научные исследования фармацевтов Прибалтики и соседних губерний России. Архив существовавшего до 1939 г. общества сохранился в Музее истории медицины в Риге. Сам Д.Г.Гриндель, первый ученый-естествоиспытатель латышской национальности, член-корреспондент Петербургской академии наук, написал ряд работ по фармацевтической химии, фармакогнозии, ботанике, в том числе двухтомную книгу "Die organische Körper, chemisch betrachtet" (Рига, 1811 г.), увидевшую свет еще до основополагающих монографий И.Я.Берцелиуса по органической химии.

Исключительную роль в развитии фармацевтической науки сыграл, основанный в 1802 г. Тартуский (Дерптский) университет, ставший важнейшим центром подготовки фармацевтов для всей царской России (во второй половине XIX в. в Дерпте защитили диссертации более 25% всех магистров фармации Российского государства). В Дерпте был учрежден первый в России фармацевтический институт (1843 г., проф. Ф.Гёбель), здесь более чем в каком-либо другом научном центре России XIX в. разрабатывались проблемы растительной и судебной химии,



фармацевтического анализа, фармакологии и токсикологии. Именами тартуских ученых Р.Бухгейма (1820–1879) и О.Шмидеберга (1838–1921) начался аналитический период развития фармакологии, в течение которого активность огромного числа уже известных и предложенных вновь лекарственных средств была проверена на животных, чтобы выявить, воздействует ли средство на ту или иную функцию организма и на какую именно. Для этих исследований Р.Бухгейм в 1847 г. в Тарту основал частную лабораторию фармакологии, из которой в 1860 г. вырос первый в мире официальный институт фармакологии. К.Шмидт (1822–1894) в Тарту провел классические исследования по биохимии крови и пищеварения, ввел в науку понятие "углеводы", Г.Драггендорф (1836–1898) изучил состав разнообразных углеводов и действенного начала "шпанской мушки", предложил новый реактив на алкалоиды ("реактив Драггендорфа"), О.Шмидеберг и Э.Гарнак выделили мухоморный яд – мускарин и др.

В конце XIX в. появление структурной химии, успехи органического синтеза и создание экспериментальной химиотерапии изменили облик фармацевтической науки. Однако в Прибалтике до середины XX в. синтетическое направление особого развития не получило. Правда, профессор химии и фармации Тартуского университета И.Л.Кондаков (1857–1931), известный исследователь синтетического каучука, взялся за синтетические исследования в ряду сопряженных углеводов и терпенов, но его исследования не имели четкой фармакологической направленности и не получили развития именно из-за сильных традиций фармацевтико-аналитической эмпирики. Воспитанники Тартуского университета, работавшие в Эстонии и Латвии, в том числе ученики Кондакова, продолжали исследования по фармакогнозии, фармацевтическому анализу, выделению активных начал различных растений, но в научном отношении не поднялись выше мелкого элигонства. Правда, они воспитали квалифицированные кадры фармацевтов, сохранили традиции фармацевтической культуры. Развитие фармацевтической науки в буржуазной Прибалтике тормозилось отсутствием производственного стимула, господством на местном рынке химико-фармацевтических фирм Германии.

Дальнейший прогресс мог быть обеспечен не механическим перенятием традиций, а трансформацией традиций в соответствии с эпохой, внесением новых идей, новых методов, слиянием фармацевтической культуры с органическим синтезом. Это произошло уже в годы советской власти, когда развитие синтетического направления в поиске новых лекарственных средств стало стимулироваться потребностями ускоренного развития фармацевтической химии и промышленности в СССР, появлением инициативы, основанной на зрелом понимании требований эпохи. Немаловажное значение при этом имели и наличие в Риге квалифицированных химиков, перенявших опыт и традиции научных школ В.Оствальда, П.Вальдена, К.А.Бишофа, Г.Ванага и др.

Еще в 40 и 50-е годы латвийскими учеными были разработаны и внедрены в производство новые технологии получения антибактериаль-



ных препаратов нитрофуранового ряда, антикоагулянтов крови индандионового ряда, важного противотуберкулезного препарата ПАСК. В 1957 г. в системе Латвийской академии наук был организован Институт органического синтеза, ставший одним из основных специализированных центров поиска новых биологически активных препаратов в СССР. Труды латвийских ученых С.А.Гиллера, Г.Я.Ванага, М.Ю.Лидака, А.К.Арена и др. синтезированы оригинальные антибактериальные препараты "солафур" и "фурагин", противоопухолевые средства "фторафур", "имифос", антикоагулянт крови "омефин", противоэпилептическое средство "метиндион", новые противовирусные и психофармакологические препараты. Эти соединения вошли не только в медицинскую практику СССР, но и получили международное признание. Экспериментальное производство и испытание "фторфура" и "метиндиона" осуществляются крупными химическими фирмами Японии и Швеции. Поиски новых биологически активных соединений идут параллельно развитию тех разделов органической и биорганической химии, которые лежат в основе создания новых лекарственных средств, особенно химии гетероциклических соединений и химии циклических дикетонов, развитию физической органической химии и органического катализа, развитию фармакологических исследований, основоположником которых в Латвии был видный советский фармаколог М.Л.Беленький (1911–1965).

Став одной из ведущих дисциплин в Латвии, химико-фармацевтическая наука получила местную базу и начала строительство крупных заводов. Под Ригой возник город химиков Олайне, где создается крупнейший в СССР и один из наиболее крупных в Европе научно-производственный комплекс фармацевтической и биорганической химии. Интересные химико-фармацевтические процессы и производства, опирающиеся на полученные в наследство от прошлого традиции, разработаны также и в Советской Эстонии.

#### Литература

1. F.Lichinger. Aus Ruslands pharmazeutischer Vergangenheit. Riga, 1927.
2. E.Seuberlich. Liv- und Estlands ältesten Apotheken. Riga, 1912.
3. G.Otto. Die Apotheken und Apotheker Kurlands. Mitau, 1915.
4. F.Lichinger. Aus Kurlands pharmazeutischer Vergangenheit. Riga, 1924.
5. И.С.Ткешелашвили. Материалы для истории фармации в России. М., 1901.
6. Я.П.Страдынь, П.И.Страдынь. Развитие аптекарского дела в Прибалтике. – В сб.: Из истории медицины, т. II. Рига, 1959.

Willem Ahlers (France)

P.J. MACQUIER (1718-1784). PIONIER DE LA RECHERCHE  
FONDAMENTALE DANS LE DOMAINE DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

Les laboratoires de recherches fondamentales et de recherche appliquées sont aujourd'hui considérés comme des parties intégrantes et essentielles du domaine industriel; L'origine de cette tradition est particulièrement intéressante pour l'histoire des sciences et des techniques.

Nous nous limiterons à la chimie où, dès l'antiquité et pendant des siècles, l'industrie chimique fut à la merci d'artisans qui tenaient jalousement secrètes leurs recettes. Mais, vers le début du XVIII<sup>e</sup> siècle, la situation changes et le rôle du savant dans l'amélioration des procédés industriels par la recherche appliquées fut reconnu et parfois même utilisé, surtout en France.

Ce développement est abordé par certains auteurs (1) qui ont décrit l'évolution de l'industrie chimique en France à cette époque, et les travaux des chimistes, parmi lesquels figure Pierre-Joseph-Macquer. A ces descriptions nous aimerions ajouter quelques détails sur Macquer qui consacra une grande partie de son temps à résoudre des problèmes concernant chimique (2).

A partir des années 1750 le chimiste Macquer expose dans ses oeuvres combien pouvait être grande la valeur d'une liaison étroite entre recherche fondamentale et appliquées. Il accompagna ses arguments de démonstrations expérimentales: quelques documents qui portent sur la teinture et la porcelaine, certains inédits, nous permettrons de montrer le développement de cette attitude chez Macquer, qui insista de plus en plus sur l'analyse quantitative en ce domaine.

Examinons d'abord quelques travaux de Maquer sur la teinture. Ses premières études sur ce sujet sont deux mémoires sur le bleu de Prusse, présentés en 1749 (3) et 1752 (4)

à l'Académie Royale des Sciences de Paris. Dans celui de 1749 Macquer démontre que ce composé, connu depuis 1704 sous forme de peinture, est en effet une nouvelle espèce de teinture qu'on pouvait employer avec succès dans l'industrie. Au début de son mémoire il décrit quelques expériences préliminaires afin de prouver la richesse de cette idée. Puis il le développe méthodiquement par rapport aux exigences de l'industrie et examine le moyen d'appliquer la teinture uniformément sur le tissu, de rendre le tissu mou au toucher après l'application de la teinture, de réduire les dépenses dans la mesure du possible, de perfectionner l'application du bleu de Prusse en nuances pâles et foncées et de faire les opérations sur une grande échelle pour étudier les difficultés pratiques qui arrivent souvent lors du passage d'une expérience de laboratoire au niveau industriel. Grâce au succès de ses efforts, Macquer donna une nouvelle teinture bleue à l'industrie, plus solide et plus brillante que celles qui existait à l'époque.

Dans son deuxième mémoire sur le bleu de Prusse, Macquer complète l'aspect pratique de la question par une recherche fondamentale sur les réactions chimiques relatives au bleu de Prusse. Il le traite avec de l'acide, de l'alkali et divers autres produits sous diverses conditions pour observer l'apparition et la disparition de la couleur et des propriétés magnétiques des précipités, et ainsi de suite. Les observations sont suivies d'explications basées sur les théories de l'époque. Les contemporains de Macquer ont accueilli ce mémoire avec un grand enthousiasme et l'ont tenu pour un chef-d'œuvre. Dans ces deux études, donc faites avant l'âge de 34 ans, Macquer démontre d'une manière très frappante l'intérêt d'une liaison étroite entre la recherche appliquée et la recherche fondamentale.

Macquer a continué ses travaux sur la teinture jusqu'à la fin de sa vie. Son dernier effort, malheureusement inache-

vé, a été la composition d'un livre commandé par le Ministère, Description Générale de L'Art de la Teinture. Il a donné une esquisse du contenu de ce livre dans un mémoire lu à l'assemblée publique de l'Académie, du 14 novembre 1781 (5). Ce mémoire important, imprimé en 1782, ne figure pas dans les catalogues des grandes bibliothèques et les seuls exemplaires que nous connaissons se trouvent au Muséum d'Histoire Naturelle à Paris.

Après une introduction historique, Macquer explique que les stricts règlements, introduits auparavant par Colbert, bien qu'utiles d'un certain point de vue, sont nuisibles au développement, parce qu'ils s'opposent aux recherches et aux tentatives et gênent l'esprit d'invention. Les autorités, convaincues de la nécessité de modifier les règlements, ont chargé Macquer de composer une nouvelle Description Générale de l'Art de la Teinture.

Macquer présente ensuite le plan de son livre. Au lieu de diviser le sujet en classes suivant la nature des étoffes, ainsi qu'il l'on faisait auparavant, il prend pour point de départ les couleurs. Les aspects pratiques de chaque couleur sont traités en détail un tableau de comparaison suit.

Mais dit-il les questions théoriques sont aussi d'une importance essentielle pour le développement de l'art vu les progrès rapides de la chimie dont la teinture dépend entièrement. C'est pourquoi, dès le début de l'ouvrage, il porte une attention suivie aux recherches fondamentales relatives à la teinture. Macquer donne des exemples afin d'illustrer l'importance d'avoir une connaissance approfondie de la chimie pour apprécier le rôle des mordants, substances clés qui assurent une teinture solide et durable. Le savant éclairé cherche les réponses aux questions suivantes:

"1° Pourquoi certaines couleurs s'appliquent solidement sans le secours d'aucune préparation; 2° Pourquoi les autres

ne peuvent s'appliquer & s'assurer que par le moyen des mordans; 3° Pourquoi parmi ces dernières les unes s'attachent d'une manière solide & durable, tandis que les autres, sur les mêmes étoffes, avec le secours des mêmes mordans, & par les mêmes manipulations, ne donnent que des couleurs fugitives qui n'ont aucune solidité" (6).

La phrase suivante de Macquer est de la plus grande importance pour notre propos, parce qu'elle résume son attitude envers la recherche fondamentale par rapport aux difficultés pratiques:

"Il est aisé de sentir que si l'on parvient jamais à une solution bien satisfaisante de ces problèmes fondamentaux, on aura fait un chemin immense vers la perfection de la Teinture, & que les découvertes de pratique les plus importantes ne seront plus que des conséquences qui se déduiront de la théorie avec autant de certitude que de facilité" (7).

Les difficultés ne seront résolues qu'au moment où l'on pourra faire l'analyse chimique la plus exacte de chaque ingrédient d'un produit quelconque. Macquer admet que les analyses détaillées sont les plus pénibles de tous les travaux chimiques et il ajoute que "ces recherches, les plus importantes de toutes aux progrès de l'Art, sont précisément celles qui ont été les plus négligées" (8). Il s'occupe de certaines analyses, et ses propres travaux sont tellement avancés qu'il espère donner une série de mémoires à l'Académie dans peu de temps.

Finalement, il s'empresse de dire au sujet des analyses chimiques, "qu'elles ne pourront être d'aucune utilité, à moins qu'elles ne soient faites avec la précision la plus rigoureuses, "... Il explique son insistance: l'application d'une teinture solide et durable sur des matières différentes, dépend de quelques différences dans la nature des substances teignant et des mordants, c'est-à-dire de leurs propriétés

chimiques) et aussi de la proportions de leur parties constituantes (les concentrations), "à des degrés dont la différence est étonnante."

Dans ses recherches sur la porcelaine, Macquer exprime de pareils sentiments sur l'attitude d'un bon chercheur envers les problèmes techniques.

La tâche de Macquer, commissaire de l'Académie Royale des Sciences pour les recherches à la Manufacture Royale de porcelaine à Sévres, était de chercher et de trouver une recette de fabrication de la porcelaine dure qui serait aussi belle que la porcelaine de Chine, tant admirée, convoitée et achetée à des prix exorbitants à cette époque. Étant donné l'absence de kaolin en France, la recherche d'un succédané était le plus logique, et Macquer et ses contemporains ont abordé leurs recherches de cette façon.

Les deux premiers cahiers de laboratoire de Macquer, toujours conservés aux archives de la Manufacture à Sévres, couvrent la période allant de 1757, époque de l'entrée de Macquer à Sévres, jusqu'à janvier 1761 (8); malheureusement les autres qui sont plus importants, semblent perdus.

Dès le début du premier cahier on est frappé par la méthode systématique qu'emploie Macquer. Chaque description, vérification, question, observation ou analyse est numérotée; tous les arguments et considérations sont exposés en détails dans le style aisé qui caractérise tous ses écrits. Une première série d'expériences le mène à étudier à fond les argiles "pour trouver la cause pour laquelle une infinité de différentes terres propres à faire des étuis succent la Porcelaine de Sévres." Suit une longue explication théorique sur la cause du sucement ou cimentation entre l'étui qui contient la pâte de porcelaine, et la porcelaine elle-même. Macquer invoque l'action de l'acide vitriolique comme cause primaire, ce qui le mène à une discussion du mécanisme chimique de le

formation de la "porcelaine de Réaumur" (9) La phrase suivante est importante pour note propos:

Mr De Réaumur n'a jamais donné la théorie de son opération il ne s'est pas même mis en frais de chercher à la découvrir, et s'est contenté de retourner ses expériences de différentes manières uniquement pour rendre sa découverte utile et de pratique. Pour moi sentant combien cette théorie pouvoir répandre la lumière, sur la véritable cause de notre sucement, j'ai cru qu'il étoit essentiel de faire de nouvelles expériences sur cette matière tendantes à découvrir la véritable cause de ces altérations que reçoivent tant le verre que la porcelaine de la part des terres dans les lesquelles on les fait cémenter" (10).

L'esprit de Macquer étoit toujours préoccupé d'expliquer et aussi de rechercher les liens et les rapports entre les procédés et les réactions chimiques quelconques dont ils dépendent. Ainsi, il est un des premiers savants à avoir en des préoccupations et une méthode de travail dans l'optique de nos jours. Son influence, à cette époque charnière où naît la chimie moderne est importante pour les rapports entre cette science et l'industrie qui l'utilise.

#### Notes

1. Per exemple CLOW, N. and CLOW, N.L., The Chemical Revolution, London, The Batchworth Press, 1953;

GUERLAC, H. Some French Antecedents of the Chemical Revolution, in Chymia, 5 (1959), p. 73-112.

MUSSON, A.E., and ROBINSON, E. Science and Technology in the Industrial Revolution. Manchester, Manchester University Press 1969.

2. Macquer occupent deux postes officiels comme responsable des recherches chimiques au Gobelins et à la Manufacture Royale de porcelaine à Sèvres. Il étoit aussi attaché au Bureau du Commerce où beaucoup de ses recherches industrielles tiraient leur origine.

3. Mémoire sur une Nouvelle Espèce de Teinture Bleue, dans laquelle il n'entre ni Pastel ni Indigo. Mém. de l'A.R.S., 1749 (1753), p. 255-265.
4. Examen chymique du Bleu de Prusse. Mém. de l'A.R.S., 1752 (1756), p. 60-77.
5. Prospectus et Plan d'une Description Générale de l'Art de la Teinture, A Paris, de l'imprimerie de Monsieur, 1782, Spages.
6. Op.cit., p. 6.
7. Op.cit., p.6.
8. Cote numéros Y 57 et Y 58 du catalogue de Archives de la Manufacture Nationale de Sèvres.
9. Réaumur a donné l'aspect de la porcelaine à certains verres par la cuisson du verre enveloppé de gypse. On appelle ces verres cristallisés, "Porcelaine de Réaumur."
10. Archives de la Manufacture de Sèvres, Y 57, numéro 31.

Hans Kangro (BRD)

EIN ALLGEMEINES PRINZIP,  
MIT DESSEN HILFE IM 17.  
JAHRHUNDERT CHEMISCHE REAKTIONEN OHNE  
QUANTITATIVE ANALYSE GEDEUTET WORDEN SIND

Von einem Grundsatz soll die Rede sein, welcher vor mehr als 300 Jahren zur Naturerklärung herangezogen wurde. Verständlich, dass die Art einer solchen Deutung von den uns heute vertrauten Methode in der modernen Physik und Chemie erheblich verschieden ist. Und doch lässt gerade der in Rede stehende Grundsatz die Eigenart naturwissenschaftlicher Forschung überhaupt in einem interessanten Lichte erscheinen.

Viel erörtertes Problem ist zu Beginn des 17. Jahrhunderts die Veränderung ( $\rightarrow$ ), welche einen Naturkörper A in den neuen Körper B überführt:

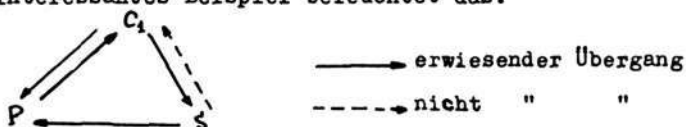




Inst B durch A n a l y s e oder durch S y n t h e s e aus A eintstande; Die Frage durch Gewichtsbestimmungen zu entscheiden war damals nicht üblich und kaum möglich, besonders bei Mitwirkung gasförmigen Substanzen. Dennoch gelangte man zu richtigen Schlüssen. Wie?

Halten wir uns an die Quellen! Einen aufschlussreichen Einblick gibt uns der zu Lübeck gebürtige Dr. med. Joachim Jungius, welcher als Arzt zugleich eingehende Kenntnisse über die materia medica und ihre Reaktionen besass und überdies hervorragender Mathematiker und Logiker war. Der R e d u k - t i o n s begriff steht im Mittelpunkt seiner Begründungen. Ein Körper wird reduziert", definiert er ihn, "wenn er, nachdem er irgendeine Änderung erfahren hat, wieder in denselben Körper übergeht, aus welchem er entstanden ist". Jungius fügt hinzu, von dieser Bedeutung "Reduktion" sei das Homonym "Reduktion zu den Prinzipien des Erkennens" zu unterscheiden. Denn es trage analytischen Charakter, während die chemische Reduktion über Analyse und Synthese nichts voraussetze.

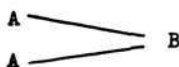
Das Wiedererscheinen des Ausgangskörpers ist das Entscheidende an Jungius' Begriff der Reduktion im chemischen Sinne. Ein interessantes Beispiel beleuchtet das.



Jungius gibt die Erfahrung seiner Zeit wieder, aus Bleil (1) werde cerussa (2) (basisches Bleikarbonat, damals oft mit Bleiazetat verwechselt), aus cerussa (2) sodann sandyx (3) Mennige' oder (Blei(II)oxid). Sandyx (3) könne nicht wieder zu cerussa (2) reduziert werden, wohl jedoch führe die Reduktion von cerussa (2) oder von andyx (3) unmittelbar zurück zum Blei (1). Sicher sie daher, dass Blei (1) in beiden unmittelbar aufeinander folgenden Reaktionen (1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3) unzerlegt erhalten geblieben sei. Der verbotene Übergang (3)  $\rightarrow$  (2)

entscheidend. Es ist sicher nicht nur historischer Zufall, dass die zwar mögliche, aber unständlichere chemische Überführung (3) → (2) im Anfange des 17. Jahrhunderts nicht gebräuchlich und nicht bekannt ist. Wie viele nicht bekannte Naturerscheinungen bewahren auch uns davor, in ihrer vielfalt die Richtung einer Deutung zu verlieren? Nur die Erfahrung einer Synthese und Analyse zwischen (2) und (3) könnte die Annahme rechtfertigen, (2) sei in (3) bzw. (3) in (2) enthalten. Das trifft indessen für den Übergang zwischen den Stoffen (1) und (2) zu. Da ausserdem auch aus (3) wieder (1) gewonnen wird, ist "sicher", dass (1) bei allen drei aufeinander folgenden Reaktionen unzerlegt geblieben ist.

Jungius gibt noch das Beispiel Wasser (1), Wasserdampf (2) und Schnee (3). Daraus folgt, dass die Erklärungsmethode tiefer im zeitgenössischen allgemeinen Denken verankert ist. Jungius<sup>3</sup>, der ähnlich wie sein Zeitgenosse, der angesehene Chymicus und Leibarzt des Herzogs von Oldenburg, Anton Günther Billich<sup>4</sup>, dass die Korrosion von Blei, Kupfer oder Eisen durch Säuredämpfe bzw. Luft auf das "Zusammenwachsen" der Metalle (A) mit den Atomen der Dämpfe bzw. Luft zurückgeführt werden kann: Denn mit beliebigen, nichts Metallisches enthaltenden Zuschlägen erhalte man je die verschiedenen früheren Metalle zurück. Aber liegt nicht insofern ein Trugschluss vor, als die Korrosion willkürlich für eine Synthese, die Reduktion infolgedessen für eine Analyse ausgegeben wird?<sup>5</sup>



Könnte B nicht ebenso gut durch Zerlegung von A entstanden und die Wiedergewinnung von A durch Hinzufügen eines bestimmten Bestandteiles zu B erfolgt sein?

Diese Deutung der Reduktion zwischen nur z w e i Stoffen stützen<sup>6</sup> der Leibarzt des Kaisers, Anselmuss Boethius De Boodt, der Chemiker Nicolau Guibert, die italienischen Gelehr-

ten Jacopo Zabarella und Geronimo Dandini, ferner Billich selbst und andere auf einen Satz der zu ihrer Zeit modernen Stofftheorie. Eine Rückkehr nämlich vom Verlust (B) (privatio) der im gesamten Eigenschaftskomplex zu, Ausdruck kommenden Individualität (idem numero) des Naturkörpers (A) in der Weise, dass gerade diese Eigenschaften (habitus) wieder erscheinen (A), könne es nicht geben. Ein Erblindeter werde nicht wieder sehend. Der Satz geht auf Aristoteles<sup>7</sup> zurück: "Von einer bestimmten Beschaffenheit (habitus) gibt es zwar eine Veränderung Weg zu dem Zustand ohne diese Beschaffenheit (privatio), doch von dem Fehlen (privatio) zu jener Beschaffenheit (habitus) unmöglich". Damit aber kann - nach der Zeitmeinung - eine Rückgewinnung nur als Analyse, nicht als Aufbau (Synthese) aufgefasst werden. Das Spezifische des bestimmten Naturkörpers (A) steht im Vordergrund der Betrachtung. Aber noch mehr: Jungius, Billich, De Boodt u.a. betonen, Kaliumkarbonat sei ein allgemeines Reduktionsmittel für die korrodierten Metalle. Ist es daher nicht unwahrscheinlich für sie, anzunehmen, dieses universale Reduktionsmittel berge die verloren gegangenen Bestandteile der verschiedenartigen Metalle, um sie zur Synthese des betreffenden Metalles "in behörlicher Proportion" gerade wieder abzugeben? Wesentlich geht es darum, das Fortbestehen eines Körperz zu beweisen.

Der Satz von der Unmöglichkeit der Reduktion aus dem zerstörten Zustande eines Körpers liegt sicherlich auch Jungius' Deutung der Reaktionsfolge zugrunde. Im Unterschied zur Veränderung zwischen nur zwei Körpern erhöht sich offenbar die Wahrscheinlichkeit einer richtigen Deutung durch die Einschaltung mindestens einer neuen, der ersten Reaktion unmittelbar folgenden Verwandlung in einen dritten Körper. Jenem Satz gemäss kann dieser nicht weiter als bis (1) zerlegt worden sein. Dieser Ausgangskörper (1) wird ja von dem neuen Reaktionsprodukt (3) her auch auf einem anderen Wege

als über (2) wieder erreicht. Jungius verallgemeinert: "Sicher ist es, dass dann, wenn einige Reaktionen unmittelbar derart aufeinander folgen, dass aus den übrigen entstandenen Körpern eine Raduktion in den Ausgangskörper bewerkstelligt werden kann, der Ausgangskörper während all dieser Reaktionen unversehrt erhalten bleibt".<sup>8</sup> Jungius, welcher jene Aristotelesstelle unmittelbar nach der Scheidung der chemischen reductio von der logischen zitiert - also wesentlich die Frage, ob reductio Analyse sei oder nicht, berührt - erblickt allerdings in dem Satze gewisse Schwierigkeiten, wiewohl er ihn somit kennt.<sup>1</sup>

Die Denkweise, welche der Verknüpfung der reduction Zwischen Körpern mit jenem Satze zugrunde liegt, mag auf folgende Weise Motiviert werden. Eine grosse Rolle spielt die Beobachtung. Angelo Sala sieht,<sup>9</sup> wie die entsprechende Säure das Metall auf der Oberfläche allmählich korrodiert. Daher ist die Annahme einer Zusammensetzung zweier zur Hand befindlicher Körper (Metall, Säure) und die nachfolgende Wiedergewinnung des einen von ihnen (Metall), der quasi nur verdeckt war, durch Reduktion unter Verlust des nicht im Blickmittelpunkt befindlichen Körpers (Säure) leichter zu denken als eine Rückkehr des durch Abtrennung unbekannt verlorengegangenen, spezifischen Metallbestandteiles in der Weise, dass der ursprüngliche individuelle Körper etwa gerade wieder aufgebaut wird. Insofern würde allerdings Reduktion gleichzeitig Analyse bedeuten, vielleicht nach Beeinflussung durch das logische Homonym "reductio". Der nicht im Mittelpunkt der Betrachtung stehende Bestandteil bei "Analyse" interessiert so wenig, dass z.B. A. Sala und Nicolas Guibert die Zementation (Ausfällung) des Kupfers durch Eisen nur als eine Extraktion des Kupfers aus der Lösung auffassen<sup>10</sup> und die Gewichtserhaltung nur des Kupfers feststellen. Das durch Lösen verlorengegangene Eisen (und die Säure) bleiben unbeachtet. Eine solche

Motivation steht durchaus im Einklang auch mit Jungius' allgemeiner Denkweise: Das Einfachere ist das Wahrscheinlichere.

Wir meinen, dieses Princip des Denkens wie jener Satz selbst ist mit der Stellung des Menschen zum natürlichen Ordnungsprinzip verwandt. Denn leichter - so wird der Experimentierende meinen - verliert man in der Regel einen Körper aus den Augen, als dass man ihn gerade wieder seinem eigenen Einflussbereich einfügen kann. Der Experimentierende täuscht sich nicht. Das natürliche ordnungsprinzip wirkt zufällig (casu) der willkürlich (temere) von ihm so bezeichneten Ordnung entgegen.

Überraschend ist die Anwendung des Reduktionssatzes auf die "Chymia" des 17. Jahrhunderts selbst. A.G. Billich bekennt, die Reduktion gereiche dem Aufbau einer Chymia so wenig zum Nutzen wie der Verlust eines Bestandteiles dem Aufbau des zerstörten Körpers. Die Reduktion gehöre eher zur Zerstörung der Chymia. Mit einer solchen Analogie wendet er sich offenbar gegen den Eingriff, welcher den erfolgreichen Beitrag zum Nutzen der Menschen unwahrscheinlich macht: die Aufgabe der Chymia wird damals in der Synthese medizinischer Präparate gesehen.

Jener offensichtlich auf das allgemeinere ökonomische Denkprinzip des Wahrscheinlicheren gegründete Reduktionssatz gewährt uns sicherlich nur einen kleinen Einblick in die Eigenart naturforschenden Denkens einer ganz anderen Zeit.

#### Fussnoten

1. "Reduci vero Corpus, ex Mutatione aliqua ortum, dicitur, si rursus transeat in id Corpus, ex quo ortum est..." (J.Jungius, *Doxoscopiae Physicae Minores*, Hamburg, 1662, pars 2, section1, cap.12, sectiuncula 11). Zum Reduktionsbegriff im 17. Jahrhundert vgl. H. Kangro, *Joachim Jungius' Experimente und Gedanken zur Begründung der Chemie als Wissenschaft, ein Beitrag zur Geistesgeschichte des 17.Jahrhunderts*, Wiesbaden 1968, passim.

2. J.Jungius, *Doxoscopiae* (1662), 2,1,12,18.
3. J.Jungius, *Doxoscopiae* (1662), 2,1,22,7.
4. A.G.Billich. *De natura et constitutione Spagyricae emendatae*, Helmstedt 1662, Nr. 95; 111; 116, 121.
3. Diesen Trugschluss vermutet Emil Wohlwill, in: Joachim Jungius und die Erneuerung atomistischer Lehren im 17. Jahrhundert, Festschrift (Naturwissenschaftlicher Verein Hamburg, 10. Bd.), Hamburg 1887, 47.
6. Kangro (1968), 155; 162; 202-204.
7. Aristoteles, 13a, 31-36.
8. "... si continue sibi succedant aliquot Mutationes, quae ita se habeant, ut ex reliquis Ortis Corporibus in Primum Reductio fieri queat, id ipsum Primum, in omnibus Mutationibus istis, Incolumne permanere, certum est..."  
(*Doxoscopiae* (1662), 2,2,12,18).
9. A.Sala, *Anatomia vitrioli*, Leiden 1617, 76; 93; 99.
10. N.Guibert. *Alchymia ratione et experientia... impugnata et expugnata*, Strassburg 1603, 94-97; A.Sala, *Anatomia vitrioli* (1617), 95.

И.Р.Селимханов (СССР)

#### О ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ДРЕВНЕЙ ИСТОРИИ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

В послевоенные годы в некоторых странах, особенно в СССР, уделяется большое внимание исследованию химического состава металлов древнейших культур, находимых в археологических раскопках. Эти исследования внесли немало нового в историческую науку и изменили некоторые наши представления относительно отдельных этапов в истории развития материальной культуры древнего мира. Тем не менее, остается немало вопросов, являющихся предметом дебатов и требующих дальнейшего изучения. К ним относятся также вопросы правильной дифференциации истории человечества, базирующейся на химическом изучении древних металлов.

Изучая вопрос о делении истории на отдельные периоды по металлам, Форбес [1] высказывается за возможность ее иранского происхождения. Действительно, еще до нашей эры металл стал своеобразным определителем эпох развития человечества. Об этом, например, упоминает древнегреческий поэт Гесиод [2], который, однако, говорит о пяти веках: золотом, серебряном, бронзовом, "героическом" и железном. Еще ранее Гомер в своей "Иллиаде" упоминает о "бронзе".

Более определенная дифференциация отражена у различных писателей начала нашей эры. Один из них - Лукреций [3], автор произведения "О природе вещей", и Юань Кханг - писатель династии Хан. Каждый из них разделил историю человечества на три эпохи: камня (или кости), меди (из бронзы) и железа.

Длительное время авторство в установлении периодов развития человечества (камень, бронза, железо) признавалось за Кристианом Юргенсоном Томсеном [4], секретарем "Комиссии по сохранности древностей" при Датском национальном музее в 1816 г., а позднее главным хранителем коллекции археологических предметов в этом музее. Он обратил внимание, что по характеру они должны быть подразделены на три группы. I группа вовсе не содержала металлических предметов; II группа содержала бронзовые предметы; III группа включала также железо. Таким образом, он якобы установил так называемую трехпериодную систему, но его авторство оспаривается [5].

Однако большинство этих чисто исторических определений и выводов не имели связи с химическими исследованиями древних металлов, которые производились уже в конце XVIII в., т.е. до определения Томсена.

Например, о существовании до бронзового века так называемого медного века как будто знали и такие древние писатели, как Агафархид и Варрон [6]. Но лишь надежные результаты историко-химических анализов могли быть твердой основой для определения основных этапов развития истории человечества. Еще к 1790 г. [7], на основе проведенных к этому времени исследований, высказывалась мысль о существовании в прошлом медного века. Позднее анализы подтвердили, что древнейшие "бронзовые" предметы действительно не содержат олова или его примеси столь малы, что рассматриваемый древний металл не может быть принят за бронзу. Так как большинство "медных" предметов принадлежало к комплексам, найденным в древнейших памятниках, то исследователи уверенно высказались о существовании в прошлом медного века еще до Томсена.

Марселен Бертло [8] своими анализами также утверждал существование медного века на Ближнем Востоке. Его анализы, однако, позднее подверглись критике. Норвежский химик Себелиен [9] выразил сильное сомнение в правильности проведенного Бертло анализа скипетра египетского царя VI династии (~4000-3500 гг. до н.э.) Пепи I, который по его данным оказался медным. Эти сомнения небезосновательны, но своими последующими анализами сам Себелиен лишь подтвердил высказывания Бертло, отнеся, однако, медный век Египта за 4000 лет до н.э.



Роль металлов в дифференциации истории человечества на основные этапы подчеркивалась В.И.Вернадским [10]. Что же касается существования до "бронзы" так называемого медного века, когда человеком использовалась одна самородная медь, то, по его мнению, она действительно могла быть первым металлом лишь в местах ее изобилия. Это, бесспорно, могло иметь место, например, в месторождении меди у Верхнего Озера (США), а, следовательно, об использовании самородной меди вывод вряд ли мог отвечать фактам.

Австрийский исследователь Мух [11], произведя интересные опыты примитивной плавки медных сульфидных руд, высказался за использование в медном веке не самородной, а металлургической меди. Позднее Деш [12], работая в Британской Ассоциации содействия прогрессу науки, также полагал, что вряд ли для литья древнейших предметов в Месопотамии использовалась самородная медь. При этом он привел химические анализы двух образцов самородков, которые оказались с примесями. Имеющиеся у нас материалы новейших исследований показывают, что лишь применение современных прецизионных методов химического исследования, равно как и ответственный подход к историко-химическому анализу металлов древнейших культур, позволит установить правильную дифференциацию истории развития человечества, базирующуюся на химическом составе металлов, из которых до нашей эры изготовлялись различные орудия труда и быта.

Наши работы, например, позволили безошибочно установить, что целый ряд предметов из раскопок на Кавказе, особенно датированных IV и III тыс. до н.э., являются не медными, а медно-мышьяковыми [13]. В эти периоды человек еще не был знаком с оловом. Следовательно, для Кавказа точно установлено, что медный век там гипотетичен, ибо во всех древнейших памятниках медные предметы сопровождалась медно-мышьяковыми.

Но, несомненно, что история развития человечества в эпоху раннего металла должна быть разделена, прежде всего, на два основных этапа: 1) "дооловянный", когда олово человеку известно не было, а на Кавказе, например, для легирования меди использовался мышьяк; 2) "оловянный" – период начинается с появления олова, которое, наряду с мышьяком, свинцом, сурьмой и цинком, использовалось для легирования меди.

Такая же картина наблюдается и для территории Словакии, где, по данным наших анализов, до появления олова использовалась медь без примесей и с мышьяком.

Однако если многое совершенно бесспорно для Кавказа и некоторых других районов, то для большинства районов на Среднем и Ближнем Востоке не все ясно. Необходимы дальнейшие исследования и требуется пересмотр всех старых опубликованных анализов предметов, найденных на Ближнем Востоке. Эта необходимость вызывается еще тем, что историки науки опубликовали и продолжают публиковать немало серьезных сообщений, основываясь именно на этих анализах.



## Литература

1. R.J.Forbes, Studies in Ancient Technology. Volume VIII, Second, Revised Edition, Leiden, p.1.
2. Hesiod, Works an Days, p. 109–201.
3. Lucretius, De Rerum Natura, V, p. 925
4. H.J.Eggers, Einführung in die Vorgeschichte. München, 1959.
5. R.F.Heizer, The Background of Three – Age System. – Technology And Culture, 3, N3, 1962, p. 259–266.
6. K.Sittl. Archäologie und Konst. München, 1885, S. 201–205.
7. G.Buffon. Histoire naturelle de minerau, V, 1790, p. 170–235.
8. M.Berthelot. La Chemie au Moyen Age. Tome premier, Paris, 1893, p. 364–365.
9. J.Sebelien. Zusammensetzung der vorhistorischen Bronzen, Chemiker Zeitung, 55 Jahrg, Köthen, 1931, S.974.
10. В.И.Вернадский. Избранные сочинения, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 264.
11. Much, Die Kupferzeit Europa. Jena, 1893.
12. R.H.Desch. Interim Report of the Committee Appointed to Report on the Probable Sources of The supply of Copper used by somerians, no. I (British Association For the Advancement of Science, Annual Meeting, Section II), 1928.
13. I.R.Selimkhanov. Spectral Analysis of Metal Articles from Archaeological Monuments of The Caucasus. Proceedings of the Prehistoric Society; for 1962–Volume XXVIII, p. 68–79.

Дж.И.Зульфугарлы (СССР)

### ИЗ ИСТОРИИ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НЕФТИ

Имеющийся фактический материал позволяет прийти к заключению о том, что для всестороннего освещения всего комплекса нефтеобразования и разработки, приемлемой как с химической, так и с геологической точки зрения теории происхождения нефти, весьма важное значение может иметь изучение ряда частных вопросов, на первый взгляд кажущихся совершенно отдаленными от этой задачи. К числу таких вопросов относится изучение содержания в нефтях химических элементов, получивших название "микроэлементы" из-за незначительного их содержания, сущность процесса накопления которых в нефтях, а также форма связи их с органическими компонентами нефти полностью далеко не выяснены.

Наиболее ранние данные о микроэлементах нефтей появились в печати во второй половине XIX столетия. Однако они не являлись результатом систематического изучения минеральных компонентов каустобиолитов и носили случайный характер.

Первое сообщение о содержании микроэлементов в каустобиолитах появилось в печати в 1851 г. В нем говорилось, что М.А.Добре при сухой перегонке битума из Лобзана обнаружил мышьяк. Спустя 13 лет, в 1864 г., в золе нефтей Канады, Южной Америки и Западной Индии были идентифицированы мышьяк, фосфор, сера.

Первые данные о микроэлементах нефтей иногда носили курьезный характер. Например, в 1879 г. в 16-м номере немецкой газеты "Chemie-

ker Zeitung" была помещена любопытная заметка о том, что одному исследователю по фамилии Турнбридж удалось извлечь из одной тонны нефти золота на 34 доллара. Не говоря о правдоподобности этой информации, отметим, что в заметке умалчивалась не только методика извлечения, но и месторождение этой "золотоносной" нефти.

Более чем вековую историю изучения микроэлементов нефтей различных стран условно можно разделить на несколько периодов.

К первому периоду мы относим время, когда химики в основном констатировали образование нефтяной золы и идентифицировали в ней отдельные элементы. Началом этого периода можно считать конец первой половины XIX столетия - появление первого сообщения о минеральных компонентах битума из Лобзана. Он продолжался до 80-х годов.

Для второго периода характерны работы по количественному изучению микроэлементов, входящих в состав золы нефтей различных стран мира. Мы полагаем, что первыми работами этого периода можно считать исследования А.Лидова, а также В.В.Марковникова и В.Н.Оглоблина, посвященные изучению золы балханской нефти (Азербайджан). Они заложили основу количественного изучения компонентов нефтей.

К этому периоду также относятся работы Рагозина (кавказские нефти), Альфтана, Лебеля и Мунца, Г.Каста и А.Кунклера (египетские нефти), С.Ф.Мабери (нефти Огайо и Канады), С.Ф.Мабери и А.С.Киттелбергера (нефти США), Якунского (египетские нефти), Шин-Ихи-Такано (нефти Японии), Тиле (нефти Бомонта), Ульриха (нефти Тринидада), Доельца (нефти Ганновера), Рихардсона (нефти США).

В развитии наших представлений о зольных элементах нефти серьезную роль сыграло открытие в нефтяной золе ванадия, являющегося основным и постоянным компонентом золы многих нефтей. Он впервые был обнаружен в нефтях Сан-Рафаэля (Мендоса) в 1911 г. Лонгбарди и Камусом.

Началом третьего периода истории изучения микроэлементов нефтей следует считать год открытия ванадия. Именно после этого исследователи начали проявлять особый интерес к нефтяной золе, и ее изучение стало неотъемлемой частью характеристики нефтей.

Этот интерес еще более усилился после открытия Рамзаем в 1924 г. никеля в нефтях Южной Америки, Борнео, Ирана, Румынии, Польши и др. Об этом свидетельствуют специальные разделы в монографиях о нефти и многочисленные обзорные статьи, появившиеся в периодической печати после этого. В них подытоживались успехи, достигнутые в изучении микроэлементов многих регионов. К ним относятся работы К.Энглера и Г.Гефера (1912), Е.Хекфорда (1922-1924), А.Дунстана (1924), В.Томаса (1924), Де Гольера (1924), В.Шайри (1931), А.Ф.Добрянского (1931-1932), Н.А.Орлова и В.А.Успенского (1933).

Результаты работ, посвященных качественному и количественному составу золы нефтей различных стран, показали, что в ней содержится большинство элементов периодической системы.

Вскоре после открытия супругами Кюри радия химики и физики начали искать этот заманчивый элемент и в нефтях. В качестве приме-

ров можно упомянуть работы Е.Ф.Буртона (1904), Ф.Гимштедта (1904), Р.Гофмана (1905), Ф.Гесса (1922), Л.Н.Богоявленского (1923–1928), Саломона Кальви (1931), Е.Б.Лопухина с сотрудниками (1935), К.Белла с сотрудниками (1940). В этих работах исходным пунктом является следующее положение: в породах коллектора может содержаться радий, Поэтому нефть может стать радиоактивной в результате контакта с породами с повышенным содержанием радия, а также вследствие насыщения радиоактивными газами ювенильного происхождения, так как она обладает свойством сильно поглощать и аккумулировать эти эманации. Работы в этом направлении продолжаются и в наши дни.

Значительным событием в истории изучения микроэлементов нефтей явилось открытие А.Трайбсом в 1934 г. в нефтях, а также в битумах и каменных углях различных возрастов и из различных стран. Как известно, порфирины, будучи пиррольными пигментами, являются производными хлорофилла или гемина.

Открытие А.Трайбса явилось важной вехой в истории исследования микроэлементов нефтей, потому что, во-первых, оно позволяло вплотную подойти к решению вопросов, возникавших по мере накопления данных о зольных компонентах. Мы имеем в виду формы нахождения и происхождения микроэлементов нефтей.

Во-вторых, результаты исследования А.Трайбса дают возможность более уверенно отстаивать органическое происхождение нефтей, что в свою очередь имеет значение для освещения вопроса о происхождении зольных элементов.

После работ А.Трайбса также усилились исследования по изучению состава нефтяной золы, которые позволили выявить некоторые закономерности накопления микроэлементов в нефтях. Так, исследованиями ряда ученых установлено, что, как правило, концентрация ряда элементов в нефтяной золе значительно превосходит их кларки в земной коре.

В основном ванадий концентрируется в более древних нефтях, а никель – в нефтях более позднего происхождения (это имеет значение для определения относительного возраста нефти).

Нахождение ванадия в нефтях не является случайным или локальным явлением и носит более общий геохимический характер. Одновременно его содержание сопряжено с содержанием смол и асфальтенов, а также серы.

Имеется большое число противоречивых работ о формах соединений, а также о происхождении микроэлементов нефтей.

Высказывания по этим вопросам нами сгруппированы следующим образом:

- а) микроэлементы содержатся в нефтях в виде механических примесей;
- б) они находятся в нефти в виде нефтенатов;
- в) такие микроэлементы, как ванадий, никель, железо, цинк, находятся в нефти в виде порфириновых комплексов;
- г) микроэлементы входят в состав металлоорганических соединений, содержащихся в нефтях.

Имеющиеся в литературе взгляды на происхождение микроэлементов нефти нами обобщены следующим образом:

а) микроэлементы перешли в нефть из окружающей породы или из обсадных труб;

б) они оказались в нефти в результате контакта ее с буровыми водами;

в) микроэлементы содержатся в нефти с момента ее образования за счет исходных органических веществ, т.е. являются сингенетичными.

Результаты наших многолетних работ по изучению микроэлементов в нефтях, осадочных породах и буровых водах Азербайджана, Дагестана и Таджикистана – объектах, на первый взгляд разнохарактерных и самостоятельных в своем природном проявлении, но позволяющим охватить геохимию микроэлементов во вторичном цикле их миграции, подтверждают правильность последних взглядов (сингенетичность), хотя бы по отношению к ряду элементов (например, к элементам семейства железа).

Работы А.Трайбса значительно усилили интерес исследователей к изучению гетерогенных компонентов нефти вообще и вопросов, связанных с их формами соединений и происхождением.

В 1971 г. исполнилось 120 лет с момента выхода первой работы о микроэлементах в каустобитолитах. За это время в различных странах мира проведены обширные исследования в этой области, накоплены ценные данные. Однако, несмотря на это, мы все еще не можем уверенно отвечать на многие существенные вопросы.

Предстоит еще много работы, которая может быть завершена совместными усилиями химиков, геохимиков, геологов и представителей других смежных областей.

**Ю.С.Мусабеков, А.М.Максименко (СССР)**

## НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И РАЗВИТИЕ СИНТЕЗА КАУЧУКА В СССР

Летом 1931 г., в древнем русском городе Ярославле произошло знаменательное событие: началось строительство первого в мире крупного завода по производству искусственного, бутадиенового, эластомера, иначе говоря, была открыта первая страница в истории промышленности синтетического каучука. Первые производства синтетического каучука как в Советском Союзе (1932 г.), так и в других странах (Германия – 1938 г., США – 1942 г.) основывались на использовании в качестве исходного сырья этанола. Этот исторический факт оттеснил на задний план вопрос о значении нефтепереработки и первых работ по получению эластомера из нефтяного сырья для решения проблемы синтеза каучука.

Естественность всегда существовавшей связи между проблемой синтетического получения эластомеров и химической переработкой нефти обусловлена прежде всего тем, что и проблема синтеза каучука, и нефте-

переработка возникли почти одновременно, получив в начале XX столетия мощный импульс со стороны автомобилестроения и самолетостроения.

В 1909–1913 гг. исследования С.В.Лебедева по полимеризации двуэтиленовых углеводородов подвели итог спорам в науке о наличии связи эластомеров с диенами и дали возможность окончательно сформулировать проблему синтеза каучука. Представление о получении диенового углеводорода как составной и важнейшей задаче для решения всей проблемы и утверждение в промышленности в 1913–1916 гг. процессов химической переработки нефти (ее ароматизации и пирогазификации с получением бензина) привлекли внимание ученых к фактам образования диенов при разложении нефти и продуктов ее переработки. В результате первый технический метод получения дивинила, который, как известно, на десятилетия стал главнейшим мономером синтетического каучука, основывался на высокотемпературном крекинге нефтепродуктов. Заслуга в этом принадлежит Б.В.Бызову, впервые связавшему проблему крекинга нефтяного сырья с комплексной переработкой всех образующихся продуктов.

Работы по получению синтетического каучука из нефтяного сырья Бызов начал летом 1915 г. на заводе "Треугольник" в специальной лаборатории.

Способ Бызова, запатентованный в 1915–1916 гг., заключался в двухстадийном пирогазификационном разложении нефтяного сырья (керосина, бензина, нефти, мазута и т.д.): сначала исходный продукт нагревали до 300–400°C, а затем образовавшуюся паровую смесь подвергали разложению при 700–800°C. Максимальный выход бутадиена (10–15 вес.%) получался при сравнительно коротком времени пребывания сырья в зоне высокой температуры, осуществлении процесса при пониженном парциальном давлении сырья, быстром удалении продуктов разложения из зоны реакции и их закалке.

Результаты лабораторных исследований, полученные Бызовым в 1915–1918 гг., были воспроизведены на опытной станции "Красного треугольника" в 1923 г.

Интересно, что почти одновременно с Бызовым, а именно в 1916 г., проблема получения каучукогенов из продуктов пиролиза нефти заинтересовала бакинских химиков. Этот интерес был вызван пуском в Баку первого завода по получению ароматических углеводородов из нефти и работой И.Ф.Гутта по выделению дивинила и изопрена из продуктов ароматизации нефти. В 1917 г. Бакинское отделение Российского общества рассмотрело вопрос об использовании диенов, получающихся при ароматизации нефти. В 1918 г. для решения указанной проблемы в Баку была создана во главе с директором толуолового завода С.А.Задохлиным специальная рабочая группа. Однако до 1926 г. систематические работы по синтезу каучука велись в СССР только Бызовым со своими учениками и сотрудниками. Работы Бызова совпадали с научными и государственными задачами, призванными решать проблемы синтеза эластомеров: создавали уверенность в ее реальности. Поэтому естественно, что в период подготовки конкурса 1926 г. на лучший способ по-

лучения синтетического каучука в ВСНХ был заслушан доклад Бызова "Синтетический каучук и его перспективы". "Мы искали метод, – говорил Бызов, – при котором бутадиен получался бы в качестве побочного продукта наряду с другими полезными, имеющими техническое значение, продуктами, которые окупали бы получение бутадиена. Таким процессом является жаровое разложение нефти или продуктов ее перегонки". И далее: "... в широком масштабе можно будет думать о синтезе каучука лишь тогда, когда обеспечен будет сбыт спутников". Бызов имеет здесь в виду олефиновые и ароматические углеводороды, образующиеся при пиролизе нефтяного сырья.

"Каучук, возникая из нефти, – писал Бызов уже в 1932 г., – окружен спутниками, нуждающимися в тонкой химической обработке для превращения их в нужные продукты", "каучук не является единственным продуктом переработки нефти, а включается в процесс как одна из ветвей пиролиза, представляющего собой богатейший источник будущего технического органического синтеза".

Таким образом, Бызов рассматривал свой процесс как метод пирогазификации нефти и нефтепродуктов с получением бутадиена и других исходных веществ для органического синтеза, а синтез каучука вписывал в комплекс нефтехимических производств.

В этом он не был одинок. Еще в 1924 г. ВСНХ указал наиболее перспективный путь реализации процесса Бызова: совмещение производства синтетического каучука с переработкой нефти. Авторы имеют в виду совместное заседание НТО ВСНХ и Правления Резинотреста, которое рекомендовало координировать усилия Бызова и бакинских химиков в направлении синтеза каучука из нефтяного сырья; оно постановило направить Бызова в Баку для выяснения возможности приспособления голуоловых заводов для получения бутадиена и каучука. Комиссия по синтезу каучука, созданная в Главном химическом управлении ВСНХ в январе 1929 г., с самого начала рассматривала процесс получения бутадиена, разработанный Бызовым, как часть общей проблемы пирогазификации нефти. И, наконец, в 1933 г. в газете "Техника" А.Е.Фаворский и другие ученые называли процесс Бызова оригинальным отечественным методом парофазного крекинга нефти и нефтяного сырья.

Процесс Бызова – получение каучука из нефтяного сырья – несмотря на его проверку на специально построенном опытном заводе и широкие испытания получаемого "нефтяного" каучука не получил осуществления в промышленном масштабе в 1930-е годы. Причины состояли как в недостаточной научной проработке вопросов идентификации и выделения углеводородов и их каталитической полимеризации, так и в сравнительной дефицитности бензинового сырья и нерешенности проблемы комплексной переработки всех образующихся продуктов. Лишь развитие нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности привело в последующем к использованию в синтезе каучука нефтяного бутадиена.



Однако работы Бызова стимулировали исследования Лебедева в области промышленного синтеза каучука, которые завершились созданием в СССР промышленности синтетического каучука в 1930-е годы.

Второй этап в развитии советской промышленности синтетического каучука характеризовался использованием в качестве исходного сырья парафиновых углеводородов, в частности бутана и изопентана. И, наконец, в настоящее время приобретает большое значение пиролизный бутadiен. Это стало возможным благодаря развитию нефтехимии, основанной на использовании олефинового сырья. Производство этилена и пропилена пиролизом нефти и нефтепродуктов признается выгодным благодаря использованию всех образующихся продуктов, в том числе и бутadiена.

Развитие нефтепереработки и нефтехимии превратило производство синтетического каучука в неотъемлемую и важнейшую отрасль нефтехимической промышленности.

М.Ф.Нагиев, В.И.Шильников (СССР)

#### ИЗ ИСТОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ХИМИИ И РАЗВИТИЯ ИХ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ

Явление рециркуляции существовало в природе всегда. Сама природа устроена так, что все вещества в ней совершают круговорот при условии утилизации, переработки отходов и возврата того, что не было использовано, в цикл. Это, по сути, есть отражение явления гомеостазиса в природе, одна из форм обратной связи.

Человечество давно поняло смысл и значение повторной переработки и утилизации неиспользованного сырья, хотя при отсутствии крупного производства эта деятельность человека носила скорее стихийный и неорганизованный характер. Степень выгоды рециркуляции для человека выше там, где затраты на отделение неиспользованного сырья от продуктов ниже затрат на добычу и транспортировку новых порций сырья. Этим, например, отличается широко поставленный ныне во всем мире сбор вторичного сырья. В эпоху преобладания тяжелого ручного труда в большинстве случаев было выгоднее пользоваться дешевым природным сырьем по сравнению с очисткой и утилизацией неиспользованного сырья, тем более что большинство эксплуатировавшихся человеком производств почти на 100% использовали все сырье. Тем не менее, существовали производственные процессы, целиком основанные на использовании рециркуляции, в частности производство зерна и другие сельскохозяйственные процессы. Можно отметить также, что средневековые алхимики в своих опытах использовали принцип "обратного холодильника", что в определенной мере сродни рециркуляции.

С развитием индустрии в крупных масштабах на первых порах преобладала та же тенденция в связи с необходимостью главным образом

осуществления собственно производства, получения желаемого продукта путем увеличения мощностей предприятий. Однако рост числа заводов, их специализация, усложнение производственных процессов, изменение конъюнктурных, экономических и прочих факторов – поставили вопрос о необходимости более рационального хозяйствования, интенсификации производства за счет внутренних ресурсов, снижения затрат, повышения качества продукции, – всего, что, в итоге, упирается в проблему наилучшего использования сырья и рабочей силы.

С начала XX в. высокими темпами стала развиваться химическая и особенно нефтехимическая промышленность – отрасли, которые обладали значительно меньшим коэффициентом полезного использования сырья, чем исторически предшествовавшие им. Это было связано как с несовершенством самих использовавшихся процессов, так и с неумением их правильно, оптимально проектировать технологически и управлять ими. На первых порах, при сравнительно малом объеме химического производства, увеличения продукции можно было добиваться путем расширения производства, но постепенно становилось ясным, что этот путь – не единственный и что увеличение выхода и улучшение качества целевого продукта химической реакции можно осуществлять на том же оборудовании при более рациональном использовании сырья. Так, во втором десятилетии XX в. одновременно в нескольких странах стали появляться процессы с рециркуляцией непрореагировавшего сырья.

Другим путем повышения производительности химических предприятий позднее стало объединение разнородных химических производств в крупнейшие химические комплексы, что позволило еще полнее использовать возможности каждой отдельной установки, сократить ряд промежуточных операций и с большей выгодой использовать сырье, теперь уже в большинстве случаев являющееся не природным, а результатом неоднократного химического преобразования природного сырья. В связи с этими обстоятельствами возник вопрос о коренном пересмотре старых, сложившихся на базе многолетней инженерной практики, понятий и даже о создании совершенно новых, строго теоретически обоснованных принципов химической технологии, об исключении из практики химической технологии эмпирического и интуитивного подхода к решению задач.

В Азербайджане (и несколько позднее в г. Грозном) впервые в Советском Союзе была введена в строй установка крекинга газойля, получаемого из сырой нефти или путем крекинга мазута, использовавшая рециркуляцию непрореагировавшего сырья. При этом советским инженерам пришлось внести ряд существенных изменений и переоборудовать полученную от фирмы "Виккерс" крекингую установку. Летом 1930 г. эта переоборудованная установка была запущена, в результате чего гарантийная мощность исходной виккерсовской установки была превышена почти на четверть. Несколько позднее в Баку была запущена крекинг-установка Капелюшниковой-Шухова с использованием рециркуляции газойлевого сырья. Но все эти и последующие исследования проводи-



лись на ощупь, не имея под собой строгой формализованной теоретической базы.

Первые теоретические публикации, имевшие целью дать теоретические основы рециркуляции, были осуществлены М.Ф.Нагиевым в 1939 г. Установленные им закономерности, присущие этому явлению, легли в основу ныне широко развитой и известной во всем мире теории рециркуляционных процессов в химической технологии. Эта теория переживает сейчас период становления в качестве фундаментальной области науки с закономерностями, имеющими значение для смежных областей знания, и, в свою очередь, использующая их достижения.

В период, когда в Советском Союзе линейное программирование как метод решения практических задач еще находилось на стадии первых сугубо теоретических публикаций, на базе теории рециркуляции был разработан закон приведения сложных смесей, позволивший добиться эффективного решения для специфических задач распределения материальных потоков. Необходимо учесть, что этот метод не предполагал использование ЭВМ.

Сама задача об оптимальном распределении материальных потоков являлась, по сути дела, основной задачей теории рециркуляционных процессов со времени ее возникновения. В принципиальном смысле эта задача была решена, но практическое применение предложенного метода статической оптимизации оказалось невозможным при отсутствии электронно-счетной техники.

Следует отметить сформулированный М.Ф.Нагиевым принцип супероптимальности. Принцип супероптимальности утверждает, что за счет рециркуляции непрореагировавшего сырья ко входу в реактор можно улучшить значение критерия оптимальности.

Этот, в общем-то математически бесспорный факт, заключающийся в том, что можно достигнуть более высокого оптимума за счет вариации параметров, не учитывавшихся при предыдущей оптимизации, с точки зрения химической технологии приводит к коренной ломке некоторых устоявшихся представлений. Например, до сих пор принято считать, что оптимальное использование сырья заключается в его максимальном превращении за один проход. При этом много усилий затрачивается на решение вопросов о сдвиге термодинамического равновесия как можно дальше вправо и в максимальном приближении к нему. На основе принципа супероптимальности можно утверждать, что такой подход не является корректным для большинства случаев, а скорее наоборот. Прежде всего, посредством рециркуляции непрореагировавшего сырья можно обойти препятствие, создаваемое термодинамическим ограничением. Далее, большинство химических и особенно нефтехимических процессов состоят не из одной реакции, производящей целевой продукт, а из сложной совокупности параллельных и последовательных реакций, причем обычно избирательность таких процессов при увеличении степени конверсии падает. При этом получается много побочных продуктов, увеличение времени контакта приводит к более интенсивному отравлению катализатора, увеличивается объем реактора и затраты на поддержание

необходимого режима в нем. Первый модус принципа супероптимальности требует уменьшения степени превращения до достижения максимума выхода целевого продукта. В частности, при изотермоизобарическом ведении процесса такой оптимальной степенью конверсии является минимальная, реализуемая в данном реакторе. При неизотермическом ведении процесса возможны экстремальные точки. Кроме того, на основании второго и третьего модусов можно еще более интенсифицировать процесс с помощью поддержания на входе в реактор состава сырья, направляющего процесс в желаемую сторону, чего на основании принципа супероптимальности можно добиться простым изменением состава рециркулята.

Указанные положения относятся только к потенциальным возможностям кинетики химических реакций, но не к оптимальным условиям работы промышленного реактора, на которые могут оказать сильное влияние стоимость разделения и перекачки.

Принцип супероптимальности выдвигает в связи с этим требования индивидуального подхода к каждому отдельному химико-технологическому процессу. Имеется в виду нахождение оптимальных степеней конверсий, входных соотношений компонентов, отвечающих оптимуму функции дохода, и в связи с этим становится необходимой разработка для каждого процесса своего, специфического реактора, своего технологического оформления, своего способа разделения и очистки потока, покидающего реактор - с последующей оптимизацией региона, осуществляющего химическую реакцию не как совокупности установок, соединенных в определенном волевом порядке, а как единый организм, как своего рода микрокомплекс.

R.V.V. Nicholls (Canada)

PRODUCTION OF POTASH IN CANADA  
FROM THE 17th TO THE 19th CENTURY

When plants are burned the carboxylic acids, which are present, chiefly as potassium and sodium salts, are pyrolyzed to the corresponding carbonates. These water-soluble and mildly alkaline compounds can be leached away from any unburned tissue or charcoal and on evaporation of the filtered solution the solid residue is potash. It has been used from time immemorial as an alkali. If the plant is a land one, such as wood, the potash is predominantly potassium carbonate; if a marine one,

such as barilla, the potash is predominantly the sodium salt. Rouelle (1773) was the first to elucidate the composition of potash, and De Monceau and Marggraf to distinguish clearly between potash and soda.

If a calcium oxide (lime) or a source of calcium oxide, such as the carbonate (limestone), is incidentally present or intentionally added before or during the burning, some or all of the mild alkali is causticized. If the potash is heated to a high temperature in air, in an oven, say, the pyrolysis of the organic salts and the burning of any unfiltered carbon is brought to completion and superior product (pearlash) is produced.

With the birth of chemical industry in Europe in the later half of the 18th century the age-old demand for potash as a detergent, as an alkali, and in the manufacture of soap, glass, and explosives (black powder) was markedly stimulated. The infant textile industry was a particularly large user.

Countries, such as Eastern Canada and the Russian Baltic States, at the stage of their history when they cut down great forests both to provide lumber and to prepare more land for agriculture, served as convenient sources of potash, derived principally from burning the branches and other waste wood.

In the account that follows the term, "Canada", will be used to indicate that part of the Dominion, which is east of Lake Superior and north of the 45th parallel. The first mention of potash in the written narrative of Canadian history occurs in 1670, some sixty years after it had been colonized by the French. The granting of a 12-year monopoly for its production to a settler. Sieur Calinet, by the local governor was recorded. Apparently, Calinet was inactive or unsuccessful for four years later another monopoly was granted to Nicolas Follin, who was also given the right of duty-free export to France. By these means the government in France hoped to obtain at least 20 tons per year. They were disappointed. This lack of success, which

continued well into the 18th century, can be attributed to several causes.

Until about 1750 then, Russia was practically the sole source of potash for Britain and other European countries, the latter obtaining their requirements from the former indirectly by transshipment. At that time the British textile industry was undergoing transformation from a domestic craft to a factory-based industry and this stimulated an increasing demand for potash as a source of detergents. To encourage its colonies in North America to provide at least some of its needs, Britain repealed the import duties on potash from that source. After 1759, when Canada ceased to be a French colony and became British, potash production there was influenced in this fashion too. When the colonies to the south of Canada ceded from Britain some fifteen years later, Canada was placed in very favourable position to become the sole North American source of British potash. It never achieved a monopoly in this regard for the newly established United States was able to offer vigorous competition well into the 1800's, indeed, as late as the 1820's.

After 1759 the population of Canada markedly increased, settlers coming in relatively large numbers in part from Britain and in part from the United States. The latter were chiefly refugees, who wished to remain in the British Empire. These people directed their energies immediately to clearing the forested land, which they had acquired, and to preparing it for the cultivation of crops. The burning of the felled trees provided large quantities of ash, which the more active settlers collected and converted to potash. The method used, though somewhat primitive, was quite effective. Holes were drilled through the bottom of a barrel and a bed of straw was placed over them to act as a filter. The barrel was then filled with ashes and a stream of water (usually from a nearby brook) was directed from top to bottom. The effluent solution of soluble salts was col-

lected in a large iron kettle (an early and well-regarded product of Canada's first ironworks). The dilute solution was evaporated to dryness and the residue was potash. The process was made continuous by replenishing the ashes in the barrel from time to time. Incidentally, the fuel used for the evaporation produced more ash.

If the potash (usually in the form of large, grey lumps) was calcined in an oven it became the superior product, pearlash (a pearly white powder).

Potash provided the new settler with his first "cash crop" and remained a welcome commodity, for when carried to one of the towns on the St. Lawrence River (Montreal, Three Rivers, Quebec) it could be bartered, later sold, for "essentials", i.e., hardware, glass, millwork, etc.

We have a clear indication of the early importance of potash production. In 1797 the colonial government passed an ordinance, which in effect gave Samuel Hopkins and Angus Macdonald a patent for devising an improved method. This was Canada's first "patent".

As the density of population increased the settlers found it advantageous to withdraw from the domestic production of potash. Potasheries (and pearlasheries) were established, which refined the ashes of a whole district. At the height of the trade there in excess of 500 of these "chemical plants" in the colony. A fair-sized potashery could produce 250 barrels of potash and 50 barrels of pearlash per season, each barrel containing about 700 pounds. It took 65 cords (130 tons) of wood or 80 bushels of ashes to make a barrel of potash. Hard woods gave the best quality ash.

Using the year, 1830, as a typical example, Britain imported 23,390,700 pounds of potash, 20,053,900 from Canada, 2,668,500 from Russia, 452,600 from the United States. The value of this amount of Canadian potash was and 266,318. To piece these

quantities is proper perspective we may say that at this time and for many years potash was Canada's third largest export, being exceeded in value only by lumber and grain.

At the zenith of Canadian potash production, roughly 1850 to 1875, the trade was remarkably highly organized and included such sectors as (1) farmers as producers, (2) the potasheries/pearlasheries (which now used ashes from wood which was not only cut down incidentally as a necessary part of clearing the land but also from wood cut down solely with potash production in view), (3) brokers, chiefly located at Montreal and Quebec City, (4) government inspectors, and (5) shippers. Certification of the quality of potash designated for export by inspectors was required by law. The efficiency of this inspection was in large measure responsible for the high regard that European importer had for Canadian potash. Three grades were recognized: 1st Sort (brown certificate) 75%  $K_2O$  or better; 2nd Sort (green certificate 60 to 74%; 3rd Sort (blue certificate) below 60%. Testing was performed by titration with standard acid.

Coincident with the confederation of the Provinces of British North America into the new Dominion of Canada (1867) Canada's was the world's leading source of this important alkali.

In 1856 the Strassfurt salt deposits in Saxony began to be exploited in a vigorous fashion. By the 1870's this new source of potassium compounds (this salt was principally potassium chloride) was competing very strongly with potash from wood. Canadian production took some time to die but by about 1900 it was minuscule.

Н.М.Жаворонков, И.К.Малина (СССР)

## НАУЧНЫЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ФИКСАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА

Соединения азота играют чрезвычайно важную роль в жизни человека, животных и растений.

Если военное значение селитры, т.е. связанного азота, было оценено давно, то его значение для "возвышения благосостояния народа" (по словам К.А.Тимирязева), его роль в процессах жизни на Земле были выяснены и оценены лишь в результате научных открытий XIX и XX вв. Правда, уже в XVII в. ученые интуитивно догадываются о роли азота в питании растений. В сочинениях ученых того времени появляются термины "нитрозные соки почвы", "селитра - соль земли" и т.п. Наиболее замечательными в XVII в. были мысли о значении азота в жизни растений и о круговороте азота в природе, высказанные И.Р.Глаубергом. Он нередко говорил отдельно о селитре и отдельно о "нитруме". "Нитрум", по терминологии Глаубера, это - "душа селитры", это предчувствие существования азота.

Элементарный азот был открыт во второй половине XVIII в. (в 1772 г.) и уже к моменту установления его названия Г.Кавендишем, К.Л.Бертолле и др. была доказана способность "этого нежизненного газа" давать соединения с другими элементами и его связь с живой природой.

К.А.Тимирязев справедливо считал, что историю строгого экспериментального изучения вопроса об азоте растений приходится начинать не с Дэви, а с Ж.Буссенго, который даже в большей степени, чем Ю.Либих, имеет право считаться основателем современной агрохимии.

В начале XX в. были разработаны методы фиксации азота атмосферы, на базе которых возникла азотная промышленность. Поскольку окружающая нас атмосфера представляет собой поистине "неисчерпаемую кладовую" свободного азота, то получение азотсодержащих соединений связыванием этого свободного азота явилось актуальной проблемой, которую решали и продолжают решать различными путями. Каковы же эти пути?

В 1775 г. К.Шееле была открыта самая первая реакция связывания свободного азота, заключающаяся в том, что при нагревании смеси углекислого натрия и угля в атмосфере азота последний вступал в реакцию с образованием щелочного цианида. После того, как в 1839 г. Л.Томсон установил, что скорость этой реакции сильно увеличивается при добавлении тонко измельченного железа, возникли попытки промышленного использования реакции фиксации азота в виде цианида. Наиболее широкий размах они приняли к началу XX в. Особенно ярким примером явилось строительство Американского химического завода в Салтвилле, который работал во время первой мировой войны. Но большого значения для практических целей этот способ не имел.



Гораздо большее развитие получил цианамидный метод связывания азота, возникший на базе цианидного метода. в результате работ А.Франка и Н.Каро. Продуктом был цианамид кальция, который в 1901 г. был испробован в качестве удобрения. Эффект был положительный. Первые установки по цианамидному способу связывания свободного азота были построены в Германии в 1905 г. (в Магдебурге) и в Италии в 1907 г. (в Пиано-д-Орта). Цианамидный способ существует и сейчас, но удельный вес его в общем объеме связанного азота очень невелик (примерно 1%).

Вторым способом фиксации молекулярного азота, возникшим и развивавшимся одновременно с первым, явилось связывание его с кислородом в виде окислов. Этот путь представляет большой интерес, так как и азот и кислород находятся в неограниченных количествах в атмосфере, и к тому же в этом случае получается нитратная форма связанного азота – практически наиболее приемлемая.

Впервые факт соединения азота с кислородом при пропускании электрической искры установил Д.Пристли, однако правильного толкования этому явлению он не дал. В 1881 г. Г.Кавендиш повторил и расширил опыты Пристли. В России в 1907 г. А.И.Горбов и В.Ф.Миткевич предложили оригинальную конструкцию печи для окисления азота кислородом, отличающуюся воронкообразной формой пламени электрической дуги. Известны также печи Шенгера, Полинга и др.

Дуговой способ фиксации молекулярного азота развивался примерно до 1925 г., когда количество связанного азота, полученного этим способом, достигло максимума (только полпроцента всего связанного азота!). К 1932 г. он был окончательно вытеснен развившимся к тому времени способом каталитического синтеза аммиака. Но означало ли это, что он окончательно "умер"? Нет. Идея фиксации атмосферного азота прямым методом продолжала и сейчас продолжает занимать умы исследователей во многих странах.

В настоящее время известны следующие основные направления в исследовании и разработке способов прямого связывания азота в окислы: 1) термический способ; 2) способы с использованием электроэнергии (электрический разряд, электрическая дуга и плазма); 3) получение окислов азота в ядерном реакторе. Но все эти способы требуют больших энергетических затрат, поэтому пока о них говорить не приходится. Наибольший интерес здесь может представлять плазмохимия.

Третий (хронологически) способ связывания азота – каталитический синтез аммиака – после безуспешных попыток его осуществления, начиная с конца XVIII в. и до конца XIX в., предварительными исследованиями А.Л.Шателье во Франции, Э.Пермана в Англии, а затем успешными работами В.Нернста, Ф.Габера и др. в Германии был, наконец, осуществлен в 1908 г.

С тех пор каталитический синтез аммиака занял ведущее место среди прочих методов связывания азота. Связанный азот, получаемый этим методом, составляет 95% всего промышленного производства связанного азота.



Значительно раньше был установлен другой путь превращения азота атмосферы в связанный азот. Были обнаружены бактерии, живущие на корнях некоторых бобовых растений, способные усваивать непосредственно свободный азот атмосферы и накапливать белковые вещества в клубеньках корневой системы. Позднее были найдены в почве и свободно живущие азотфиксирующие бактерии и выяснены условия их существования. Была установлена роль почвенных бактерий в процессах минерализации органического почвенного азота и нитрификации конечного продукта распада белковых веществ – аммиака.

Открытие процесса биологической фиксации азота атмосферы и выяснение роли клубеньковых и свободно живущих азотфиксирующих бактерий дало возможность управления процессами накопления в почве связанного азота, необходимого для питания растений и повышения плодородия земли.

Проблема использования азота воздуха для увеличения ресурсов азотного питания растений глубоко волновала ученых нашей страны. Многие из них внесли существенный вклад в ее решение (Д.И.Менделеев, К.А.Прянишников, Д.Н.Прянишников).

Установлено, что биологическая фиксация азота бактериями представляет восстановительный процесс, конечным продуктом которого является аммиак. Следовательно, если говорить о принципе, то установление активного начала в природных веществах, связывающих свободный азот, и моделирование природного процесса в химической лаборатории могло дать не только теоретическую, но и практическую возможность получения аммиака из азота воздуха в мягких условиях при атмосферном давлении и низких температурах.

Было установлено, что в процессе биологической фиксации азота чрезвычайно большую роль играют переходные металлы, образующие комплексы.

В последние годы открыты следующие системы:

- 1) комплексные соединения, координационно связывающие молекулярный азот при комнатной температуре и атмосферном давлении;
- 2) соединения титана и других металлов, способные в комбинации с восстановителем связывать азот в продукты, образующие после гидролиза аммиак;
- 3) такого же рода системы, в которых соединения металла действуют каталитически. При достаточном количестве восстановителя одна молекула соединения металла может перевести в аммиак большое число молекул азота;
- 4) связывающие азот органические соединения, не содержащие металлов.

Практически более перспективными с точки зрения возможности получения аммиака являются работы М.Е.Вольпина и В.Б.Шура и Ван Тамелена с сотрудниками по фиксации молекулярного азота металлоорганическими системами, особенно содержащими титан, железо, молибден и некоторые другие металлы. Здесь получают ощутимые количества аммиака (до 200 молекул аммиака на одну молекулу четыреххлористо-

го титана). Пока это лабораторные исследования, которые направлены, в основном, на поиски лучших металлоорганических систем и на исследование механизма фиксации молекулярного азота этими системами в мягких условиях. Работы в этом направлении перспективны.

Таким образом, первоочередной и повседневной задачей при решении научных и промышленных проблем фиксации молекулярного азота является дальнейшее усовершенствование и развитие каталитического синтеза аммиака; далее на повестку дня встает проблема фиксации азота в мягких и экстремальных условиях.

Ю.И.Соловьев, А.Н.Шамин (СССР)

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИСТОРИИ ХИМИИ В СССР

Изучение истории химии в СССР опирается на более чем двухсотлетнюю традицию. В 1732 г. И.Г.Гмелину было поручено прочитать в Собрании Академии наук в Петербурге речь "О возникновении и успехах химии, о том, сколько пользы она принесла для изучения металлов, и о том, что возможно вывести из химического исследования тел касательно начал их". В речи Гмелина можно заметить влияние двух тенденций, уже сложившихся к тому времени в трудах по истории науки. Кроме дидактико-просветительских задач, в этой речи перед историей химии ставились проблемы, обусловленные требованиями развития самой науки. В течение полутора столетий эти тенденции определяли характер историко-научных публикаций.

Положение изменилось в 80-х годах XIX в. Историография естествознания к этому времени утратила свой летописный или популяризаторский характер и превратилась в критическую науку. Прогресс химических знаний привлек внимание к историческому осмыслению методологических проблем химии. Все это обеспечило условия для появления первой русской обобщающей работы по истории химии - "Очерков развития химических воззрений" Н.А.Меншуткина. Эта работа, а также "Ломоносовский сборник", подготовленный по инициативе В.В.Марковникова, сыграли важную роль в привлечении интереса к разработке истории отдельных проблем химии и изучению научного наследия русских химиков, в частности М.В.Ломоносова.

Интерес к истории химии проявляли крупные русские химики - помимо уже названных Меншуткина и Марковникова, А.И.Бутлеров, П.И.Вальден, Д.И.Менделеев.

После Октябрьской революции предпринимаются усилия по координации исследований по истории естествознания и техники. Начинается широкая, продолжающаяся до сих пор издательская деятельность и работа по переводам иностранных историко-химических трудов.

В 1917 г. при ВСНХ было организовано Научное химико-техническое издательство, директором которого стал М.А.Блох. По его инициативе

в 20 – 30-х годах был переведен на русский язык ряд работ иностранных ученых по истории химии. В 1921 г. по инициативе В.И.Вернадского при Российской Академии наук создается Комиссия по истории знаний, реорганизованная в 1932 г. в Институт истории науки и техники. Комиссия и Институт подготовили ряд очерков и трудов по истории науки, в том числе химии.

В 1940-х годах вопросы истории науки снова привлекли большое внимание. Уже с 1944 г. (по 1953 г.) при Отделении химических наук АН СССР работали Комиссия по истории химии под председательством А.Е.Арбузова и ее ленинградский филиал во главе с А.Е.Порай-Кошицем.

С 1949 г. начинает работу специальная Комиссия по разработке научного наследия и изучения трудов А.И.Бутлерова под председательством Б.А.Казанского. В 1952 г. под председательством А.В.Топчиева создается аналогичная Комиссия по изучению научного наследия Д.И.Менделеева.

В 1945 г. при Академии наук СССР организуется Институт истории естествознания (с 1953 г. – Институт истории естествознания и техники), где создается сектор истории химических наук.

Деятельность Комиссии по истории химии и Института и других организаций Академии наук СССР и союзных республик выразилась в подготовке ряда фундаментальных изданий по отдельным вопросам истории науки, публикации архивных документов, а также в проведении ряда конференций и совещаний: Всесоюзных совещаний по истории химии в 1948 и 1951 гг., Конференции по истории науки и техники в 1959 г. и VIII Менделеевского съезда, где работали секции истории химии.

В 1960 г. при Академии наук СССР учреждается редколлегия по изданию научно-биографической серии, где советскими историками был опубликован ряд биографий отечественных и иностранных химиков.

В 30-х годах в Академии наук СССР для аспирантов и докторантов читается курс истории химии. Тогда же начинается работа по подготовке кадров историков химии, сначала в МГУ, где с 1946 по 1953 г. существовала кафедра истории химии, где велась подготовка специалистов по истории химии.

В рамках деятельности комиссий и Института советские историки химии приняли участие в подготовке ряда работ общего характера: двухтомной "Истории естествознания в России", "Биографического словаря деятелей естествознания и техники", многотомного издания "Советская наука за 50 лет" и др.

С 1954 по 1971 г. опубликован ряд трудов сектора истории химических наук (серия "История химических наук" и сборники "Очерки по истории химии" и "Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности").

Исследования по истории химии развивались по следующим основным направлениям:

1. Изучение научного наследия.
2. Разработка общих проблем истории химии и изучение развития отдельных направлений химии.

## 1. Изучение научного наследия

Наиболее значительная работа проведена по изучению научного наследия крупнейших русских химиков М.В.Ломоносова, Д.И.Менделеева, А.И.Бутлерова, чьи труды изданы в 30 – 60-х годах полностью с научным комментарием.

После Б.Н.Меншуткина, сделавшего химические работы Ломоносова достоянием мировой истории науки, научное наследие Ломоносова разрабатывалось весьма плодотворно.

Особое место занимает изучение научного наследия Д.И.Менделеева, где детальное восстановление истории и исторический и историографический анализ сливаются с философским осмысливанием центральных методологических проблем химии, а также с современными экспериментальными и теоретическими исследованиями. В 1937–1954 гг. было издано 25 томов собрания сочинений Менделеева. Менделеевская комиссия подготовила ряд публикаций материалов и архивных документов.

В результате деятельности Бутлеровской комиссии было опубликовано три тома сочинений Бутлерова, том избранных работ по органической химии, а также сборник документов и том "Научного наследства".

Значительная работа проведена также по изучению научной деятельности зарубежных химиков. Опубликованы труды Г.Агриколы, Я.Вант-Гоффа, Д.Дальтона, Г.Дэви, У.Гиббса, К.Шорлеммера.

С разработкой научного наследия связано изучение многих частных вопросов истории русской науки XVIII в., деятельности русских химиков конца XIX – начала XX в., истории теории химического строения, а также периодического закона и его развития. К этому направлению тесно примыкает деятельность по созданию научных биографий крупнейших химиков. За последние 20 лет вышло из печати более тридцати научных биографий русских и зарубежных химиков (в том числе Ю.Либиха, М.Бертло, Ш.А.Вюрца, А.Кекуле, А.Авогадро, А.Л.Лавуазье, В.Оствальда, Ш.Жерара, С.Аррениуса).

## 2. Разработка общих проблем истории химии и изучение развития отдельных направлений химии

Общий прогресс в изучении истории химии потребовал тщательной подготовки в создании новых общих трудов и руководств по истории химии и углубленного анализа философских и методологических проблем науки. Наибольшее внимание советских ученых привлекли история атомно-молекулярного учения, эволюция основных понятий и проблем химии. Начиная с 30-х годов были всесторонне разработаны такие проблемы, как история учения о молекуле, развитие химической атомистики, история теории химического строения. Была проведена большая работа по подготовке общих очерков развития основных направлений химии в СССР (три тома вышли в 1967 г.).

Еще в 30–40-х годах вышли из печати ряд статей монографии, в которых дан развернутый историко-научный и философский анализ работ Д.Дальтона, М.В.Ломоносова, А.Лавуазье, Д.И.Менделеева, У.Гиббса.

Анализу эволюции понятия молекула посвящена работа "История учения о молекуле в химии". Подготовлен первый том "Очерков общей истории химии".

В истории общей и неорганической химии, помимо проблем развития периодического закона, большое внимание уделялось изучению истории проблемы редких земель.

Наиболее разработана история физической химии – кроме общего исследования истории основных направлений физической химии ("Очерки по истории физической химии"), в свет вышли монографические исследования учения о растворах, химической термодинамики и др.

В 1948 г. вышел в свет "Краткий очерк развития органической химии в России" А.Е.Арбузова – первая отечественная монография по истории органической химии. Наиболее значительная работа проведена по изучению истории теории химического строения, истории органического синтеза, нефтехимии и химии металлоорганических соединений и истории учения о катализе. В последние годы вышли работы по истории биоорганической химии и биохимии.

Советскими историками химии достигнуты значительные успехи, которые нашли отражение в мировой историко-химической литературе. К наиболее существенным достижениям следует отнести глубокую и всестороннюю разработку истории открытия периодического закона, истории теории химического строения и отдельных проблем истории физической химии (растворы, катализ, химическая кинетика). В будущем предстоит обобщить весь этот материал и подготовить сводный труд по всемирной истории химии.

## СОДЕРЖАНИЕ

## TABLE DES MATIERES

В.И.Кузнецов, А.А.Печенкин, Ж.В.Трефилова (СССР) – История химии и теория развития химии.	5
Minoru Tanaka (Japan) – Some methodological problems in the history of chemistry of 19th century.	12
Р.Б.Добротин (СССР) – К истории моделей в химии.	17
А.А.Макареня, С.А.Шукарев (СССР) – О периодизации развития химии.	20
Michelle Sadoun-Goupil (France) – L'organisation de l'enseignement de la chimie à la création de l'École Polytechnique.	24
Sumio Mitsui (Japan) – hundred years of chemistry teaching for secondary school education in Japan.	33
David F. Larder (Canada) – The problem of constitution and structure in nineteenth century chemistry.	39
Johannes Williem Van Spronsen (The Netherlands) – The specific heats of the elements as one of the pillars on which the periodic system of the elements could be build.	44
Индрих Пинкава (ЧССР) – Об одной антиатомистической теории.	48
Madeleine Courtin (France) – Lecoq de Boisbaudran (1838–1912) et découverte du gallium.	51
John Parascandola (USA) – Benjamin Ward Richardson's studies on structure-activity relationships and his theory of disease.	61
Maurice Crosland (Great Britain) – Theories of acidity in the early nineteenth century.	67
David N. Knight (Great Britain) – Synthesis of qualities in nineteenth-century chemistry.	74
Jean-Claude Guéden (Canada) – Le lieu de la chimie dans l'Encyclopédie de Diderot.	80
A.M. Duncan (Great Britain) – Was heat a chemical in the eighteenth century?	86
Karl Hufbauer (USA) – Extrascientific factors in the antiphlogistic revolution in Germany.	92
Irene Strube (DDR) – Über chemiehistorische Werturteile und Möglichkeiten ihrer Objektivierung.	98
Robert P. Multhaupt (USA) – The discovery of borax.	103
L. Jeniček, F. Wald (ČSSR) – In chapitre de la lutte contre le principe du travail maximum.	109
А.В.Аблов, Ц.Б.Конунова (СССР) – История развития бумажной хроматографии применительно к исследованиям комплексных соединений.	115
М.Г.Фаерштейн (СССР) – Первая гипотеза об электронной природе координационной связи (1899–1904).	117
Н.А.Фигуровский (СССР) – Основные этапы развития химии в СССР.	120

H.A.M. Snelders (The Netherlands) – Point-atomism in nineteenth century Germany.	123
Charlene Steinberg (USA) – The early development of agricultural experiment stations in Germany.	130
Zdzislaw Wojtaszek (Poland) – The first years of cryogenics in the light of Olszewski's correspondence.	135
Zoltán Szökefalvi-Nagy (Ungarn) – Die ersten Schritte für die Verbreitung der Chemischen Wissenschaften in Ungarn.	142
William H. Brock (Great Britain) – The Hofmann – Liebig correspondence.	145
В.И.Есафов (СССР) – К оценке научной деятельности М.Бертло в органической химии.	151
Ferenc Szabadváry (Ungarn) – Károly Than und die Chemie in Ungarn in der zweiten Hälfte des XIX. Jahrhunderts.	154
У.В.Пальм (СССР) – Роль тартуских химиков в сближении химической мысли в России и Западной Европе в XIX столетии.	159
Mel Gorman (USA) – Contributions of W.B. O'Shaughnessy to chemistry in India.	162
К.А.Лимэнеску, И.Иванов (Румыния) – Деятельность Эмануила Бакалоглу в области химии.	168
Teruko Muroga, Taitiro Fujinaga, Mitsukuni Yoshida (Japan) – A study of Iranian art and technology through chemical analyses.	169
А.Х.Арутюнян (СССР). Фармацевтические знания в средневековой Армении.	183
Р.Я.Алиев, Г.Д.Амиркулиев (СССР) – К истории развития химических знаний в странах Востока в средние века.	187
Włodzimierz Hubicki (Poland) – Alchemy and chemistry in the XIVth and XIVth centuries in Poland.	189
Allen G. Debus (USA) – Motion in the chemical texts of the Renaissance.	196
C.Ch. Macaroviici (Roumanie) – L'ecole de chimie de Cluj et ses contribution au development de la chimie.	204
E.H. Lochmann (BRD) – Zur Frage der therapeutischen Verwendung von Pflanzen durch Tierärzte Ende des 18. Jahrhunderts.	211
Я.П.Страдынь (СССР) – Химико-фармацевтические традиции Прибалтики	215
Willem Ahlers (France) – P.J. Macquer (1718–1784), pionier de la recherche fondamentale dans le domaine de l'industrie chimique.	219
Hans Kangro (BRD) – Ein allgemeines Prinzip, mit dessen Hilfe im 17. Jahrhundert chemische Reaktionen ohne quantitative Analyse gedeutet worden sind.	225
И.Р.Селимханов (СССР) – О дифференциации древней истории человечества на основе химического исследования металлов.	231
Дж. И.Зульфугарлы (СССР) – Из истории изучения микроэлементов нефти.	234
<b>Ю.С.Мусабеков</b> А.М.Максименко (СССР) – Нефтепереработка и развитие синтеза каучука в СССР.	237
М.Ф.Нагиев, В.И.Шильников (СССР) – Из истории возникновения рециркуляционных процессов в химии и развития их теоретических основ.	240
R.V.V. Nicholls (Canada) – Production of potash in Canada from the 17th to the 19th century.	243
Н.М.Жаворонков, И.К.Малина (СССР) – Научные и технические проблемы фиксации молекулярного азота.	248
Ю.И.Соловьев, А.Н.Шамин (СССР) – Исследования по истории химии в СССР.	251

1 р. 01 к.



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»**